

Probleme 1

à $T = 1692 \text{ K} = T_{E1}$
Transformation eutectique

E1 ($X_{Sm} = 0,21, 1692 \text{ K}$)

à $T = 1475 \text{ K} = T_{E2}$

Transformation eutectique

E2 ($w_{Sm} = 0,29, 1475 \text{ K}$)

à $T = 1122 \text{ K} = T_p$

Transformation Peritectique

P ($X_{Sm} = 0,75, 1122 \text{ K}$)

1) à $T_{fus}^a = 1700 \text{ K}$

$C_1 = Pt_3 Sm$ et CID a fusion cong

$$X_{Sm} = \frac{1}{1+3} = 0,25$$

à $T_{fus}^{c2} = 1580 \text{ K}$

$C_2 = Pt Sm$ et CID a fusion congruente

$$X_{Sm} = \frac{1}{1+1} = 0,5$$

à $T_{fus}^{c3} = 1122 \text{ K}$

$C_3 = Pt_2 Sm_3$ et CID a fusion non congruente

$$X_{Sm} = \frac{3}{2+3} = \frac{3}{5} = 0,6$$

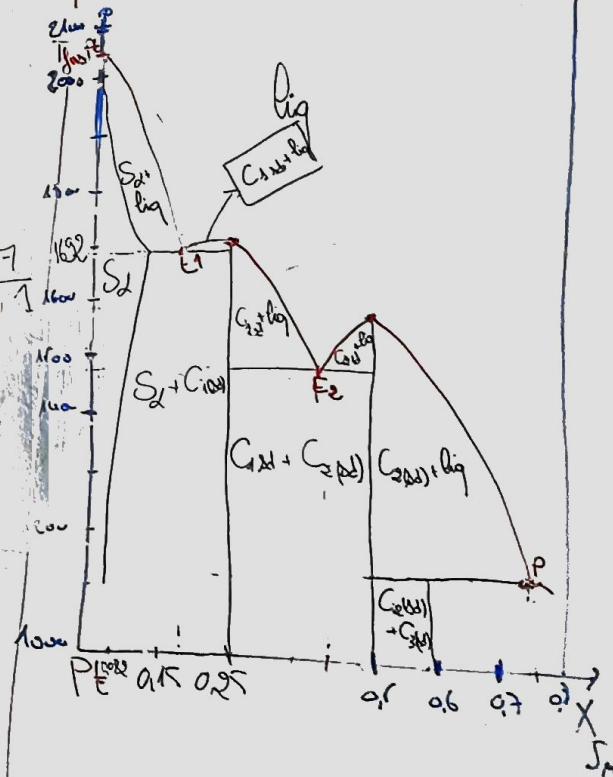
2) $w_{Sm} = 0,29$

$$X_{Sm} = \frac{w_{Sm}}{w_{Sm} + (1-w_{Sm}) \frac{M_{Sm}}{M_{Pt}}}$$

$$= \frac{0,29}{0,29 + (1-0,29) \frac{118,7}{195,1}}$$

$$= 0,4$$

S_2 solution solide riche en Pt



5) a) $m_{\text{casse totale}} = m_0 = 50 \text{ g}$

$$X_{Sm}^{mo} = 0.3$$

$$= 0,206$$

$$m_{Sm} = V_{Sm} \cdot m_o$$

$$= \frac{X_{Sm}}{m_o}$$

$$X_{Sm} + (1 - X_{Sm}) \frac{M_{Pt}}{M_c}$$

$$m_{Sm} = 0,206,50 = 10,3g$$

$$\begin{aligned} \text{DomC mpt} &= m_o - m_{sm} \\ &= 50 - 10,3 \\ &= 39,7 \text{ g} \end{aligned}$$

