

CHIMIE

Corrigé par :

Pr. A. EDDIB - CPGE SAFI

amine.eddib14@gmail.com

Le bronze, un alliage indéformable !

Partie 1

Structure cristalline du cuivre

1. Nombre N d'atomes de cuivre par maille (les atomes aux sommets sont comptés au 8^{ème} et ceux aux faces sont comptés en moitié) :

$$N = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

2. La masse volumique du cuivre :

$$\rho(\text{Cu}) = \frac{Nm_{\text{Cu}}}{a(\text{Cu})^3} = \frac{4 \frac{M(\text{Cu})}{N_A}}{a(\text{Cu})^3}$$

3. D'après la question précédente, le paramètre $a(\text{Cu})$ de la maille :

$$a(\text{Cu}) = \left(\frac{4M(\text{Cu})}{N_A \rho(\text{Cu})} \right)^{1/3} = 361 \text{ pm}$$

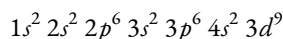
L'application numérique a été faite pour : $\rho(\text{Cu}) = 8,96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, la valeur donnée par l'énoncé est 1000 fois plus faible.

Partie 2

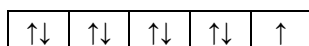
Le bronze

1. Structure électronique

- 1.1. La structure électronique du Cuivre $\text{Cu}(Z = 29)$ d'après les règles de remplissage



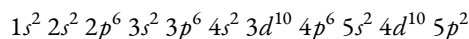
Toutes les sous couches sont saturées, sauf $3d$. Représentons les cases quantiques de la sous couche $3d$



Le nombre d'électrons célibataires prévisible : 1

- 1.2. L'atome de cuivre se trouve à la Ligne 4 (le nombre quantique maximal de la configuration électronique : 4) et à la colonne 11 (2 + 9).

- 1.3. En écrivant la configuration électronique entière de l'étain Sn :



Il reste de compter les électrons pour trouver $Z = 50$ (Pour tout atome, le nombre d'électrons = nombre de portons)

- 1.4. En réalité le cuivre et l'étain ne respectent pas parfaitement les règles de remplissage.

Pour le cuivre, la configuration réelle est : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ la sous couche $3d$ est plus stable lorsqu'elle est totalement remplie, de plus elle a une énergie plus faible que $4s$ donc il faut inverser leur ordre.

Pour l'étain, la configuration réelle est : $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^2$ de niveau énergétique de la sous couche $4d$ est plus bas que celui que $4s$ donc leur ordre est inversé.

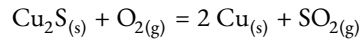
- 1.5. Pour le cuivre, les électrons de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, les électrons de valence : $4s^1$

Pour l'étain, les électrons de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$, les électrons de valence : $5s^2 5p^2$

Les électrons de valence sont occupent les sous couches de nombre quantique n maximal ainsi que les autres sous couches insaturées.

2. Obtention du cuivre

2.1. Équation bilan de la réaction 1 :



2.2. L'approximation d'Ellingham consiste à considérer que l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ d'une réaction chimique sont indépendantes de la température.

2.3. Expression de l'enthalpie libre de la réaction :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

2.4. Calculons d'abord l'enthalpie standard de la réaction à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SO}_{2(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}) = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entropie standard de la réaction la réaction à 298 K :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{SO}_{2(g)}) + 2 \times S^\circ(\text{Cu}_{(s)}) - S^\circ(\text{O}_{2(g)}) - S^\circ(\text{Cu}_2\text{S}_{(s)}) = -11,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'enthalpie libre standard de la réaction la réaction à 298 K :

$$\Delta_r G^\circ(T = 298 \text{ K}) = -214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La constante d'équilibre à 298 K :

$$K_1^\circ(T = 298 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T = 298 \text{ K})}{RT}\right) = 3,25 \times 10^{37}$$

Conclusion : la réaction est quantitative.

2.5. $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 1 + (-1) = 0$ la pression n'est donc pas un paramètre influant sur la réaction.

La réaction étant indépendante de la valeur de la pression, le plus simple serait de la réaliser à pression atmosphérique qui vaut 1 bar, le dioxygène constitue 20 % de l'air atmosphérique d'où la valeur de sa pression partielle de 0,2 bar.

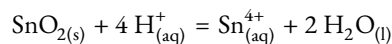
2.6. D'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K_1^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Avec $\Delta_r H^\circ < 0$ donc la constante d'équilibre K_1° est une fonction décroissante de la température, la réaction sera favorable à faibles températures.

