

Corrigé exercice 22

LE ZIRCONIUM EN SOLUTION AQUEUSE

Données

On dispose des données suivantes :

$$E^\circ = -1,44 \text{ V pour le couple } \text{Zr}^{4+} / \text{Zr}$$

$$\log K_1 = 55,1 \text{ pour : } \text{Zr}^{4+} + 4\text{HO}^- = \text{ZrO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\log K_2 = -4,8 \text{ pour : } \text{ZrO}_{2(s)} + \text{HO}^- = \text{HZrO}_3^-$$

La concentration de tracé choisie est : $C_{tra} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pré-diagramme

On constate que les 3 espèces autres que Zr contiennent le zirconium au n.o. +IV. D'après les équations fournies, Zr^{4+} est un accepteur de HO^- dans le couple $\text{Zr}^{4+} / \text{ZrO}_{2(s)}$ et $\text{ZrO}_{2(s)}$ est un accepteur de HO^- dans le couple $\text{ZrO}_{2(s)} / \text{HZrO}_3^-$. On en déduit que Zr^{4+} est stable aux bas pH (milieu pauvre en HO^-), que HZrO_3^- est stable aux pH élevés (milieu riche en HO^-), et que le domaine d'existence de $\text{ZrO}_{2(s)}$ se trouve entre les deux (oxyde amphotère). On organise donc les espèces selon le tableau :

n.o.	↑				pH
+IV	Zr ⁴⁺	/	ZrO _{2(s)}	/	HZrO ₃ ⁻
0	Zr				

Frontières verticales pour les espèces de Zr^{IV}

Couple $\text{Zr}^{4+} / \text{ZrO}_{2(s)}$:

En présence de $\text{ZrO}_{2(s)}$, on peut appliquer :

$$K_1 = \frac{(c^\circ)^5}{[\text{Zr}^{4+}][\text{HO}^-]^4} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}^{4+}]K_e^4(c^\circ)^3}$$

À la frontière **d'existence de $\text{ZrO}_{2(s)}$** , $[\text{Zr}^{4+}]_{fr} = C_{tra}$, donc :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]_{fr}^4}{C_{tra}K_e^4(c^\circ)^3} \Rightarrow [\text{H}^+]_{fr} = c^\circ K_e \left(\frac{K_1 C_{tra}}{c^\circ} \right)^{\frac{1}{4}} \Rightarrow \text{pH}_{fr} = \text{p}K_e - \frac{1}{4} \log K_1 - \frac{1}{4} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 1,7$$

Couple $\text{ZrO}_{2(s)} / \text{HZrO}_3^-$:

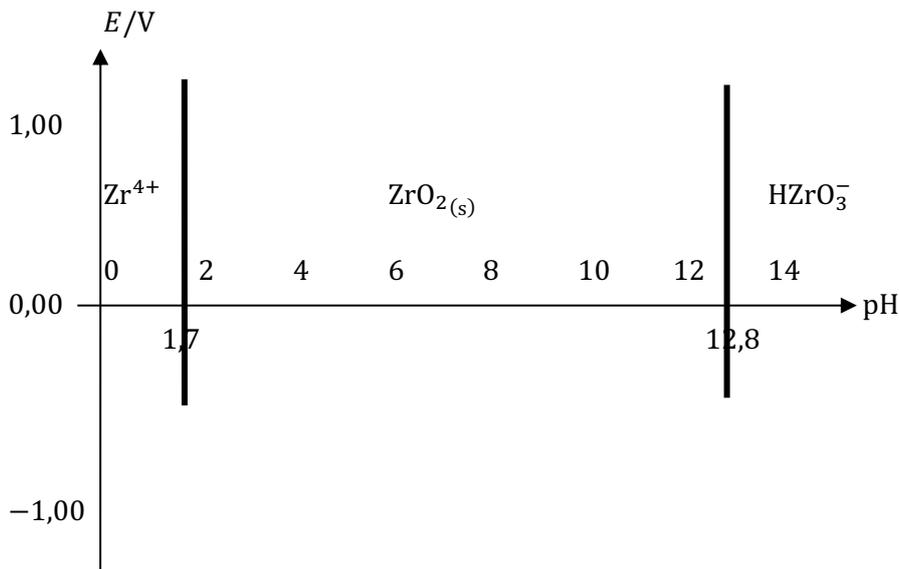
En présence de $\text{ZrO}_{2(s)}$, on peut appliquer :

$$K_2 = \frac{[\text{HZrO}_3^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{[\text{HZrO}_3^-][\text{H}^+]}{K_e(c^\circ)^2}$$