$$0 < X_{sm} < 1 \quad F = 4 - \ell$$

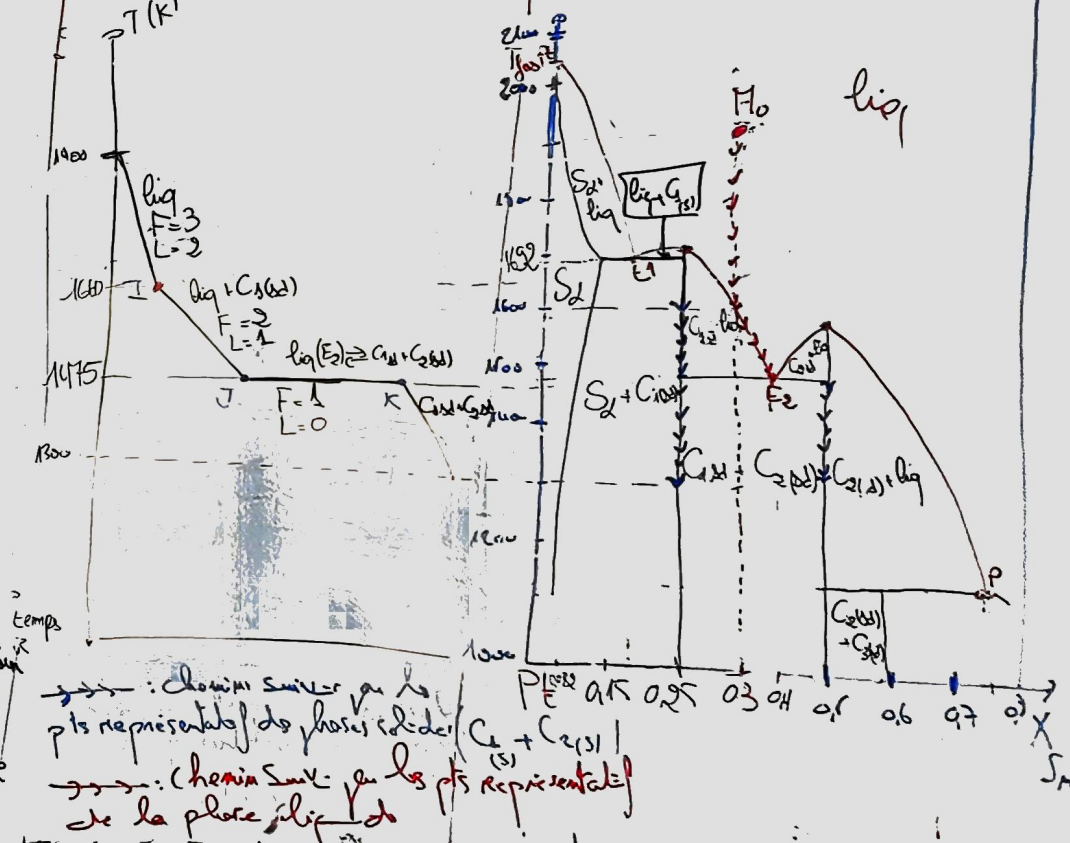
$$X_{S_m} = 0 \text{ et } X_{S_m} = 1$$

$$F = 3 - 4$$
$$L = 2 - 4$$

I : apparition du premier grain du solide C_1

2/ $\bar{J}$: apparition du premier grain
du stock G_2

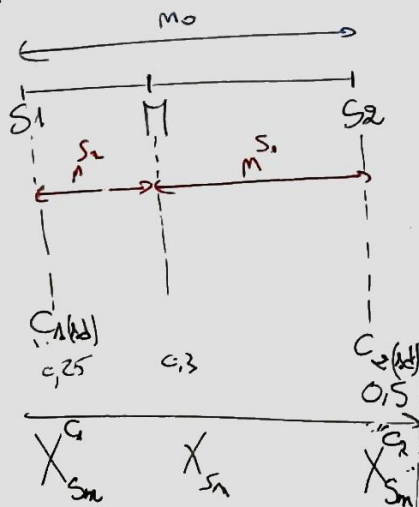
k : disparition de la dernière
route lig.



