

Diagrammes Ellingham - EpH et (-E)

Extraits du CAPES 2012.

A-2- le dioxygène et la vie marine.

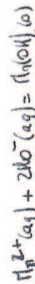
A-2-1 Diagramme potentiel-pH du manganèse.

A-2-1-1	NO ₃ (aq)	Espèces
	+ III-	III ⁺ , Mn(OH) ₃
	+ II-	II ²⁺ , Mn(OH) ₂

A-2-1-2

⊕ + E est élevé (à pH fixé), plus le NO₃(aq) est élevé.

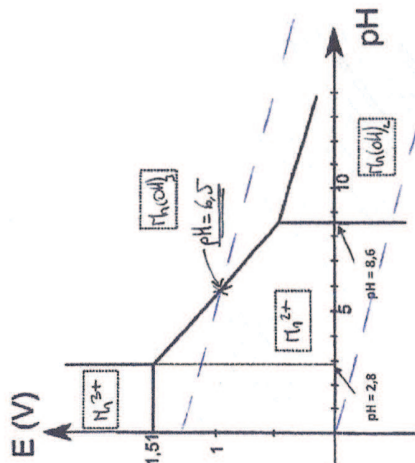
⊕ Complex Mn(OH)₂ / II²⁺.



↓
base du couple

Acide (réagit avec H₂O)

↑ facteur vertical sur les domaines de stabilité de 2 espèces avec le même NO₃.



A-2-1-3 Mn(OH)₂(s) apparaît si $[Mn^{3+}][MnO_2^2-] = [Mn^{2+}]^2 \left(\frac{K_2}{h}\right)^3 \gg K_2(Mn(OH)_2)$.

A la frontière entre Mn(OH)₃ et II²⁺, $[Mn^{3+}] = C_0$.

\Rightarrow pH appariation = $pK_2 + \frac{1}{3}(pC_0 - pK_2(Mn(OH)_2)) = 2,8$.

A-2-1-4 ⊕ Graph Mn(OH)₃ / II²⁺ annoté à : $Mn(OH)_3(s) + 3H^+(aq) + e^- = II^{2+}(aq) + 3H_2O(l)$

② Potentiel à électrode :

$E = E^0(Mn(OH)_3 / II^{2+}) + 0,06 \log \frac{[H^+]^3}{[II^{2+}]}$

(à $E = 2,0$ V car le point de coordonnées ($E = 1,51$ V, $pH = 2,8$) appartient à ce segment).

A-2-1-5 ① $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- = 2H_2O(l)$

$H^+(aq) + H_2(g) : 2H^+ + 2e^- = H_2$

⊕ (α) : $E = E^0(O_2 / H_2O) + \frac{0,06}{4} \log \frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{P_{O_2}^{(0)} V^4}$ $\Rightarrow E_\alpha = 1,23 - 0,06 pH$

⊕ (β) : $E = E^0(H^+ / H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2 P_{H_2}}{P_{H_2}^{(0)}} \right)$ $\Rightarrow E_\beta = -0,06 pH$

④ Voir diagramme (page précédente).

⑤ II²⁺ : instable dans l'eau quel que soit le pH.

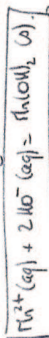
Mn(OH)₃ : stable dans l'eau au-delà de $pH = 6,5$.

II²⁺ : stable dans l'eau pour tout pH.

Mn(OH)₂ : existe de façon stable de l'eau si $pH > 8,6$ (ici eau déaérée).

A-2-2 Dosage du dioxygène

A-2-2-1 le précipité blanc de Mn(OH)₂ selon la réaction d'équation :



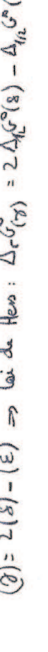
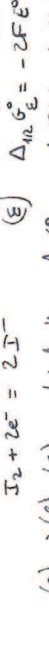
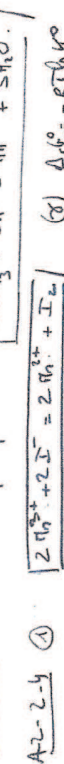
A-2-2-2 Mn(OH)₂ n'a pas de partie commune avec le domaine de stabilité de O₂ \Rightarrow Mn(OH)₂ instable en présence de O₂

② O₂ peut le réduire en Mn(OH)₂ selon la réaction :



③ la réaction apparemment à 2 phases distinctes \Rightarrow lent.

