Instructions

- *Cette épreuve comporte 12 pages.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser les pages vides en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES, NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Technologique

Dans cette épreuve on traite les chapitres suivants :

Cristallographie-atomistique-liaison chimique

Équilibre solide-liquide

Électrochimie-thermodynamique-cinétique

Notations et données numériques

- *Les gaz sont supposés parfaits.*
- *Les mélanges liquides sont supposés idéaux.*

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- *Constante des gaz parfaits :* $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500\ C.mol^{-1}$.
- *Constante d'Avogadro :* $N_A = 6{,}02\times10^{23}\ mol^{-1}$.
- *Pression standard :* $p^{\ominus} = 1\ bar$.

Données numériques :

- *Les masses molaires atomique (en* $g.mol^{-1}$*) de :* $Br = 79{,}9$; $Sn = 118{,}7$; $K = 39{,}1$.
- *Électronégativités (échelle de Pauling)* χ : $Br = 2{,}96$ *et* $Sn = 1{,}80$.
- *Numéro atomique de Br :* $(Z = 35)$.

À 298K,

- *Potentiels redox standard (à pH = 0) :*

Couples	Sn^{4+}/Sn^{2+}	Sn^{2+}/Sn	$Sn(OH)_4/Sn^{2+}$	$Sn(OH)_4/Sn(OH)_2$	$H^+/H_{2(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O$
$E^{\ominus}/V$	0,15	−0,14	−0,12	0,08	0	1,23

- *Produit ionique de l'eau* $Ke = 10^{-14}$.
- $\frac{R\times T}{F}\times Ln(x) = 0{,}06\times\log_{10}(x)$ *(en V)*.
- *Surtension cathodique sur l'étain :* $\eta_{c,0}(H^+/H_2) = -0{,}40\ V$.
- *Surtension cathodique sur platine :* $\eta_{c,0}(H^+/H_2) = -0{,}10\ V$.

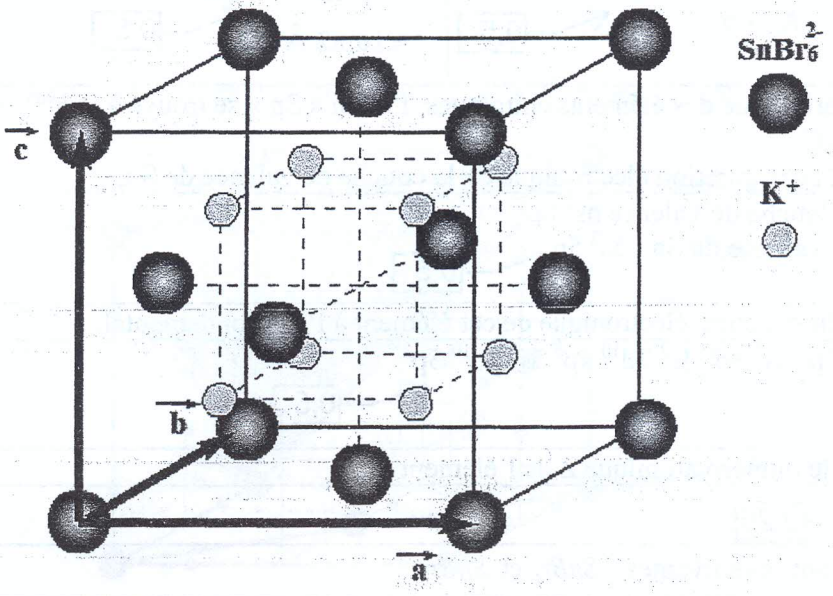
On suppose que le système Sn^{2+}/Sn *est rapide.*

L'étain ***Sn*** *est un élément chimique utilisé dans la fabrication du bronze et le revêtement des boites métalliques alimentaires.*

Cristallographie-atomistique-liaison chimique

Le bromostannate de potassium $K_u[SnBr_6]_v$ peut être décrit en première approximation comme un cristal ionique cubique de masse volumique $\rho = 3{,}55\ g.cm^{-3}$.

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



1) Donner une description de cette maille.