Probleme 1

à $T = 1300 \text{ K}$

$\Pi \in (C_{1(ald)} + C_{2(ald)})$



les phases presentent
au point M $C_{1(ald)}$ et $C_{2(ald)}$

$C_{1(ald)}: Pt_3 Sm_{(ald)}$

$$\therefore X_{Pt} = \frac{3}{1+3} \cdot 100 = 75\%$$

$$\therefore X_{Sm} = \frac{1}{1+3} \cdot 100 = 25\%$$

$C_{2(ald)}: Pt Sm_{ald}$

$$\therefore X_{Pt} = \frac{1}{1+1} \cdot 100 = 50\%$$

$$\therefore X_{Sm} = \frac{1}{1+1} \cdot 100 = 50\%$$

d) RSI

$$\frac{m_{S1}}{m_{S2}} = \frac{MS_2}{S_1 M} = \frac{0.5 - 0.3}{0.3 - 0.25} = 4$$

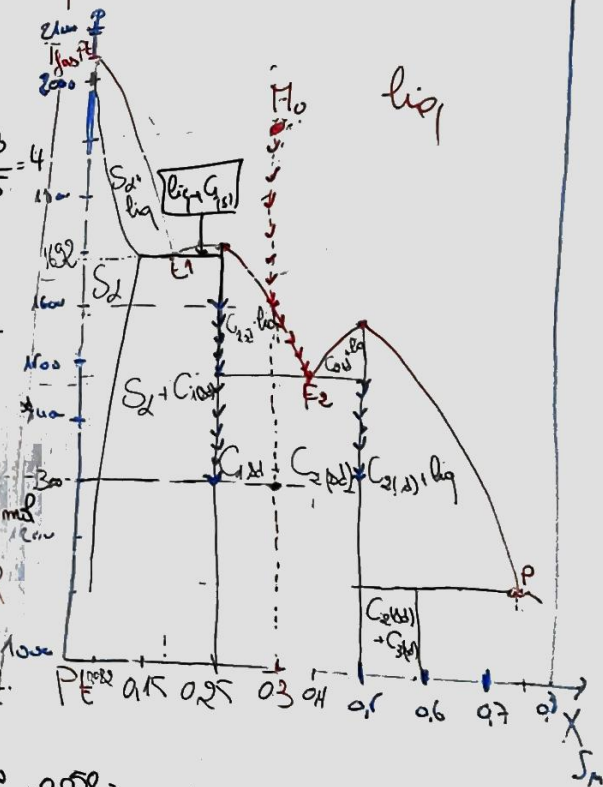
$$\begin{cases} m_{S1} = 4 m_{S2} \\ m_{S1} + m_{S2} = m_0 = \frac{m_{Pt}}{M_{Pt}} + \frac{m_{Sm}}{M_{Sm}} \\ = \frac{39.7}{195.1} + \frac{10.3}{118.7} \\ = 0.29 \text{ mol} \end{cases}$$

$$m_{S2} = \frac{m_0}{5} = \frac{0.29}{5} = 0.058 \text{ mol}$$

$$m_{S1} = m_0 - m_{S2} = 0.232 \text{ mol}$$

e) i) $n^a = \frac{n_{S1}}{u_1 + u_2} = \frac{m_{S1}}{4} = \frac{0.232}{4} = 0.058 \text{ mol}$

au point S_2 : $G: Pt Sm_{ald}: m^a = \frac{m_{S2}}{2} = \frac{0.058}{2} = 0.029 \text{ mol}$



