

# Corrigé exercice 24

## 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,  $\text{Zr}^{4+}$  est un accepteur de  $\text{HO}^-$  dans le couple  $\text{Zr}^{4+}/\text{ZrO}_{2(s)}$  et  $\text{ZrO}_{2(s)}$  est un accepteur de  $\text{HO}^-$  dans le couple  $\text{ZrO}_{2(s)}/\text{HZrO}_3^-$ . On en déduit que  $\text{Zr}^{4+}$  est stable aux bas pH (milieu pauvre en  $\text{HO}^-$ ), que  $\text{HZrO}_3^-$  est stable aux pH élevés (milieu riche en  $\text{HO}^-$ ), 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 <sup>4+</sup>	/	ZrO <sub>2(s)</sub>	/	HZrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
0	Zr					

### Frontières verticales pour les espèces de Zr<sup>IV</sup>

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

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

$$K_1 = \frac{1}{[\text{Zr}^{4+}][\text{HO}^-]^4} = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Zr}^{4+}]K_e^4}$$

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

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]_{fr}^4}{C_{tra}K_e^4} \Rightarrow [\text{H}^+]_{fr} = K_e(K_1C_{tra})^{\frac{1}{4}} \Rightarrow \text{pH}_{fr} = \text{p}K_e - \frac{1}{4}\log K_1 - \frac{1}{4}\log C_{tra} = 1,7$$

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

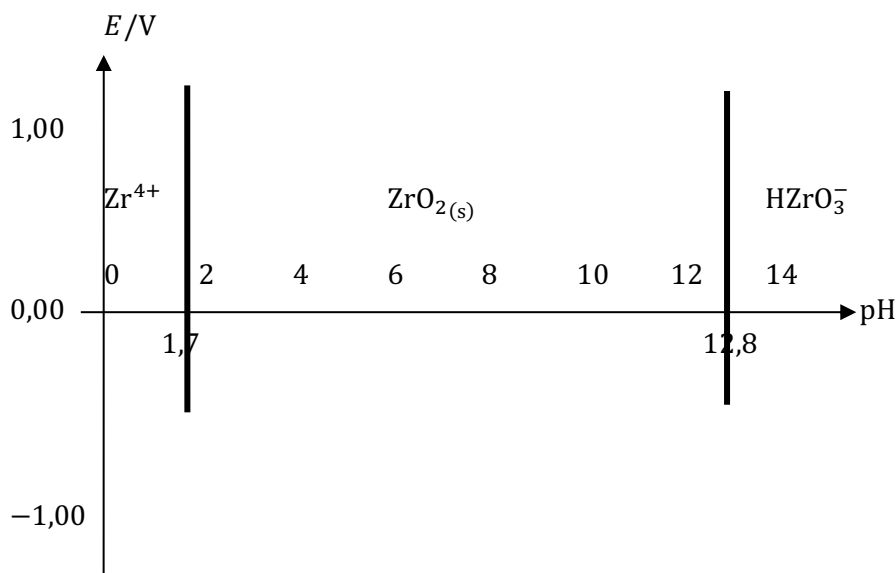
En présence de  $\text{ZrO}_{2(s)}$ , on peut appliquer :

$$K_2 = \frac{[\text{HZrO}_3^-]}{[\text{HO}^-]} = \frac{[\text{HZrO}_3^-][\text{H}^+]}{K_e}$$

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

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

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 :



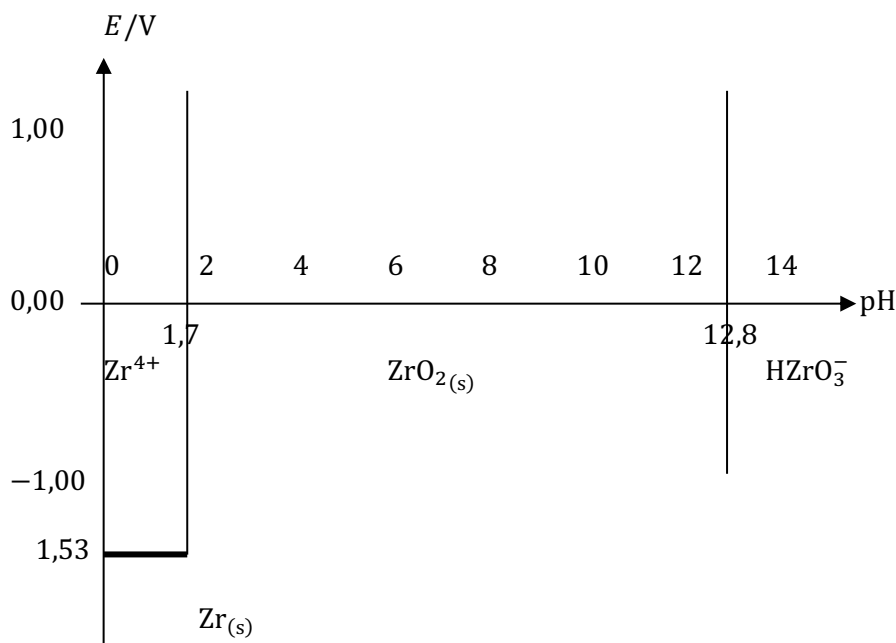
**Frontière horizontale  $Zr^{4+}/Zr_{(s)}$**

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

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

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

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



**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 :

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

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 :

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

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

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

La pente est un peu plus élevée, en valeur absolue, que la précédente.  
On peut maintenant tracer le diagramme complet :