Les ions $SnBr_6^{2-}$ occupent **les sommets** et **les centres des faces** d'une maille **cubique**. 0,25 0,25 0,25

Les ions K^+ **tous les sites tétraédriques** 0,25

2) À quel type de réseau cristallin connu, appartient le bromostannate de potassium ?

Antifluorine 0,5

3) Déterminer la formule chimique du bromostannate de potassium et le nombre de groupements formulaires par maille.

De l'électroneutralité on tire la formule chimique : $K_2[SnBr_6]$ 0,5

Nombre de groupement formulaire :

$n_{ion}\left(SnBr_6^{2-}\right) = 8\times\frac{1}{8} + 6\times\frac{1}{2} = 4$ 0,25

$n_{ion}\left(K^+\right) = 8$

$n_{gf} = 4\ K_2[SnBr_6]$ 0,25

4) Donner l'expression puis calculer le paramètre « a » de la maille.

$\rho = \dfrac{n_{ion}\left(SnBr_6^{2-}\right)\times M_{SnBr_6} + n_{ion}\left(K^+\right)\times M_K}{N_A \times a^3}$ $a = \sqrt[3]{\dfrac{n_{ion}\left(SnBr_6^{2-}\right)\times M_{SnBr_6} + n_{ion}\left(K^+\right)\times M_K}{N_A \times \rho}}$ ← 0,5	**Application numérique :** $a = \sqrt[3]{\dfrac{4\times(118,7+6\times 79,9)+8\times 39.1}{6,02\times 10^{23}\times 3,55}}$ $= 1,082\times 10^{-7}\ cm$ ← 0,5 $= 10,82\ \text{Å}$

5) Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'étain « Sn » se trouve à la 5ème ligne et dans la même colonne du carbone $_6C$.

5-a) Écrire la configuration électronique de la couche de valence de Sn.

Carbone, Couche de valence $ns^2\ np^2$
Couche de valence de Sn : $5s^2\ 5p^2$ ← 0,5

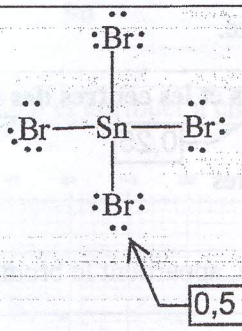
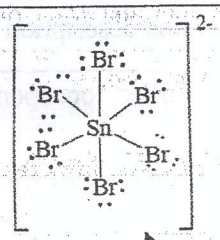
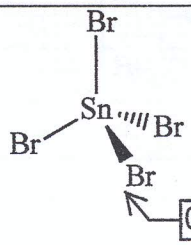
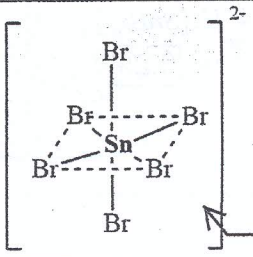
5-b) Donner la structure électronique de cet élément à l'état fondamental.

Sn: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2$ ← 0,5

5-c) Déduire le numéro atomique Z de l'élément Sn.

Z = 50 ← 0,25

6) Pour chacune des entités suivantes : $SnBr_4$ et $SnBr_6^{2-}$

	$SnBr_4$	$SnBr_6^{2-}$
6-a) Établir la structure de Lewis	 ← 0,5	 ← 1,0
6-b) Déduire la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion	**AX_4** ← 0,25 **Tétraèdre** ← 0,25	**AX_6** ← 0,25 **Octaèdre** ← 0,25
6-c) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR.	 ← 0,5	 ← 0,5