À la frontière **d'existence de $\text{ZrO}_{2(s)}$** , $[\text{HZrO}_3^-]_{fr} = C_{tra}$, donc :

$$K_2 = \frac{C_{tra}[\text{H}^+]_{fr}}{K_e(c^\circ)^2} \Rightarrow [\text{H}^+]_{fr} = \frac{K_e K_2}{C_{tra}} (c^\circ)^2 \Rightarrow \text{pH}_{fr} = \text{p}K_e - \log K_2 + \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} = 12,8$$

Les deux frontières précédentes concernent les potentiels élevés, puisque le zirconium métallique (de n.o. 0) occupera le bas du diagramme. On peut donc déjà les placer ainsi :



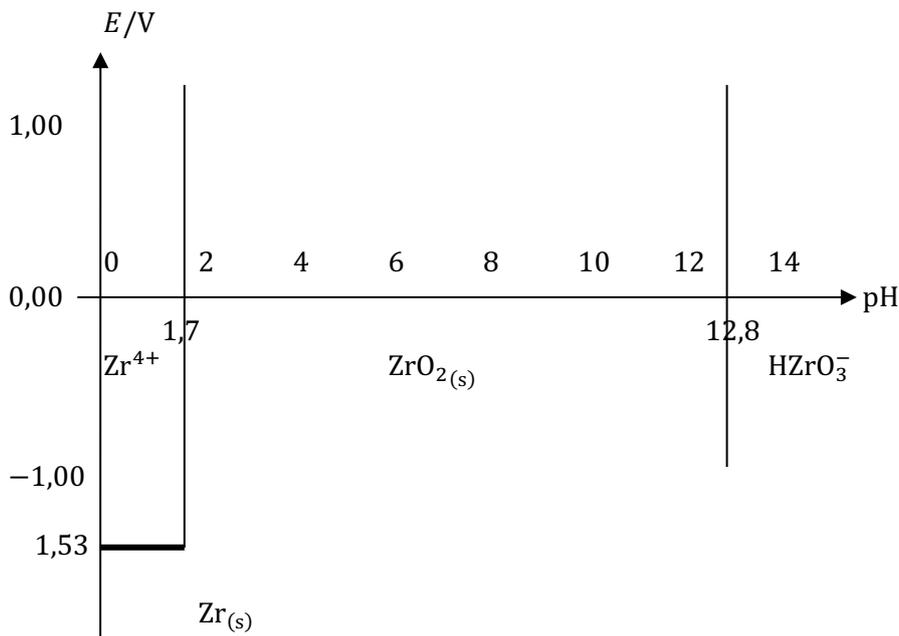
Frontière horizontale $Zr^{4+}/Zr_{(s)}$

En présence de $Zr_{(s)}$, la formule de Nernst donne :

$$E = E^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{4} \log \frac{[Zr^{4+}]}{c^{\circ}}$$

À la frontière d'existence du zirconium, $[Zr^{4+}]_{fr} = C_{tra}$ donc :

$$E_{fr} = E^{\circ} + \frac{e^{\circ}}{4} \log \frac{C_{tra}}{c^{\circ}} = -1,53 \text{ V}$$



Fin du diagramme

Il reste à établir les frontières entre $ZrO_{2(s)}$ et $Zr_{(s)}$ et entre $HZrO_3^{-}$ et $Zr_{(s)}$. Il suffit de déterminer pour cela les pentes et de connecter progressivement aux intersections...