Probleme 1

e) ii) $C_1: Pt_3 Sm(Al)$

$$m_{Pt}^{C_1} = 3 n^{C_1} = 3 \times 0.058 = 0.174 \text{ mol}$$

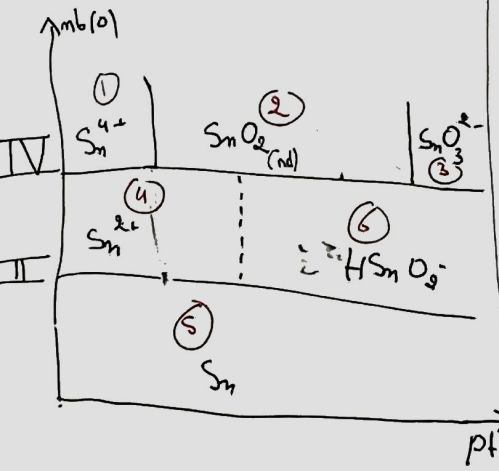
$C_2: Pt Sm(Al)$

$$m_{Pt}^{C_2} = n^{C_2} = 0.029 \text{ mol}$$

Problème 2

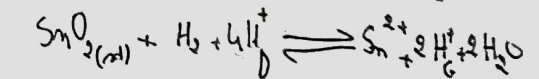
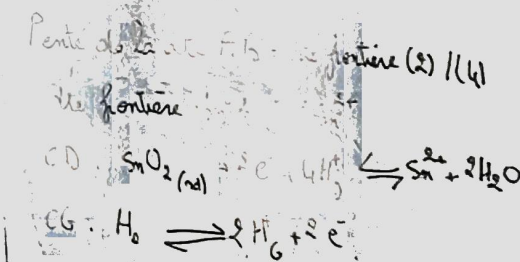
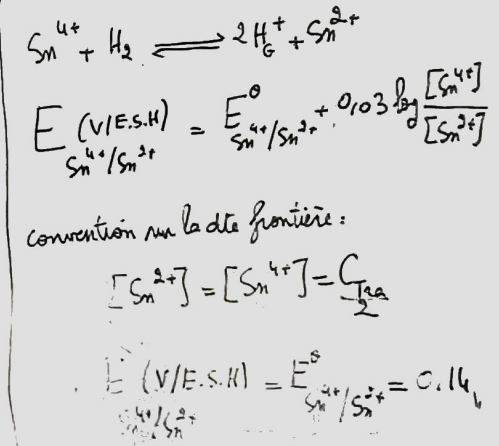
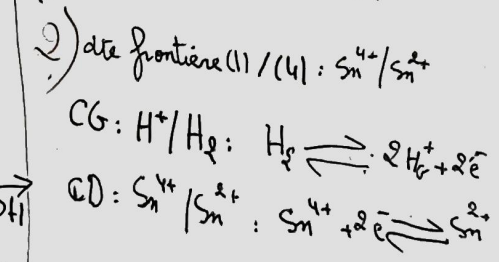
1)

espèce	$\text{Sn}_{(nd)}$	$\text{SnO}_{2(s)}$	HSnO_2^-	SnO_2^{2-}	Sn^{4+}	Sn^{2+}
mb(o)	0	IV	II	IV	II	IV



- domaine 1: domaine de prédominance de Sn^{4+}
- domaine 2: domaine d'existence de $\text{SnO}_{2(nd)}$
- domaine 3: $\text{DP}(\text{SnO}_3^{2-})$
- domaine 4: $\text{DP}(\text{Sn}^{2+})$
- domaine 5: $\text{DE}(\text{Sn}_{(nd)})$
- domaine 6: $\text{DP}(\text{HSnO}_2^-)$

zone de corrosion: domaines (1)+(3)+(4)+(6)
 zone de passivation: domaine (2)
 zone d'immunité: domaine (5)