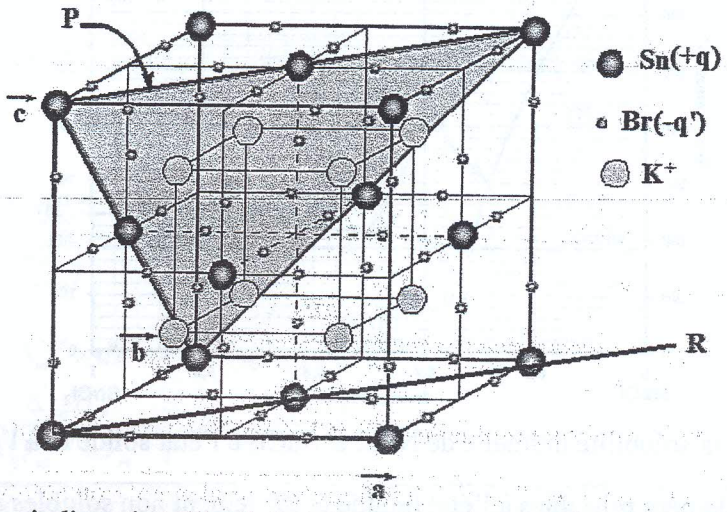
7) Déterminer les degrés d'oxydations de l'étain (+q) et du brome (-q') dans l'entité $SnBr_6^{2-}$.

Le degré (nombre) d'oxydation de l'étain « Sn » dans l'entité $SnBr_6^{2-}$ est (+q = +IV) 0,5

Le degré (nombre) d'oxydation du chlore « Br» dans l'entité $SnBr_6^{2-}$ est (-q' = -I) 0,5

8) **Plans et rangées réticulaires :**

Sur la figure ci-dessous, nous avons dessiné un plan réticulaire (P) et une rangée (R).



8-a) Déterminer les indices de Miller *h, k* et *ℓ* correspondant au plan réticulaire (P).

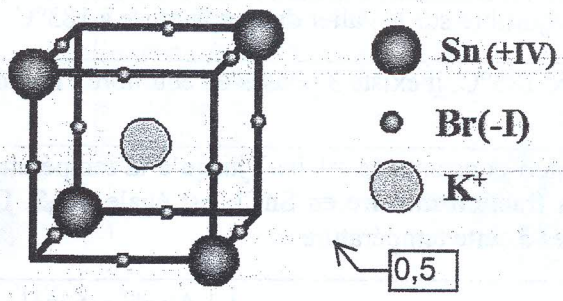
Le plan coupe les axes ox, oy et oz en 1 ; -1 et -1 ce qui donne le plan $(1\bar{1}\bar{1})$ 1,0

8-b) Déterminer le nom de la rangée (R) ?

La rangée (R) de vecteur directeur : $\overrightarrow{OM} = \vec{a} + \vec{b}$ d'où le nom de cette rangée [110] 0,5

9) **Coordinences :**

9-a) Donner une représentation en perspective du huitième de la maille ci-dessus et de son contenu.



0,5

9-b) Déterminer les coordinences de K^+ et Sn(+q) par rapport à Br(-q') dans cette structure.

CN (K^+) = 12 0,5

CN ($Sn^{(IV)}$) = 6 0,5

II) Corps pur

II-1) Indiquer la valeur de la température de fusion standard de $SnCl_{2(sd)}$.

Du diagramme on titre la température de fusion standard = 247°C ← 0,5

II-2) Écrire à cette température, la relation entre les potentiels chimiques.

À la température de fusion standard : $\mu^{*,liq}_{SnCl_2} = \mu^{*,sd}_{SnCl_2}$ ← 0,5

II-3) **Établir** la relation donnant la pente de la courbe de fusion *(relation de Clapeyron)* de $SnCl_{2(sd)}$.

À l'équilibre,

$$\mu^{*,liq}_A = \mu^{*,sd}_A$$

$$H^{*,liq}_m - T \times S^{*,liq}_m = H^{*,sd}_m - T \times S^{*,sd}_m$$

$$\Delta_{fus} H^*_m = T \times \Delta_{fus} S^*_m$$ ← 0,5

$$d\mu^{*,liq}_A = d\mu^{*,sd}_A$$

$$-S^{*,liq}_m \times dT + V^{*,liq}_m \times dp = -S^{*,sd}_m \times dT + V^{*,sd}_m \times dp$$ ← 0,5

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} S^*_m}{\left(V^{*,liq}_m - V^{*,sd}_m\right)} = \frac{\Delta_{fus} H^*_m}{T \times \left(V^{*,liq}_m - V^{*,sd}_m\right)}$$ ← 0,5