Couple $ZrO_{2(s)}/Zr_{(s)}$:

La formule de Nernst, applicable en présence des deux solides à $ZrO_{2(s)} + 4e^{-} + 4H^{+} = Zr_{(s)} + 2H_2O$, donne directement la frontière :

$$E_{fr} = E^{\circ'} + \frac{e^{\circ}}{4} \log \left(\frac{[H^{+}]}{c^{\circ}} \right)^4 = E^{\circ'} - e^{\circ} pH$$

Couple $\text{HZrO}_3^-/\text{Zr}_{(s)}$:

La formule de Nernst, applicable à $\text{HZrO}_3^- + 4e^- + 5\text{H}^+ = \text{Zr}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$ en présence de Zr donne :

$$E = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{[\text{HZrO}_3^-][\text{H}^+]^5}{(c^\circ)^6}$$

À la frontière d'existence de Zr, $[\text{HZrO}_3^-] = C_{tra}$ donc :

$$E_{fr} = E^{\circ'} + \frac{e^\circ}{4} \log \frac{C_{tra}}{c^\circ} - \frac{5}{4} e^\circ \text{pH}$$

La pente est un peu plus élevée, en valeur absolue, que la précédente.

On peut maintenant tracer le diagramme complet :

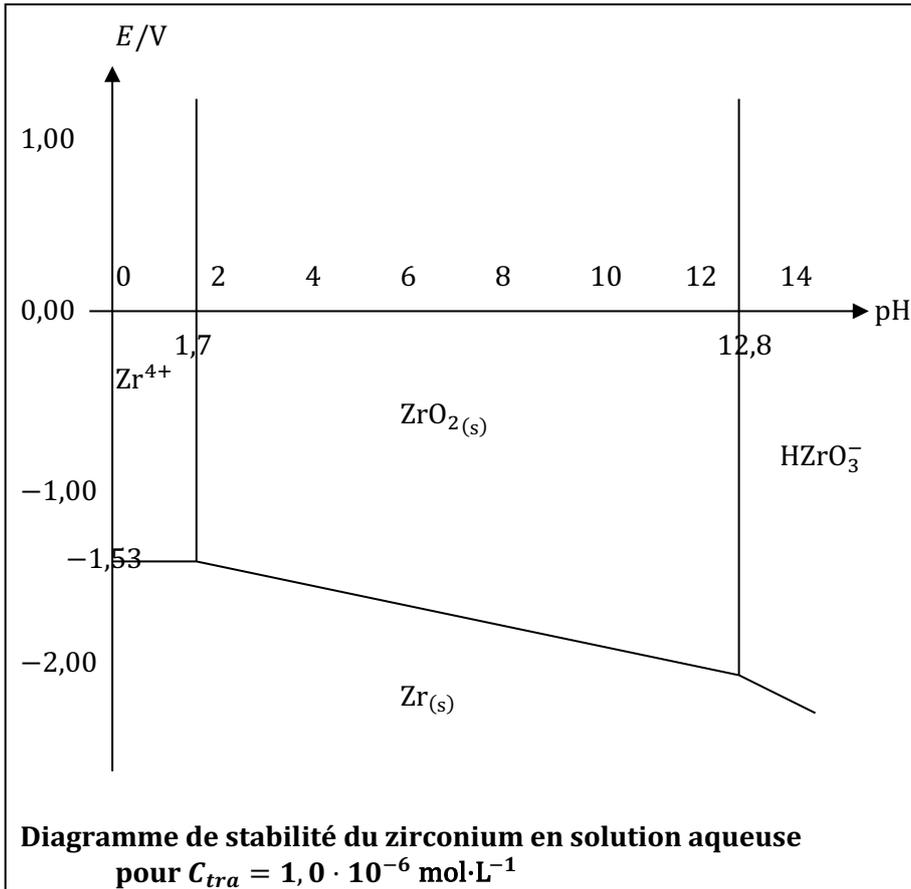


Diagramme de l'eau

Pour discuter de la stabilité du zirconium vis-à-vis du solvant eau, on trace le diagramme potentiel-pH de l'eau et on le superpose à celui du zirconium.