3. Obtention de l'étain

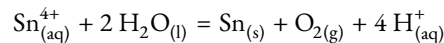
3.1. En milieu acide la réaction 2 s'écrit :



3.2. À l'anode se produit la réaction d'oxydation : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 4 e^-$

À la cathode se produit la réaction de réduction : $\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 4 e^- = \text{Sn}_{(s)}$

3.3. L'équation bilan de la réaction d'électrolyse (réaction 3) :



3.4. Si le rendement faradique vaut 1 cela veut dire que toute la charge transférée contribue au courant électrique traversant la surface s

$$Q = I \Delta t = j s \Delta t = n_e F$$

D'après la demi-équation : $\text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 4 e^- = \text{Sn}_{(s)}$ La production de 1 mol de $\text{Sn}_{(s)}$ nécessite le transfert de 4 mol d'électrons, donc :

$$n_e = 4n(\text{Sn}_{(s)}) = 4 \frac{m(\text{Sn})}{M(\text{Sn})}$$

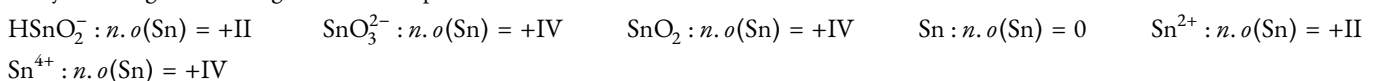
$$j s \Delta t = 4 \frac{m(\text{Sn})}{M(\text{Sn})} F$$

La masse d'étain déposée pendant $\Delta t = 10 \text{ min}$:

$$m(\text{Sn}) = \frac{j s \Delta t M(\text{Sn})}{4F} = 74 \text{ mg}$$

4. Teneur du bronze en étain

4.1. On attribue aux espèces chimiques suivantes un nombre d'oxydation égal à -II pour O et +I pour H, avec la sommes des nombres d'oxydation égale à la charge totale de l'espèce.



Les espèces sont réparties de bas en haut sur le diagramme $E - pH$ par nombre d'oxydation croissant, et de gauche à droite par caractère basique croissant pour les espèces de même degré d'oxydation.

E : Sn, D : Sn^{2+} , A : Sn^{4+}

B : SnO_2 car d'après l'équilibre : $\text{Sn}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4 \text{H}^+$

$\text{SnO}_{2(s)}$ est la base conjuguée de $\text{Sn}_{(aq)}^{4+}$ il faut donc la placer à sa droite.

F : HSnO_2^- car d'après l'équilibre : $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{HSnO}_2^- + 3 \text{H}^+$

HSnO_2^- est la base conjuguée de Sn^{2+} donc on la place à droite du diagramme.

C : SnO_3^{2-} car d'après l'équilibre : $\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$

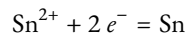
SnO_3^{2-} est la base conjuguée de $\text{SnO}_{2(s)}$ il faut donc la placer à sa droite.

4.2. Le domaine d'immunité est la zone dans laquelle l'étain est stable sous forme solide : E

Le domaine de corrosion est la zone dans laquelle l'étain est prédominant sous forme soluble : D, A, F et C.

Le domaine de passivation est la zone dans laquelle l'étain est sous forme d'un oxyde insoluble : B

4.3. La demi-équation redox du couple Sn^{2+}/Sn :



4.4. La frontière horizontale $E_f = -0,23 \text{ V}$ sépare entre le domaine d'existence de Sn et le domaine de prédominance de Sn^{2+} .

Exprimons ce potentiel par la formule de Nernst :

$$E_f = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Sn}^{2+}]_f \quad \text{avec} \quad [\text{Sn}^{2+}]_f = c_0$$

$$E_f = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ + 0,03 \log c_0$$

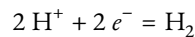
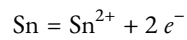
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = E_f - 0,03 \log c_0 = -0,14 \text{ V}$$

On trouve exactement la valeur donnée par l'énoncé.

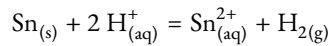
4.5.

4.5.1. D'après le diagramme $E - pH$ du cuivre, à faible pH le cuivre solide est stable dans l'eau car ils ont un domaine de stabilité commun.

4.5.2. L'équation bilan de la réaction 4 est la somme des deux demi-équations :



On obtient :



4.5.3. La constante d'équilibre de la réaction 4 :

$$K_1^\circ = 10^{\frac{2}{0,06}(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ)} = 4,64 \times 10^4$$

La réaction 4 est quantitative

4.5.4. La réaction étant quasi-totale, on peut considérer que tout l'étain solide a été consommé et à la fin de la réaction on a :

$$n(\text{Sn}_{(s)}) = n(\text{H}_{2(g)})$$

On supposant que H_2 est un gaz parfait :

$$\frac{m(\text{Sn}_{(s)})}{M(\text{Sn})} = \frac{PV}{RT}$$

$$m(\text{Sn}_{(s)}) = \frac{PV}{RT} M(\text{Sn}) = 0,733 \text{ g}$$

Le pourcentage massique de l'étain du bronze testé est le rapport :

$$\frac{m(\text{Sn}_{(s)})}{m(\text{Bronze})} = \frac{0,733 \text{ g}}{3,00 \text{ g}} = 24,4 \%$$