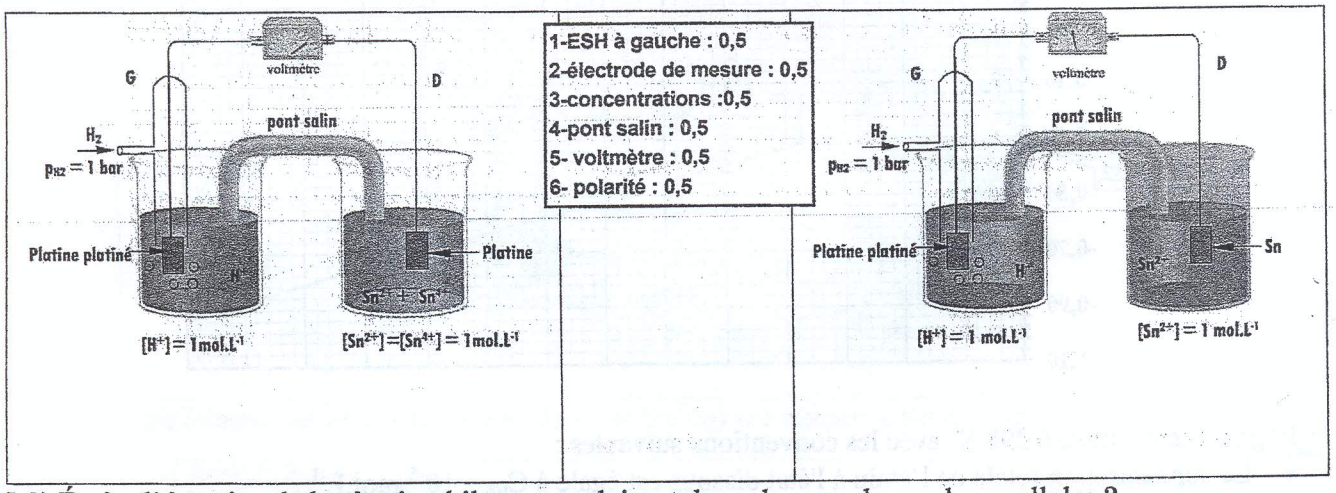
II-4) Donner l'expression du potentiel chimique de $SnCl_2$ pur dans la **phase liquide** à une température T en fonction de la pression, du potentiel chimique de référence et de son volume molaire $V^{*,liq}_m(SnCl_2)$.

$$\mu^{*,liq}_{snCl_2} = \mu^{\ominus,liq}_{SnCl_2}(T) + V^{*,liq}_m \times \left(p - p^{\ominus}\right)$$ ← 0,5

Électrochimie-thermodynamique-cinétique

I) oxydo-réduction

I-1) Schématiser les cellules électrochimiques qui permettent de déterminer les potentiels standard d'électrode $E^{\ominus}\left(Sn^{4+}/Sn^{2+}\right)$ et $E^{\ominus}\left(Sn^{2+}/Sn\right)$, en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.



I-2) Écrire l'équation de la réaction-bilan se produisant dans chacune de ces deux cellules ?

$Sn^{4+} + \underline{H}_{2(g)} = \underline{Sn}^{2+} + 2H^+$ ← 0,5	$Sn^{2+} + \underline{H}_{2(g)} = \underline{Sn} + 2H^+$ ← 0,5

I-3) Quelle est la réaction possible spontanément dans chacune de ces cellules ?

$\Delta_r G = -n \times F \times E$ $\Delta_r G = -n \times F \times \left(E_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})} - E_{ESH}\right)$ 0,5 $\Delta_r G = -n \times F \times E_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})}$ **Dans les conditions standard :** 0,25 $\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} = -n \times F \times E^{\ominus}_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})} < 0$ La réaction est possible spontanément dans le sens direct. 0,25	$\Delta_r G = -n \times F \times \left(E_{(Sn^{2+}/Sn)} - E_{ESH}\right)$ 0,5 $\Delta_r G = -n \times F \times E_{(Sn^{2+}/Sn)} > 0$ **Dans les conditions standard :** $\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} = -n \times F \times E^{\ominus}_{(Sn^{2+}/Sn)} > 0$ 0,25 La réaction est possible spontanément dans le sens inverse. 0,25

I-4) Quelle sera la valeur du potentiel d'électrode $E_{Sn^{2+}/Sn}$ quand la concentration $[Sn^{2+}] = 10^{-6}$ mol.L^{-1} ?

