

Devoir maison 5 – 12 février 2013 :

Diagrammes : Ellingham, E-pH et Courbes i-E

1. Dioxygène et vie marine

L'oxygène moléculaire dissous est un paramètre important des milieux aquatiques car il gouverne la majorité des processus biologiques de ces écosystèmes. Le dioxygène dissous est mesuré de manière simple et rapide par la méthode proposée par Winkler en 1888, et adaptée au dosage de l'oxygène dans l'eau de mer par Carritt et Carpenter en 1966.

Ce dosage met en jeu plusieurs réactions faisant intervenir des espèces dissoutes et précipitées du manganèse. Une étude préalable des diagrammes potentiel-pH du manganèse, de l'eau et du dioxygène est faite pour comprendre la méthode de Winkler.

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

Le diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse est fourni dans l'**Annexe 1** (à rendre avec la copie). Il est tracé pour les espèces suivantes : Mn^{2+} , Mn^{3+} , $Mn(OH)_{2(s)}$ et $Mn(OH)_{3(s)}$. La concentration molaire totale en espèces dissoutes est $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et la frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations molaires de chaque espèce.

- A-2-1-1-** Donner le nombre d'oxydation du manganèse pour chacune des espèces chimiques prises en compte dans le diagramme.
- A-2-1-2-** En justifiant votre réponse, placer les espèces chimiques considérées dans le diagramme.
- A-2-1-3-** Calculer le pH d'apparition de $Mn(OH)_{3(s)}$, hydroxyde de manganèse (III). Vérifier la cohérence avec le diagramme.
- A-2-1-4-1-** Ecrire la demi-équation redox du couple $Mn(OH)_{3(s)}/Mn^{2+}$.
- A-2-1-4-2-** Exprimer le potentiel d'électrode de ce couple en fonction de son potentiel standard et des concentrations molaires $[Mn^{2+}]$ et $[H_3O^+]$. En déduire la pente de la frontière correspondant à ce couple.
- A-2-1-5-** Discuter de la stabilité des espèces du manganèse dans l'eau en fonction du pH. Pour le tracé du diagramme de l'eau, on prendra les pressions partielles des gaz égales à 1 bar.

A-2-2- Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

Protocole : On recueille précisément $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau de mer dans un flacon presque rempli à ras bord. On ajoute alors rapidement $0,5 \text{ mL}$ du réactif 1 (solution de chlorure de manganèse (II) de concentration molaire environ 3 mol.L^{-1}) et $0,5 \text{ mL}$ du réactif 2 (solution d'iodure de potassium de concentration molaire environ 3 mol.L^{-1} et d'hydroxyde de sodium de concentration molaire environ 8 mol.L^{-1}). On constate rapidement la formation d'un précipité blanc. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures. Un précipité brun est alors présent dans le flacon. Après ce délai, le flacon est rapidement débouché et l'échantillon est acidifié aux environs de $\text{pH} = 1,5$ par addition d'acide sulfurique de concentration molaire 10 mol.L^{-1} . On constate la disparition rapide du précipité et l'apparition d'une belle coloration jaune orangée.

Les réactifs 1 et 2 sont très concentrés, ce qui permet de s'assurer qu'ils sont en large excès.

La totalité de la solution est titrée par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+$, $S_2O_3^{2-}$) de concentration molaire $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- A-2-2-1-** Ecrire l'équation de la réaction de formation du précipité blanc.
- A-2-2-2-1-** Ce précipité blanc est-il stable en présence de dioxygène ? Justifier la réponse à l'aide du diagramme E-pH.
- A-2-2-2-2-** Ecrire l'équation de la réaction correspondant à la formation du précipité brun.
- A-2-2-2-3-** Justifier le fait que cette transformation soit lente.

