

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,
NUMÉROTÉES 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

Electrochimie-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 : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

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	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn(OH)}_4/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn(OH)}_4/\text{Sn(OH)}_2$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
E^\ominus / V	0,15	-0,14	-0,12	0,08	0	1,23

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).
- Surtension cathodique sur l'étain : $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,40 \text{ V}$.
- Surtension cathodique sur platine : $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,10 \text{ V}$.

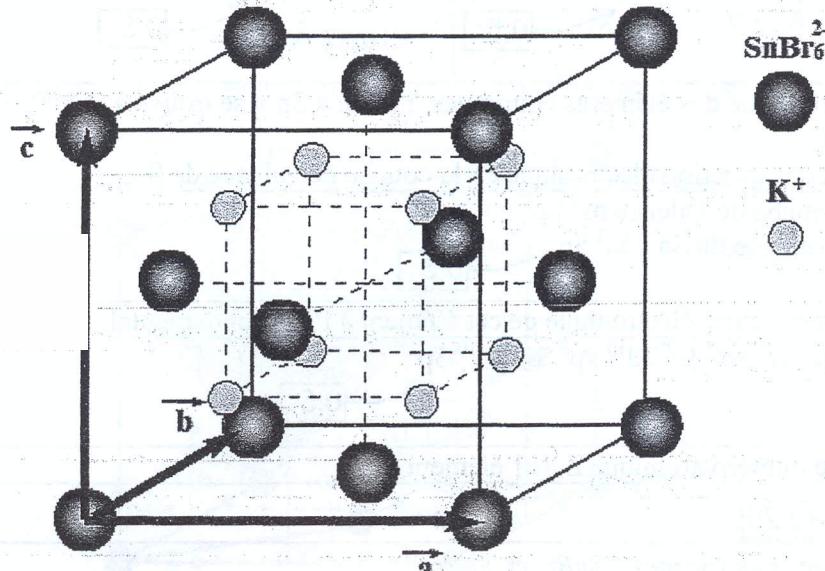
On suppose que le système Sn^{2+}/Sn est rapide.

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

Cristallographie-atomistique-liaison chimique

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

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



1) Donner une description de cette maille.

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

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

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

--	--

5) Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'étain « Sn » se trouve à la 5^{ème} ligne et dans la même colonne du carbone ${}_{6}C$.

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

--

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

--

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

--

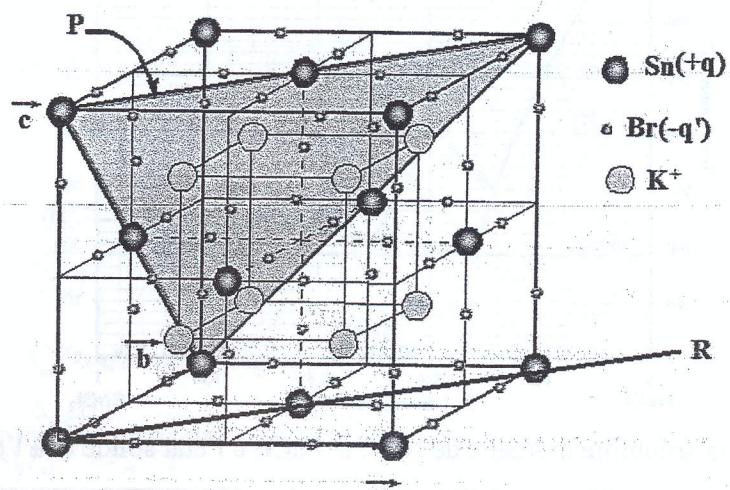
6) Pour chacune des entités suivantes : $SnBr_4$ et $SnBr_6^{2-}$

	$SnBr_4$	$SnBr_6^{2-}$
6-a) Établir la structure de Lewis		
6-b) Déduire la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion		
6-c) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR.		

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

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).