Le potentiel d'électrode est donné par le loi de Nernst :

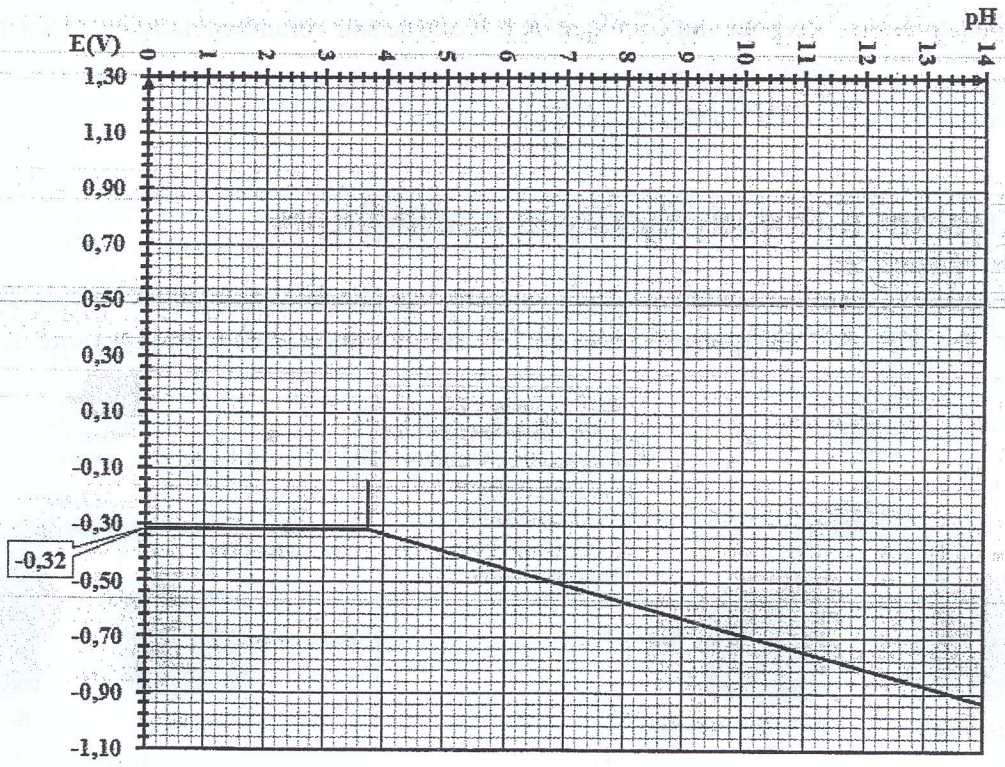
$$E_{(Sn^{2+}/Sn)} = E^{\ominus}_{(Sn^{2+}/Sn)} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\left[Sn^{2+}\right]\right)$$ 0,25

Application numérique :

$$E_{(Sn^{2+}/Sn)} = -0,14 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(10^{-6}\right) = -0,32\,V$$ 0,25

II) Étude thermodynamique : diagramme de Pourbaix

On se propose de compléter la construction du diagramme E-pH de l'étain en se limitant aux entités chimiques suivantes : $Sn_{(sd)}$, Sn^{4+}, Sn^{2+}, $Sn(OH)_{2(sd)}$ et $Sn(OH)_{4(sd)}$.



Le diagramme est tracé à 298 K, avec les conventions suivantes :

- La concentration totale de l'étain à l'état dissous est égale à $C_{tra.} = 10^{-6}$ mol.L^{-1}.
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément étain dans chacune de ces deux entités sont égales.