A-2-2-3 l'évolution du précipité :



B-1-3 ① Population = 8 atomes d'étain (maillage).
 ② $a_x = \frac{8 \cdot 115.0}{4 \cdot a_x^3} \Rightarrow a_x = 650 \text{ pm}$

$a_x = \left(\frac{8 \times 115.7 \cdot 10^{-3}}{6.01 \cdot 10^{23} \times 5.75 \cdot 10^3} \right)^{1/3}$

③ Deux atomes en contact sur le quart de la grande diagonale du cube:
 $\frac{a_x \sqrt{3}}{4} = 2 \cdot r_{Sn} \Rightarrow r_{Sn} = \frac{a_x \sqrt{3}}{8} = 141 \text{ pm}$

B-1-4 Volume occupé par les 8 atomes: $8 \times \frac{4}{3} \pi (r_{Sn})^3$
 Volume de la maille: a_x^3
 Compacité = 0,74
 (34% de l'espace disponible n'est occupé)

B-2. Le minéral

B-2-1 Partiel solide accompagnant le minéral dans les minerais sans valeur marchande

B-2-2 $NO(Sn) = +IV$ dans SnO_2

B-2-3 Forme d'étain = 0,75
 Forme concentrée

Nombre de moles d'étain = $\frac{m_{Sn}}{M_{Sn}} = \frac{0,75 \times m_{concentrée}}{M_{Sn}}$

Pr 1 mole d'étain, il y a 2 moles de O (oxygène).
 Mbe de moles de $SnO_2 =$ Mbe de moles de Sn.

\Rightarrow Forme de concentration = $\frac{0,75 \times m_{concentrée}}{M_{Sn}} \times (M_{Sn} + 2 \cdot 16)$

\Rightarrow % de concentration = $\frac{m_{concentrée}}{m_{concentrée}} = 0,75 \times \left(1 + 2 \frac{16}{115} \right) = 95\%$

B-3. Le système du carbone et de ses oxydes.

B-3-1 (1) $2 C(s) + O_2(g) = 2 CO(g)$

(2) $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$

(3) $2 CO(g) + O_2(g) = 2 CO_2(g)$

B-3-2

$\Delta H^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$	(1)	(2)	(3)
$\Delta_r S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	-221,0	-253,5	-566,0
	179,8	2,10	-174,6

$\Rightarrow \frac{E^\circ(1/2 O_2/O_2) - E^\circ(Zn/Zn^{2+})}{0,03} = 10$ (ou 10^{10} ramené à 1e échange)

A-2-2-5 ① Titre de I_2 par $S_2O_3^{2-}$: $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$

A l'équivalence, le couleur brune du diiode disparaît (mais, on lit le blanc du bicarbonate ou de l'empois d'amidon pour rendre le changement de couleur plus visible).

② A l'équivalence du litrage, $n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$ → quantité molaire équivalente.

or $n_{I_2} = \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2}$ (d'après (1)) et $n_{I_2} = n_{NO_2} = 4 \text{ moles}$

Au final, $\frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = 2 \text{ moles} \Rightarrow n_{NO_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{4} \Rightarrow [NO_2] = \frac{C_1 \cdot V_1}{4 V_0}$

③ AM: $[NO_2] = 227 \mu mol \cdot l^{-1}$

A-2-2-6 ① La solubilité de O_2 diminue avec la température. Les poissons meurent dans une eau trop chaude par manque de O_2 dissous.

② $T_{eau} = 22,7 = 1,03 \cdot T_A > 1$ ⇒ une autre source de O_2 dans l'eau.

③ Photosynthèse par algues.

PARTE B: Ressources minérales au fond de mer.

B-1: Structure de l'étain.

B-1-1-1 classement des éléments par analogie (familles d'éléments) à partir d'un classement par nombre molaire atomique (à partir de quelques inversions): Mendeleïev.

B-1-1-2 Configuration électronique: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5 4p^6 5s^2 4d^5 5p^2$
 [Kr]. 14ème colonne

A la seconde période, 14ème colonne: $1s^2 2s^2 2p^2$: Carbone

B-1-2 ① Les atomes d'étain occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées, ainsi que la moitié des sites tétraédriques.

② Il se produit une transition de phase: $Sn(\beta) \rightarrow Sn(\alpha)$.
 Les propriétés mécaniques évoluent en raison du changement de structure cristallographique.

B-3-3-1 $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$.

2) Fonction affine de T si $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendantes de T
 c'est approximation d'Ellingham
 ($\Delta_r G^\circ = 0$ ou un domaine de température où aucun composé n'a charge d'électrons)

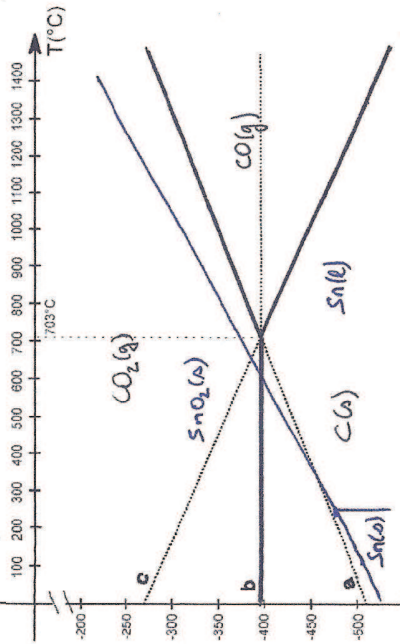
B-3-4 En première approximation, le signe de $\Delta_r S^\circ$ peut être trouvé en regardant l'évolution du nombre de molécules de gaz au cours de chaque réaction de formation d'oxyde.

