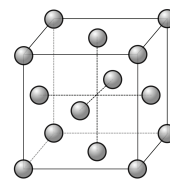


Problème 3 - Composition chimique du gong

1. La maille conventionnelle cfc du cuivre est représentée ci-contre. Le nombre d'atomes par maille vaut



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

Les atomes de cuivre sont en contact selon la diagonale d'une face : on en déduit la relation

$$4R_{\text{Cu}} = a\sqrt{2}$$

2. La masse volumique du cuivre s'écrit

$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{4M_{\text{Cu}}}{N_{\text{A}}a^3}$$

Numériquement, $a = 4R_{\text{Cu}}/\sqrt{2} = 362 \text{ pm}$ puis $\rho = 8,89 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

3. Les sites octaédriques dans une structure cfc se situent **au centre du cube et au milieu des arêtes**. Leur nombre est

$$N_{\text{o}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$$

Lors de l'occupation d'un site octaédrique par un atome étranger de rayon maximal R_{o} , il y a contact selon l'arête :

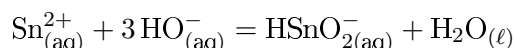
$$R_{\text{Cu}} + 2R_{\text{o}} + R_{\text{Cu}} = a$$

$$R_{\text{o}} = \frac{a}{2} - R_{\text{Cu}} = 53 \text{ pm}$$

4. Le plus souvent, $\text{NO}(\text{O}) = -2$ et $\text{NO}(\text{H}) = +1$. On utilise ces nombres d'oxydation et le fait que la somme des NO des éléments est égale à la charge de chaque espèce, pour en déduire le NO de l'élément Sn dans les différentes espèces :

Espèce	$\text{SnO}_{2(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^{-}$
NO(Sn)	+4	0	+2	+4	+4	+2

On classe les espèces par NO(Sn) croissant, de bas en haut dans le diagramme E -pH. Par ailleurs, on écrit les réactions acido-basiques entre espèces ayant le même NO(Sn). Pour $\text{NO}(\text{Sn})=2$,



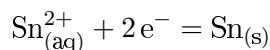
Ainsi, $\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^{-}$ est « plus basique » que $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$. De même pour $\text{NO}(\text{Sn})=4$,



Ainsi, $\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ est « plus basique » que $\text{SnO}_{2(\text{s})}$, lui-même étant « plus basique » que $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$. On en déduit finalement les domaines d'existence/prédominance correspondants :

Espèce	$\text{SnO}_{2(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{s})}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+}$	$\text{SnO}_{3(\text{aq})}^{2-}$	$\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^{-}$
Domaine	III	IV	II	I	VI	V

5 . Écrivons la demi-équation électronique du couple $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{s})}$:



La relation de Nernst s'écrit, à $T = 298 \text{ K}$,

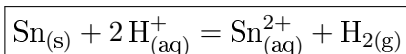
$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Sn}^{2+}]$$

À la frontière, $[\text{Sn}^{2+}] = c_T$ et on lit sur le diagramme $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,23 \text{ V}$. On en déduit

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\circ = -0,23 - 0,03 \log(c_T) = -0,14 \text{ V}$$

Cette valeur est en accord avec la valeur tabulée.

6 . On note que les domaines de stabilité de $\text{Sn}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ sont **disjoints** : ces deux espèces ne peuvent donc pas coexister et vont réagir ensemble. L'étain solide étant réducteur, il va réagir avec l'eau en tant qu'oxydant du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, selon l'équation de réaction équilibrée en milieu acide



Le gaz dégagé quand on plonge l'échantillon d'étain est du **dihydrogène**.

7 . L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit $PV = nRT$; ainsi,

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

À $T = 293 \text{ K}$ et $P = 1,013 \text{ bar}$, on trouve $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

8 . En plongeant l'échantillon de gong dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, l'étain contenu dans le bronze réagit selon l'équation écrite à la question 40. Posons un bilan de quantité de matière :

Quantités de matière (mol)	$\text{Sn}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ = \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$			
État initial ($\xi = 0$)	n_0	CV	0	0
État final (ξ_f)	$n_0 - \xi_f$	$CV - 2\xi_f$	ξ_f	ξ_f

La quantité de matière initiale d'ions H^+ vaut $CV = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. La quantité de matière finale de dihydrogène dégagé vaut

$$\xi_f = \frac{V_f}{V_m} = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

En supposant la réaction totale, le fait que $CV - 2\xi_f > 0$ implique que le réactif limitant est l'étain. On en déduit la quantité d'étain contenue dans l'échantillon de bronze : $n_0 = \xi_f = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. La masse d'étain dans le bronze étudié est donc

$$m_{\text{Sn}} = n_0 M_{\text{Sn}} = 0,757 \text{ g}$$

Le pourcentage d'étain dans le bronze est donc

$$w_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m} = 25,2\%$$