II-1) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s1} associée au produit de solubilité K_{s1} de $Sn(OH)_{4(sd)}$ sachant qu'à l'équilibre, la concentration de Sn^{4+} s'écrit sous la forme : $\log_{10}\left[Sn^{4+}\right] = -1,02 - 4\times pH$

$$Sn(OH)_4 = Sn^{4+} + 4HO^-$$ 0,25

$$Ks_1 = \left[Sn^{4+}\right]\times\left[HO^-\right]^4$$ 0,25

$$-\log_{10}(Ks_1) = -\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\times\left[HO^-\right]^4\right)$$

$$-\log_{10}(Ks_1) = -\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\right) - \log_{10}\left(\left[HO^-\right]^4\right)$$

$$pK_{s1} = -\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\right) - 4\times\log_{10}\left(\frac{Ke}{[H^+]}\right)$$ 0,25

$$pK_{s1} = -\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\right) - 4\times\log_{10}(Ke) + 4\times\log_{10}\left([H^+]\right)$$

$$pK_{s1} = -\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\right) - 4\times\log_{10}(Ke) - 4\times pH$$

$$\log_{10}\left(\left[Sn^{4+}\right]\right) = -pK_{s1} + 4\times pK_e - 4\times pH$$ 0,5

$$-pK_{s1} + 4\times pK_e = -1,02$$

$$pK_{s1} = 4\times 14 + 1,02 = 57,02$$ 0,25

II-2) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s2} associée au produit de solubilité K_{s2} de $Sn(OH)_{2(sd)}$ en utilisant les valeurs ci-dessous des potentiels chimiques standard à 298 K

Entités	$Sn(OH)_{2(sd)}$	Sn^{2+}	HO^-
$\mu^{\ominus}\left(kJ.mol^{-1}\right)$	-491,57	-26,22	-157,15

$$Sn(OH)_2 = Sn^{2+} + 2HO^-$$

$$\Delta_r G^{\ominus} = \sum_i \nu_i \times \mu_i^{\ominus} = -R\times T\times Ln(K_s)$$ 0,5

$$pK_{s2} = -\log_{10}(K_{s2}) = \frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^{\ominus}}{2,3\times R\times T}$$

$$pK_{s2} = \frac{2\times\mu^{\ominus}_{HO^-} + \mu^{\ominus}_{Sn^{2+}} - \mu^{\ominus}_{Sn(OH)_2}}{2,3\times R\times T}$$ 0,25

Application numérique :

$$pK_{s2} = \frac{2\times(-157,15) - 26,22 + 491,57}{2,3\times 8,314\times 10^{-3}\times 298} = 26,51$$ 0,5

II-3) Donner l'expression puis calculer le pH de début de précipitation de chacun des hydroxydes : $Sn(OH)_{2(sd)}$ et $Sn(OH)_{4(sd)}$.

$Sn(OH)_2 = Sn^{2+} + 2HO^-$ ← 0,25

$$pH = pK_e - \frac{1}{2} \times \left(pK_{s2} + \log_{10}(C_{tra}) \right)$$

Application numérique :

$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (26,51 - 6) = 3,75$ ← 0,5

$Sn(OH)_4 = Sn^{4+} + 4HO^-$ ← 0,25

$$pH = pK_e - \frac{1}{4} \times \left(pK_{s1} + \log_{10}(C_{tra}) \right)$$

Application numérique :