- A-2-2-3-** Lors de l'ajout de l'acide sulfurique, le précipité brun disparaît. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution de ce précipité.
- A-2-2-4-1-** Donner l'équation de la réaction simultanée de formation du diiode ?
- A-2-2-4-2-** Calculer la constante d'équilibre thermodynamique de cette dernière réaction.
- A-2-2-5-** Aux 50 mL de solution prélevés il est nécessaire d'ajouter un volume V_{eq} de solution de thiosulfate de sodium pour observer l'équivalence.
- A-2-2-5-1-** Ecrire la réaction support du titrage. Comment repère-t-on l'équivalence ?
- A-2-2-5-2-** En justifiant soigneusement la démarche, établir l'expression de la concentration molaire en dioxygène dissous dans l'eau de mer en fonction du volume équivalent V_{eq} , du volume prélevé V_0 et de la concentration molaire C_1 en thiosulfate de sodium.
- A-2-2-5-3-** Le dosage de 50,0 mL d'un échantillon d'eau de mer prélevé en surface, de jour, dans le pacifique nord (latitude 40°N, eau de salinité 35 à 25°C lors du prélèvement) nécessite un volume équivalent de thiosulfate de sodium $V_{eq} = 9,1$ mL. Calculer la concentration molaire en dioxygène dissous dans cet échantillon.
- A-2-2-6-** La solubilité du dioxygène dans une eau de mer de salinité 35 vaut $207 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à 25 °C et $348 \mu\text{mol.L}^{-1}$ à 0°C.
- A-2-2-6-1-** Comment évolue la solubilité de dioxygène en fonction de la température ? Proposer une expérience simple mettant en évidence l'évolution de la solubilité du dioxygène en fonction de la température.
- A-2-2-6-2-** Les océanographes utilisent souvent le degré de saturation défini comme le rapport entre la concentration en dioxygène dissous (obtenue expérimentalement) et sa solubilité à la même température. Calculer ce degré de saturation pour l'eau de mer étudiée au A-2-2-5-3.
- A-2-2-6-3-** Quel(s) phénomène(s) biologique(s) peut(vent) expliquer une telle valeur de degré de saturation ?

2. Ressources minérales dans les fonds marins

Au fond des océans ont été identifiés plusieurs dépôts métalliques tels que les nodules polymétalliques (riches en manganèse, nickel, cuivre), les encroûtements cobaltifères, ou encore des dépôts alluvionnaires. L'exploitation de ces gisements dépend essentiellement de la profondeur à laquelle ils se trouvent. Les minéralisations de faible profondeur (< 250 m) font déjà l'objet d'exploitations, celles de grandes profondeurs (> 1000 m) commencent à attirer l'attention mais leur exploitation pose encore beaucoup de problèmes en particulier environnementaux.

Certains minéraux sont extraits des roches continentales par l'érosion et entraînés par les fleuves pour finir dans les océans sous forme de « placers » ; un placer désigne un gisement de minerai de valeur (diamant, pépite d'or, métaux rares,...) dans des sédiments alluviaux. Ils sont exploités pour l'**étain**. Ainsi 50% de la production d'étain de la Thaïlande et de l'Indonésie provient de ces placers exploités par des dragues offshore.

Un des procédés industriels de réduction du dioxyde d'étain est un procédé pyrométallurgique faisant intervenir le coke comme réducteur et un fondant.

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

- B-3-1-** Ecrire les équations des réactions de formation de l'oxydant à partir du réducteur et d'une mole de dioxygène pour des couples suivants :
- (1) $\text{CO}_{(g)}/\text{C}_{(s)}$ (2) $\text{CO}_{2(g)}/\text{C}_{(s)}$ (3) $\text{CO}_{2(g)}/\text{CO}_{(g)}$
- B-3-2-** Pour chacune de ces réactions, calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.
- B-3-3-1-** Donner la relation liant l'enthalpie libre standard de réaction, l'enthalpie standard de réaction, l'entropie standard de réaction et la température.
- B-3-3-2-** A quelle(s) condition(s) l'enthalpie libre standard de réaction est-elle une fonction affine de la température T ?
- B-3-4-** Attribuer à chaque droite du diagramme figurant à l'**Annexe 2** (à rendre avec la copie), la réaction correspondante.
- B-3-5-** Montrer, sans calcul, en étudiant les positions relatives des différents tracés qu'une des espèces n'a pas de domaine de prédominance dans un intervalle de température que l'on précisera.
- B-3-6-** Simplifier le diagramme d'Ellingham fourni en **Annexe 2**, en repassant en traits pleins les portions de droites ayant une réelle signification chimique et indiquer les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces.