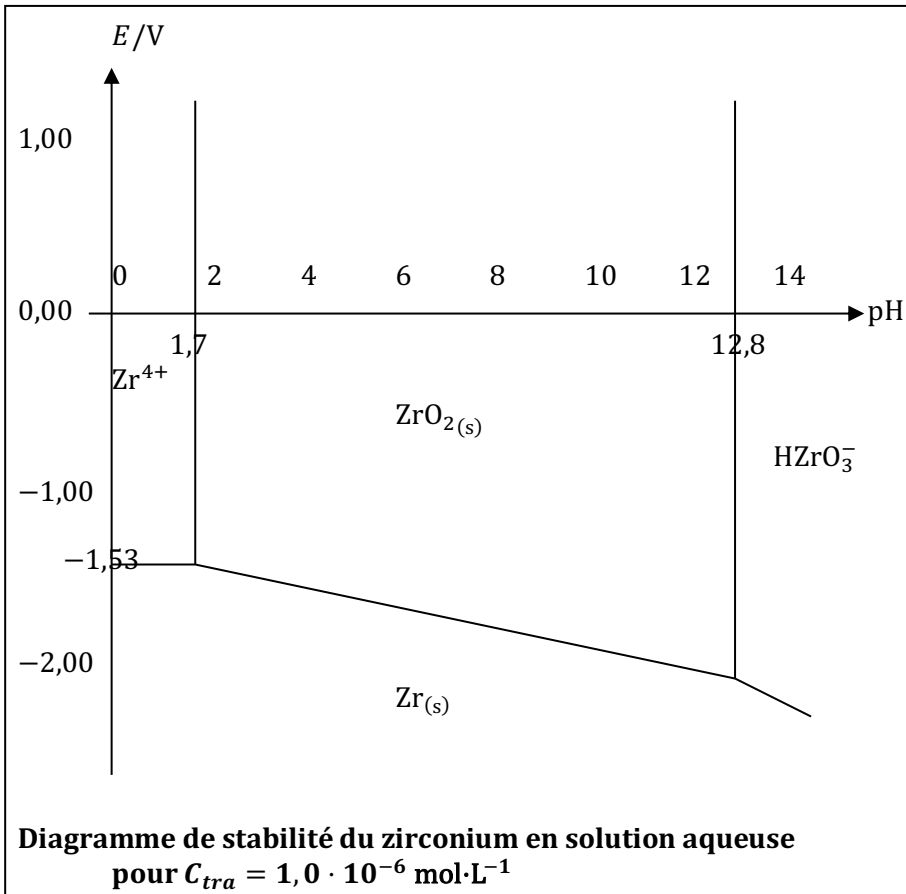


Diagramme de l'eau

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  $\frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$  :

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

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 :

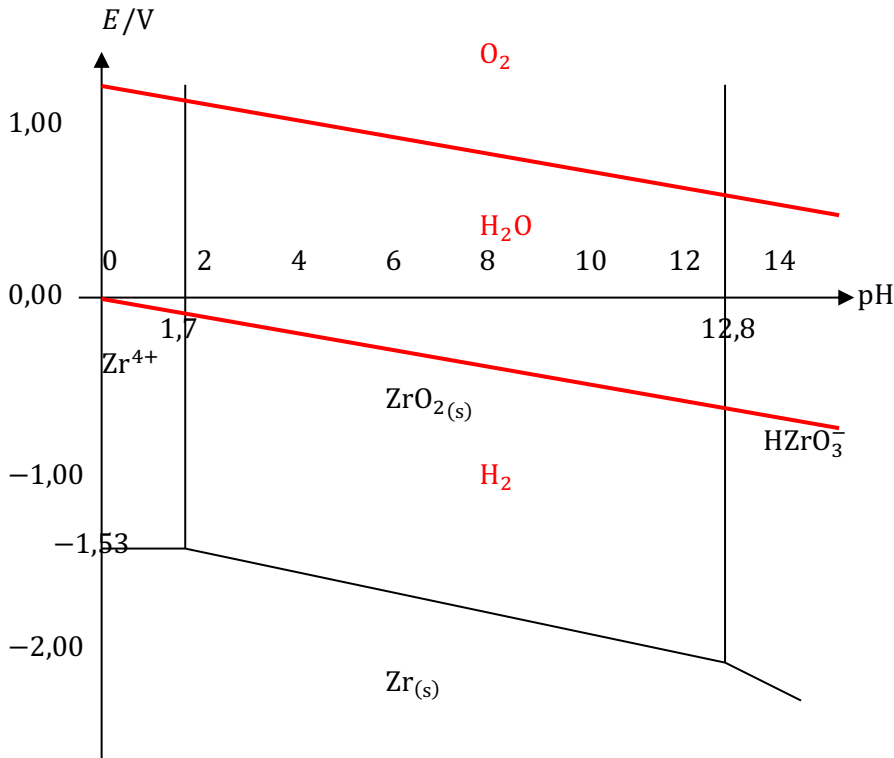
$$E_{fr} = (1,23 \text{ V}) - e^{\circ} \text{pH}$$

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

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

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  $\text{Zr}^{4+}$  pour  $\text{pH} < 1,7$ , en  $\text{ZrO}_{2(\text{s})}$  pour  $1,7 < \text{pH} < 12,8$  et en  $\text{HZrO}_3^-$  pour  $\text{pH} > 12,8$ .

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  $\text{ZrO}_2$ , qu'il constitue une couche en surface du métal qui le protège de l'oxydation ultérieure ; on dit que le métal est passivé).