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

9) Coordonnées :

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

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

II) Corps pur

II-1) Indiquer la valeur de la température de fusion standard de $\text{SnCl}_2(\text{sd})$.

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

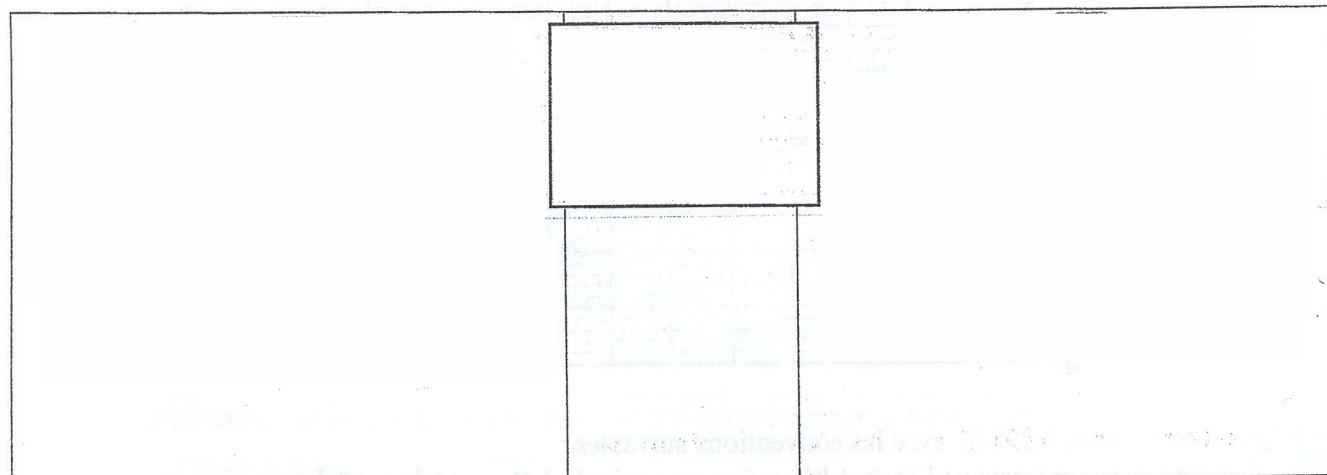
II-3) Établir la relation donnant la pente de la courbe de fusion (*relation de Clapeyron*) de $\text{SnCl}_2(\text{sd})$.

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 $V_m^{*,\text{liq}}(\text{SnCl}_2)$.

Electrochimie-thermodynamique-cinétique

I) oxydo-réduction

I-1) Schématiser les cellules électrochimiques qui permettent de déterminer les potentiels standard d'électrode $E^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$ et $E^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$, 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 ?