B-4- Réduction de cassitérite

B-4-1- On donne les équations des deux portions de droites d'Ellingham du couple SnO_2/Sn (ramené à une mole de dioxygène) dans le domaine de température [298K-1600 K] :

$$\text{Entre 298 et 505 K : } \Delta_r G^{\circ}_4(T) = -580,7 + 204,2 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\text{Entre 505 et 1600 K : } \Delta_r G^{\circ}_5(T) = -587,8 + 218,3 \cdot 10^{-3} T \quad (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

B-4-1- En déduire la valeur de l'enthalpie standard de fusion de l'étain.

B-4-2-1- Tracer sur l'Annexe 2 les deux portions de droites d'Ellingham du couple SnO_2/Sn . Placer les domaines d'existence de Sn et de SnO_2 .

B-4-2-2- Calculer la température d'intersection T_i entre le diagramme d'Ellingham du couple SnO_2/Sn et celui des espèces carbonées.

B-4-2-3- Quelles sont les différentes réactions de réduction de SnO_2 pouvant intervenir dans le four ?

B-4-2-4- Que représente T_i pour une de ces réactions?

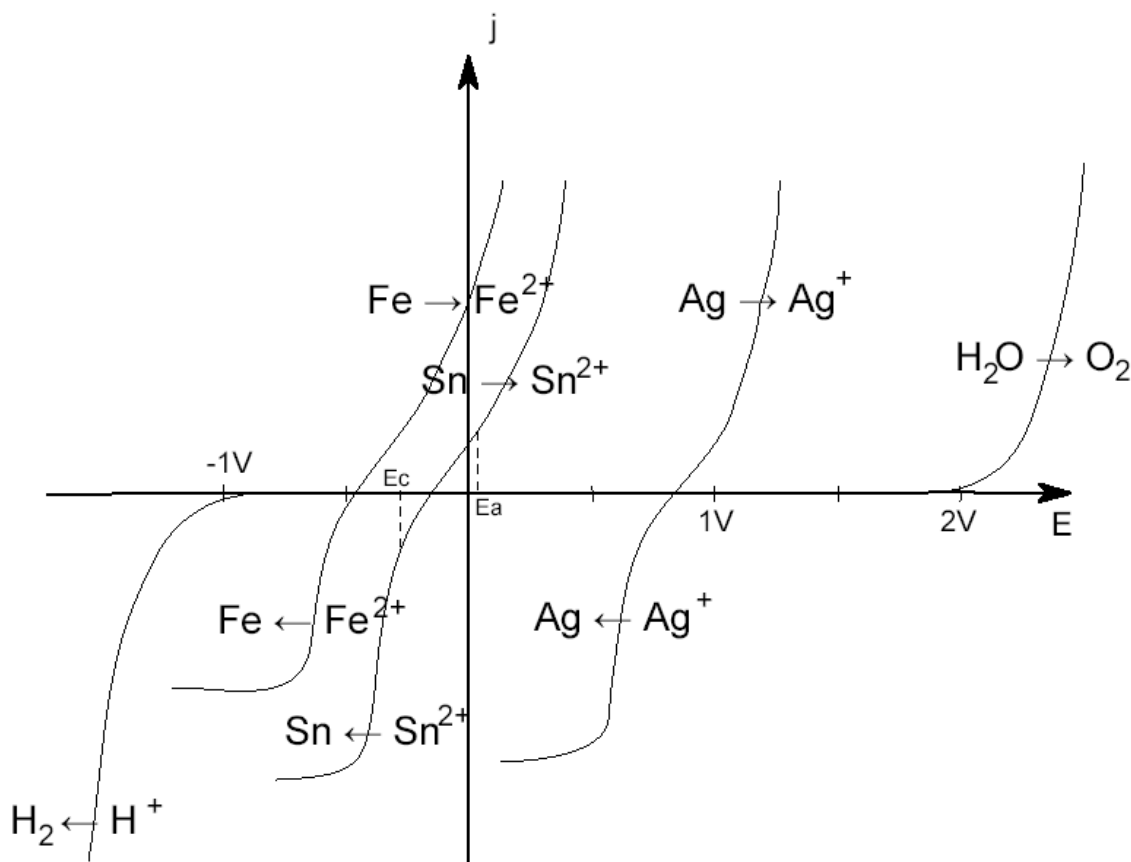
B-4-3- La réaction s'effectue dans des fours à une température voisine de 1300 °C. Justifier le choix de cette température.