$pH = 14 - \frac{1}{4} \times (57,02 - 6) = 1,25$ ← 0,5

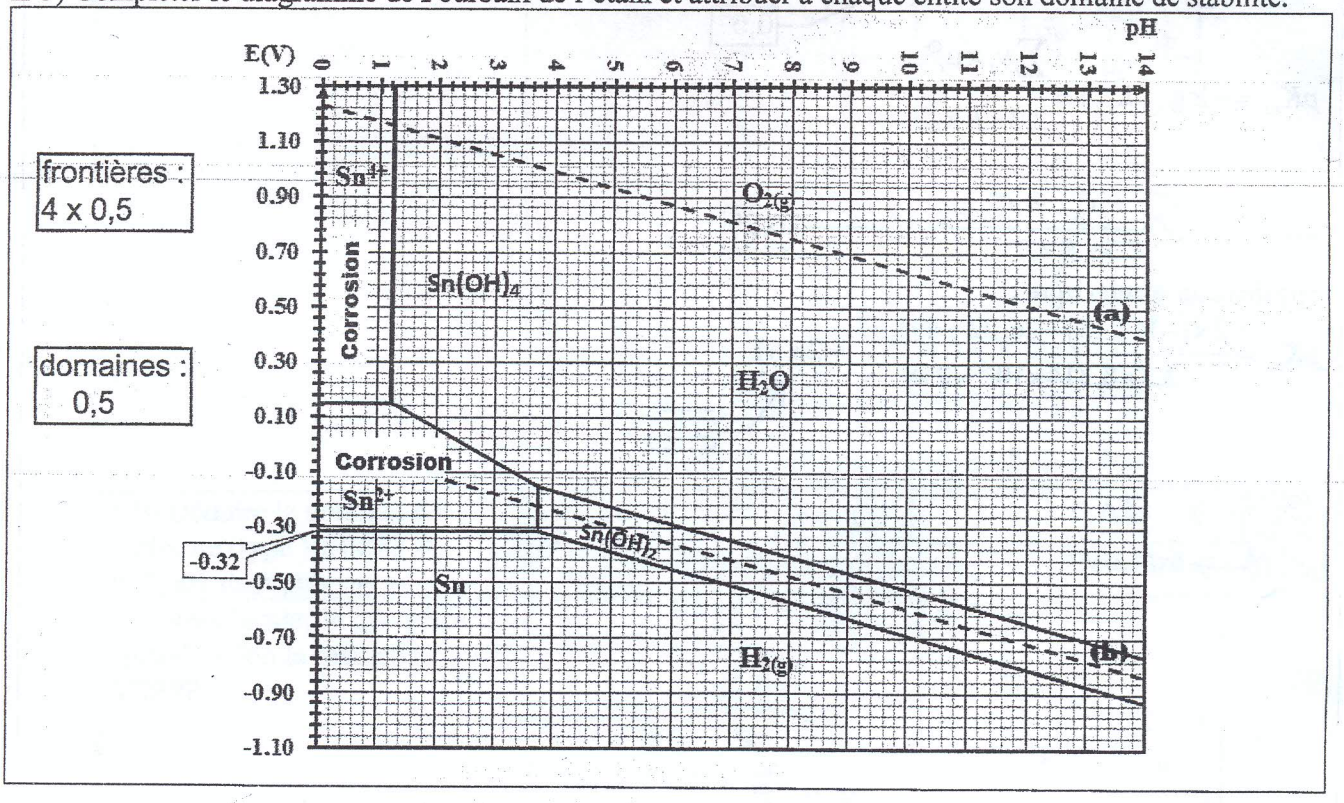
Ou bien

$$pH = -\frac{\log_{10}\left[Sn^{4+}\right] + 1,02}{4} = -\frac{-6 + 1,02}{4} = 1,25$$

II-4) Classer les entités prises en compte par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH.

0,5 →	IV	Sn^{4+}	$Sn(OH)_4$
		1,25	
0,5 →	II	Sn^{2+}	$Sn(OH)_2$
		3,75	
0,25 →	0	Sn	

II-5) Compléter le diagramme de Pourbaix de l'étain et attribuer à chaque entité son domaine de stabilité.