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

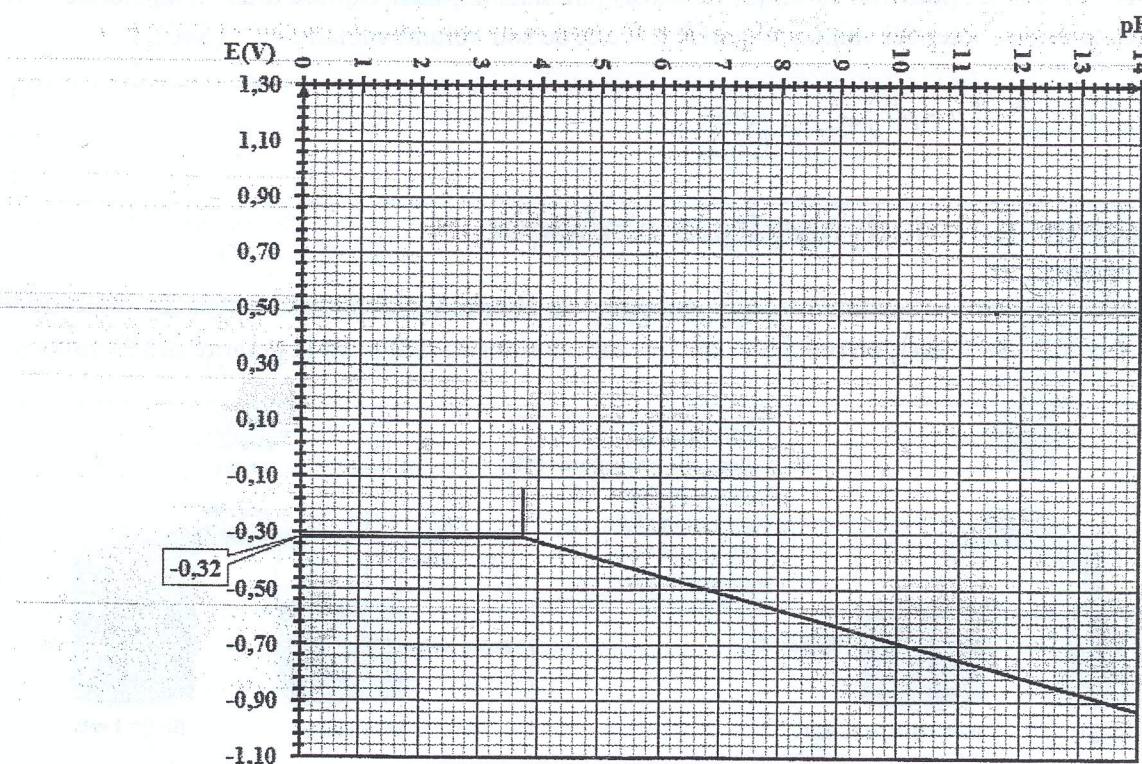
--	--

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

--

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 $C_{\text{tra.}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 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 : $\log_{10} [Sn^{4+}] = -1,02 - 4 \times pH$

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^-
$\mu^\ominus (kJ.mol^{-1})$	-491,57	-26,22	-157,15