Couple $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$, de demi-équation $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$:

$$E = (1,23 \text{ V}) + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ}} \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)^2 \right)$$

Lorsque des bulles de $\text{O}_{2(g)}$ pur apparaissent dans la solution sous pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$, on trouve la frontière d'oxydation de l'eau :

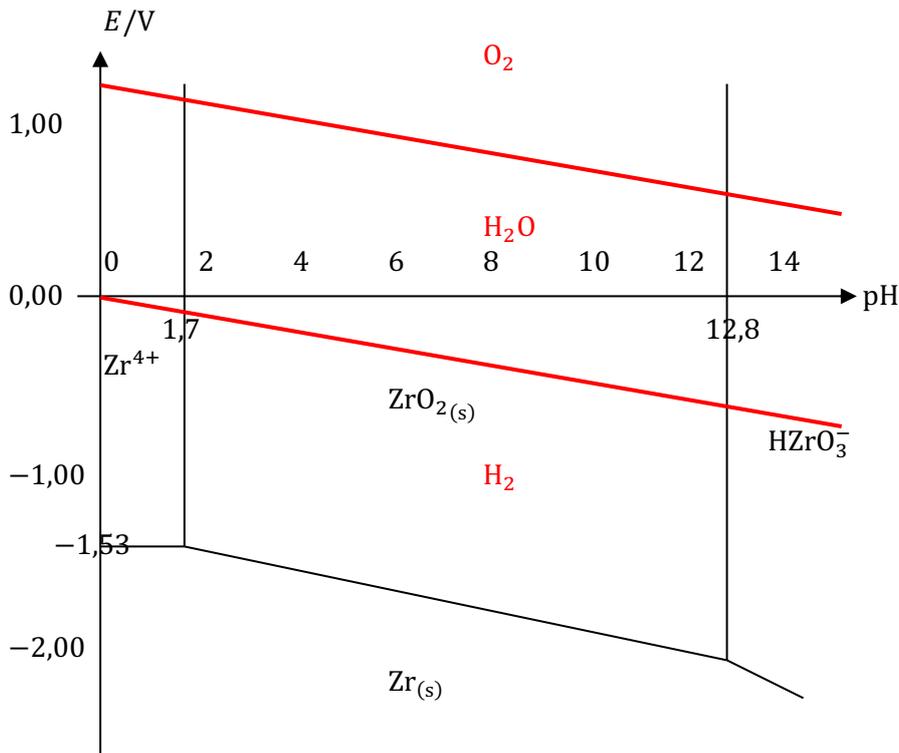
$$E_{fr} = (1,23 \text{ V}) - e^\circ \text{pH}$$

Couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}$, de demi-équation $\text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)}$:

$$E = (0,00 \text{ V}) + e^\circ \log \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}}}$$

Lorsque des bulles de $\text{H}_{2(\text{g})}$ pur apparaissent dans la solution sous pression $p^\circ = 1 \text{ bar}$, on trouve la frontière de réduction de l'eau :

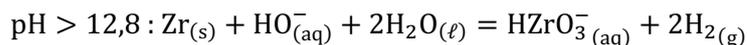
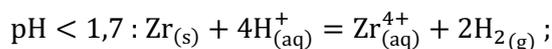
$$E_{fr} = (0,00 \text{ V}) - e^\circ \text{pH}$$



On constate que toutes les espèces de n.o. +IV du zirconium sont stables dans l'eau, avec laquelle elles ont un domaine commun.

Par contre, **le zirconium métallique est dans un domaine disjoint de l'eau quel que soit le pH**. En théorie, il ne devrait donc pas exister au contact de l'eau. Il devrait être oxydé en Zr^{4+} pour $\text{pH} < 1,7$, en $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$ pour $1,7 < \text{pH} < 12,8$ et en HZrO_3^- pour $\text{pH} > 12,8$, tandis que l'eau serait réduite en $\text{H}_{2(\text{g})}$.

Les réactions attendues seraient alors :



En réalité, ces réactions sont bloquées **cinétiquement**, ce qui fait du zirconium un métal extrêmement résistant à la corrosion. Ceci n'est pas prévisible avec le diagramme potentiel-pH, qui ne donne pas de renseignement cinétique (on peut toutefois se douter, lorsque le produit d'oxydation est un solide, comme ici ZrO_2 , qu'il constitue une couche en surface du métal qui le protège de l'oxydation ultérieure ; on dit que le métal est passivé).