- $Sn^{4+}/Sn^{2+} : Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$ ← 0,25

$$E_1 = E_1^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right)$$ ← 0,25

$$E_1 = E_1^{\ominus} = 0,15\,V$$ ← 0,25

- $Sn(OH)_4/Sn^{2+} : Sn(OH)_4 + 2e^- + 4H^+ = Sn^{2+} + 4H_2O$ ← 0,25

$$E_3 = E_3^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[H^+]^4}{[Sn^{2+}]}\right)$$ ← 0,25

$$E_3 = E_3^{\ominus} - 0,12 \times pH - 0,03 \times \log_{10}\left([Sn^{2+}]\right)$$

$$E_3 = E_3^{\ominus} - 0,12 \times pH - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra})$$ ← 0,25

- $Sn(OH)_4/Sn(OH)_2 : Sn(OH)_4 + 2e^- + 2H^+ = Sn(OH)_2 + 2H_2O$ ← 0,25

$$E_4 = E_4^{\ominus} + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left([H^+]^2\right)$$ ← 0,25

$$E_4 = E_4^{\ominus} - 0,06 \times pH$$ ← 0,25

II-6) Indiquer sur le diagramme quels sont les domaines qui correspondent à la corrosion de l'étain.

À répondre sur le diagramme ← 0,5

II-7) Sur le même diagramme de la page 10, sont portées en traits pointillés les droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

7-a) Indexer le diagramme E-pH de l'eau.

À répondre sur le diagramme ← 0,75

7-b) Que dire de la stabilité de l'étain « Sn » vis-à-vis de l'eau, pour des valeurs de pH < 7 ? Écrire les équations-bilans des réactions éventuelles.

Pour pH < 3,75, l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué du point de vue thermodynamique : $\underline{Sn} + 2H^+ = Sn^{2+} + \underline{H}_{2(g)}$

← 0,5

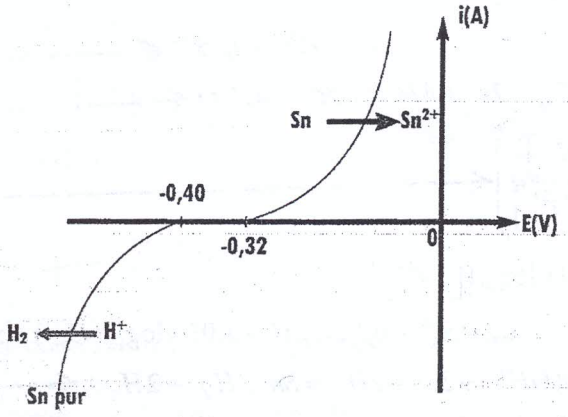
Pour 3,75 < pH < 7 l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué du point de vue thermodynamique : $\underline{Sn} + 2H_2O = Sn(OH)_{2(sd)} + \underline{H}_{2(g)}$

← 0,5

III) Étude cinétique : courbes i-E

L'expérience montre, qu'une lame d'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+), à pH = 1.

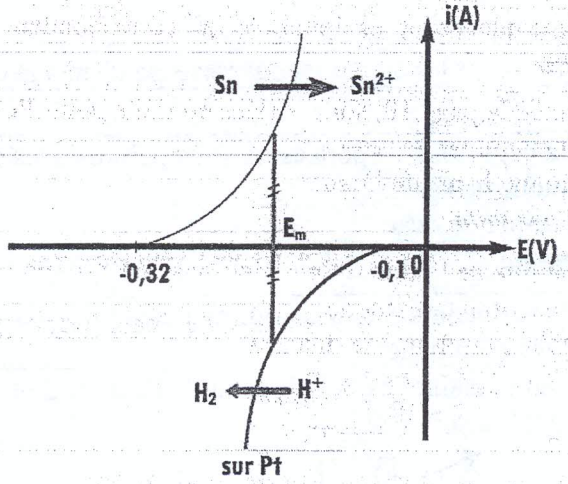
III-1) Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par cette solution.



La réaction est cinétiquement défavorable

La surtension de H^+/H_2 sur « Sn » permet d'éviter l'existence d'un potentiel mixte. 0,75

III-2) Que se passe-t-il, si on touche la lame d'étain de la question précédente par un fil de platine ? Indiquer pour chaque électrode les réactions qui ont lieu. Justifier la réponse.



À l'anode (Sn), il y'aura oxydation de l'étain : $Sn = Sn^{2+} + 2e^-$

À la cathode (Pt), il y'aura réduction : $2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}$ 0,75

La lame d'étain sera attaquée mais le dégagement de dihydrogène aura lieu sur la lame de platine.

FIN DE L'ÉPREUVE