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

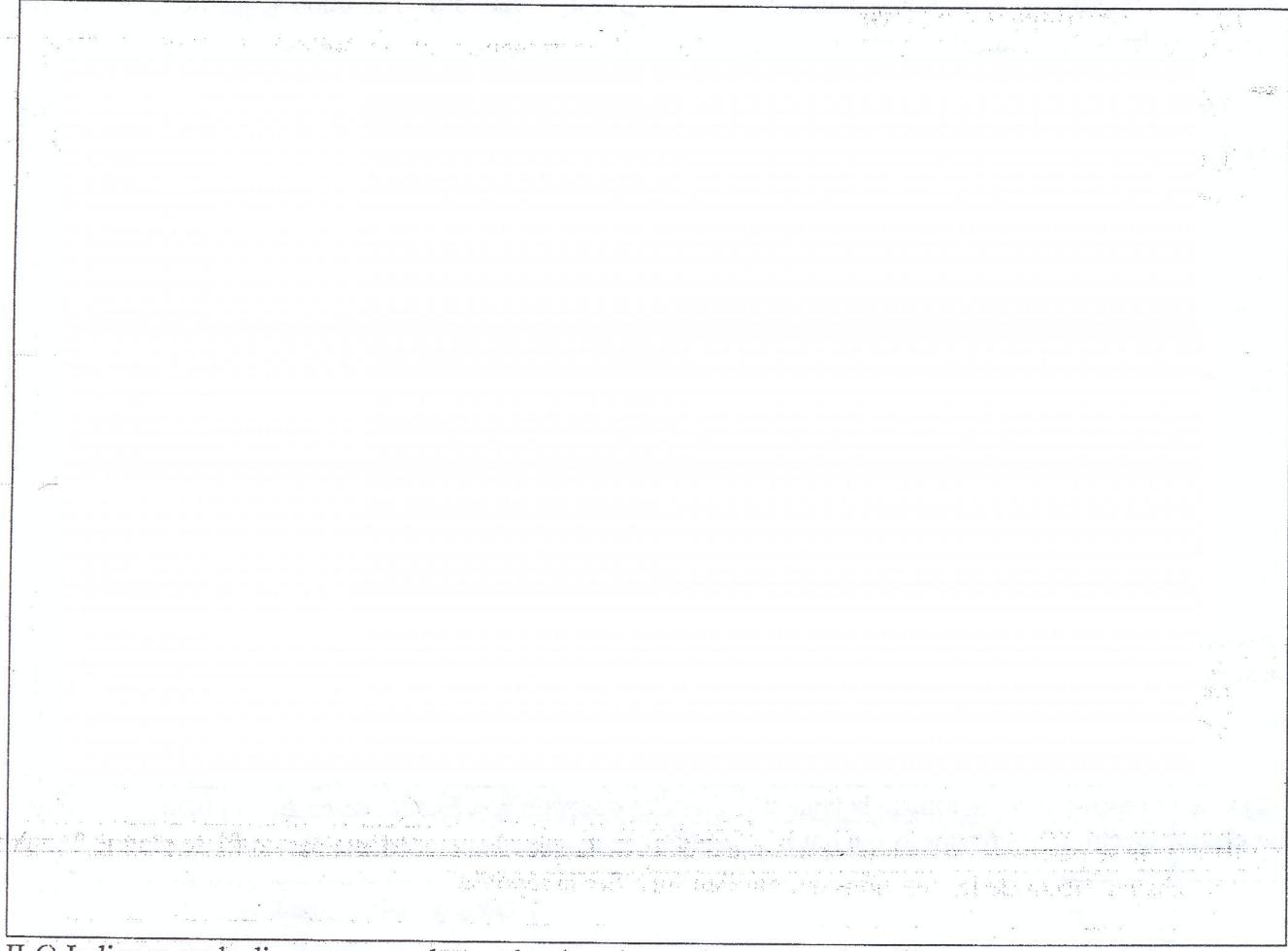
--	--

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

--	--

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

--	--



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

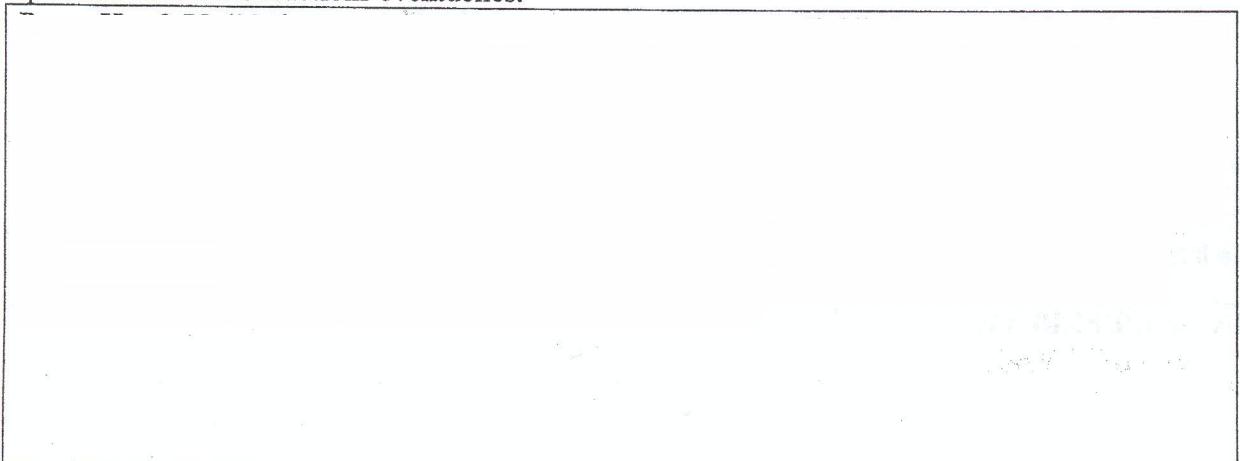
← 0,5

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.

← 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.



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.

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.

FIN DE L'ÉPREUVE