B-5- Raffinage électrolytique

L'étain brut obtenu après pyroméallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent et le fer qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire aux exigences du marché.

Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à $\text{pH} = 0$ (mélange acide sulfurique – acide crésolphénolsulfonique) contenant du sulfate stanneux (Sn^{2+} , SO_4^{2-}). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de 0,3 V et la densité de courant de $100 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous, E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode.



Courbes intensité-potential (en ordonnée : densité de courant en A/cm^2 , en abscisse : potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène en V)

E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c potentiel auquel est portée la cathode.

- B-5-1-1-1-** Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à l'anode.
- B-5-1-1-2-** Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de l'anode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
- B-5-1-2-1-** Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageable(s) à la cathode.
- B-5-1-2-2-** Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de la cathode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
- B-5-2-1-** Sous quelle forme récupère-t-on le fer en fin d'électrolyse ?
- B-5-2-2-** Sous quelle forme récupère-t-on l'argent en fin d'électrolyse ?
- B-5-3-** Justifier le terme de procédé à anode soluble. Pour quel autre métal ce procédé est-il aussi utilisé ?
- B-5-4-** Evaluer la surtension cathodique du couple H^+/H_2 sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?
- B-5-5-** Le rendement en courant de l'opération de raffinage étant de 88 %, calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension 2 m sur 3 m, pendant une durée de 15 minutes.
- B-5-6-** Certaines impuretés présentes peuvent former, lors de l'électrolyse, une couche qui adhère à l'anode et la passive. Ceci entraîne l'accroissement de la tension appliquée à la cellule, il est alors nécessaire de brosser régulièrement celle-ci. Expliciter le terme de passivation.

Données numériques

Constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On prendra pour simplifier : $T(K) = t(^{\circ}C) + 273$

Températures de changement d'état sous 1 bar :

$$t_{\text{fusion}}(\text{Sn}) = 232^{\circ}\text{C}$$

$$t_{\text{ébullition}}(\text{Sn}) = 2260^{\circ}\text{C}$$

Numéros atomiques (Z) et masses molaires atomiques (M)

éléments	H	C	N	O	Cl	Ca	Sn	P
Z	1	6	7	8	17	20	50	15
M (g.mol⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	40,1	118,7	31,0

Données thermodynamiques à 298 K

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

- Produits de solubilité :

$$K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2, \text{blanc}) = 10^{-12,7}$$

$$K_s(\text{Mn}(\text{OH})_3, \text{brun}) = 10^{-35,6}$$

- Potentiels standard de quelques couples oxydoréducteurs :

Couples	$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	Ag^+ / Ag	$\text{I}_2(\text{aq}) / \text{I}^-$
E° (V)	1,51	1,23	0,80	0,62
Couples	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H^+ / H_2	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
E° (V)	0,08	0,00	- 0,14	- 0,44

On prendra à 298 K : $\frac{RT}{nF} \ln x = \frac{0,06}{n} \log x$

- Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard :

	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{s})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	- 393,5	- 110,5	0	0	- 413,8
S°_m en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	213	197,7	5,7	205,2	