- (1) $\sum \nu_i \nu_{g,i} = +1 \Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0 \Rightarrow$ pente négative. (C)
- (2) $\sum \nu_i \nu_{g,i} = 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ \approx 0 \Rightarrow$ droite quasi-horizontale (b)
- (3) $\sum \nu_i \nu_{g,i} = -1 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow$ pente positive. (a)

B-3-5 En regardant le domaine de stabilité de l'oxydant au-dessus du diagramme, et celui du réducteur au-dessous, on met en évidence que CO a deux domaines de stabilité disjointes avant 703°C \Rightarrow il se dissocie pour $\theta < 703^\circ\text{C}$.



B-3-6 On considère deux oxydants le couple $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}(\text{g})$ avant 703°C.



B-4 - Réduction de la cassitérite.

- B-4-1 (4) $\text{Sn}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SnO}_2(\text{s})$
- (5) $\text{Sn}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SnO}_2(\text{s})$
- (6) : fusion du stanné : $\text{Sn}(\text{s}) = \text{Sn}(\text{l})$

on suppose que SnO_2 ne fond pas sur le intervalle [298K; 1600K].

(6) = (4) - (5) $\Rightarrow \Delta_r H^\circ(\text{Sn}) = \Delta_r H^\circ_f - \Delta_r H^\circ_f = -5807 + 58778$.

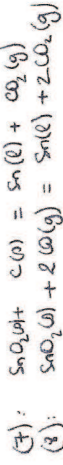
$\Delta_r H^\circ(\text{Sn}, 505\text{K}) = 710 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (signe positif car fusion et endothermique)

B-4-2 1) Voir page précédente.

2) On cherche T_f : la point appartenant aux droites (5) et (2)

$\Delta_r G^\circ(T_f) = \Delta_r G^\circ(T_f) \Leftrightarrow -58778 + 0.2183T_f = -3393T_f - 3.60 \cdot 10^{-3} \cdot T_f$
 $\Rightarrow T_f = 332 \text{ K. (609}^\circ\text{C)}$

3) En dessous de 609°C, ni C, ni CO ne peut réduire SnO_2 .
 Entre 609°C et 703°C, seul C peut réduire SnO_2 (équation (7))
 Au-dessus de 703°C, C et CO peuvent réduire SnO_2 : (8) et (9).



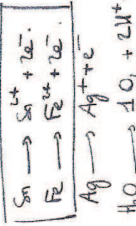
4) T_f est la température d'inversion de l'équilibre (7).

Si $T < T_f$: réaction (7) favorable en sens inverse ($\nu_{\text{O}_2} < 1$)
 Si $T > T_f$: réaction (7) favorable en sens direct ($\nu_{\text{O}_2} > 1$)

B-4-3 En se plaçant à 1300°C, les 2 réactions sont favorables. la cassitérite est favorisée. le produit est obtenu à l'état liquide. (étain).

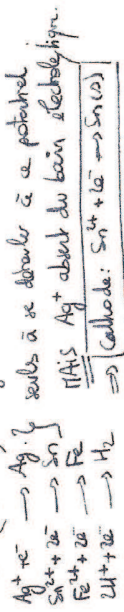
B-5 Raffinage électrolytique.

B-5-1 1) 4 réactions envisageables à l'anode :



seuls les 2 premiers peuvent être réalisés à ce potentiel.

2) 4 réactions (réductions) envisageables à la cathode :



B.5.2 ① Fe oxydés en Fe^{2+} (non réduits par le sulfate) \Rightarrow for dans le bain sous forme Fe^{2+}

② Ag non oxydés \Rightarrow Ag : récupéré sous forme solide au fond du bain

B.5.3 l'anode (majoritairement l'étain) est consommée au cours de l'électrolyse ($Sn \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$). Également utilisé pour le zinc.

B.5.4 A pH=0, le potentiel d'électrode du couple H^+/H_2 vaut 0,00 V ($E = -0,06 pH$: voir partie A). Ici, le couple de réduction de H^+ démarre vers -0,9 V. $\Rightarrow \int_{-0,9V}^{0} (H^+/H_2, Sn) = -0,9 V$

B.5.5 quantité d'électrons échangés pendant l'électrolyse \rightarrow la plaque a 2 faces.
 $n_{e, \text{tot}} = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = \frac{1,00 \times 2 \times 3 \times 15 \times 60}{96500} = 0,022 \text{ mol}$

\Rightarrow 88% seulement sont "utiles", c'est-à-dire servent à former $Sn(s)$ pur, soit 9,85 mol

or $2e^-$ sont nécessaires pour former 1 atome de Sn $\Rightarrow m_{Sn} = 584 g$ (masse d'étain pur formé).

B.5.6 On dit qu'un métal est passivé quand il se forme à sa surface une couche d'un solide isolant électrique qui empêche les processus électrochimiques à la surface du métal.