Annexe 1

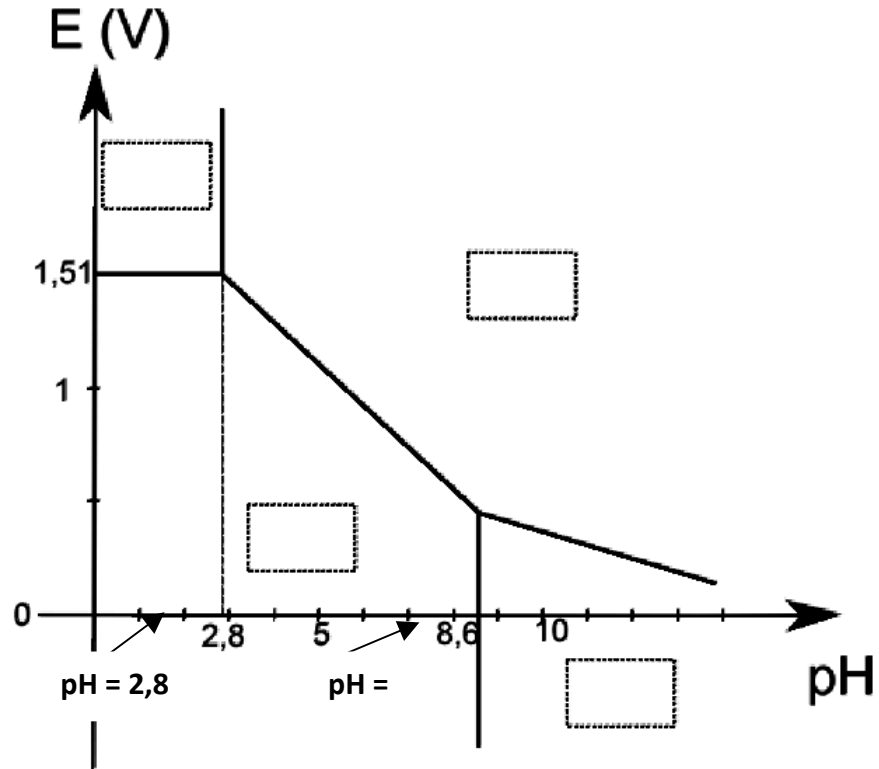


Diagramme potentiel- pH simplifié du Manganèse

Annexe 2

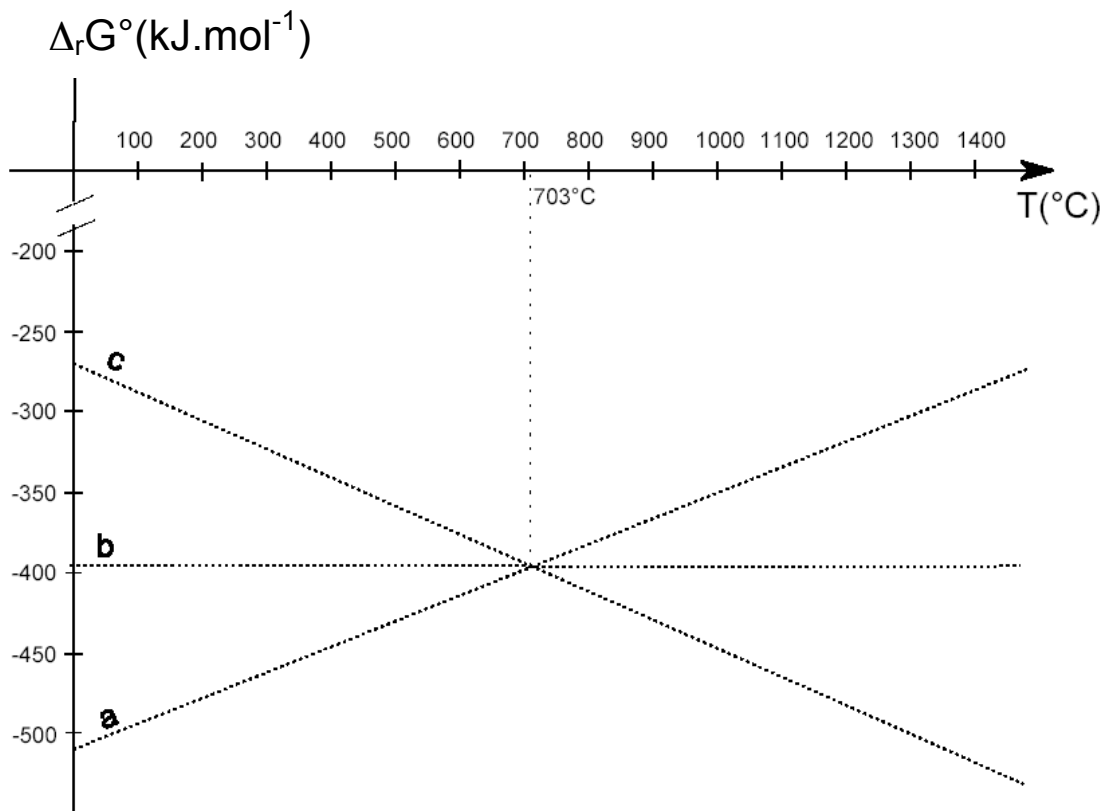


Diagramme d'Ellingham : les droites a, b et c correspondent aux couples du carbone et de ses oxydes.