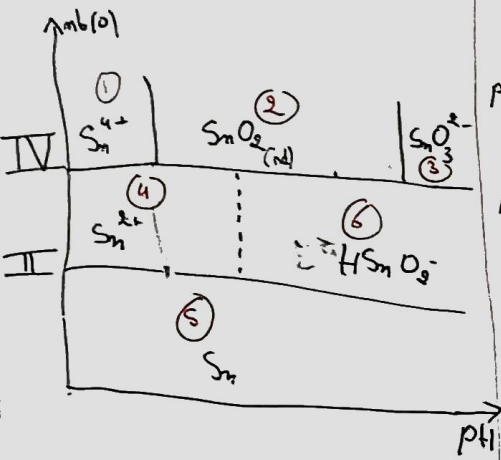


$E(V/E.S.H) = E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0 + 0.03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]}$
 convention sur la dte frontière
 $[\text{Sn}^{2+}] = C_{\text{rea}}$
 $E_{\text{SnO}_{2(nd)}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0 - 0.03 \log C_{\text{rea}} = 0.12\text{V}$
 pente de la dte AB: -0.12

Problème 2

1)

espèce	Sn	SnO_2	HSnO_3^-	SnO_3^{2-}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
nb(o)	0	IV	II	IV	II	IV



$$\begin{aligned} 3) E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}} &= E^\circ_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}} - 0,03 \log C_{\text{Sn}^{2+}} - 0,12 \text{ pH} \\ &= 0,14 + 0,09 - 0,12 \text{ pH} \\ &= 0,23 - 0,12 \text{ pH} \end{aligned}$$

graphiquement: $E (\text{pH}=\text{pH}_B) = -0,23$
 $\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}$

$$0,23 - 0,12 \text{ pH}_B = -0,23$$

$$\text{pH}_B = \frac{0,46}{0,12} = 3,83$$

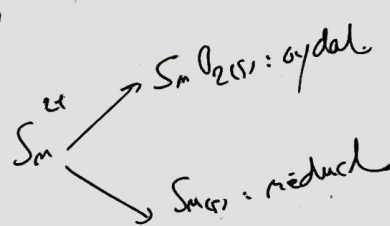
pt B: pt d'intersection entre 3 dtes ox/red

→ pt de dismutation

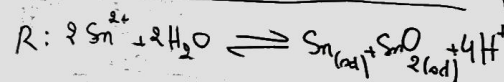
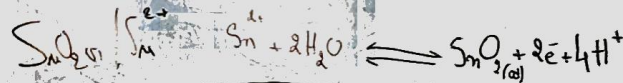
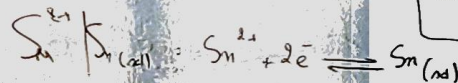
Au pt B on a: $\text{Sn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Sn}_{(s)}^{2+}$, SnO_2 en équilibre
(no=0) (no=II) (no=IV)

pH) pH_B : ajout de OH^- au point B

Sn^{2+} ne réagit totalement pour donner $\text{Sn}_{(s)}$ et $\text{SnO}_{2(s)}$



Sn^{2+} peut se décomposer
Σ multimeriser:
 Sn^{2+} se dismut. pour donner $\text{Sn}_{(s)}$ et SnO_2

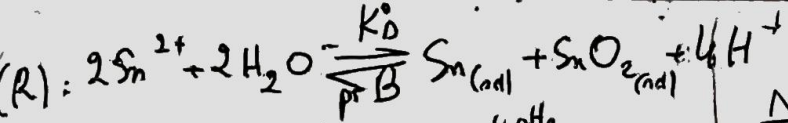


Rq: augmentation de pH au pt B:
càd l'ajout de OH^-

R est déplacée ds le sens direct

cussi: l'ajout de OH^- entraîne la consommation de H^+ de déplacer l'équilibre ds le sens direct
càd favorise la dismutation

diminution de pH au pt B: par ajout de H^+
R est déplacée ds le sens inverse
càd ds le sens qui tend à former Sn^{2+}



$$K_D^0 = \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Sn}^{2+}]^2} = \frac{10^{-4\text{pH}_B}}{C_{\text{Sn}}^2}$$

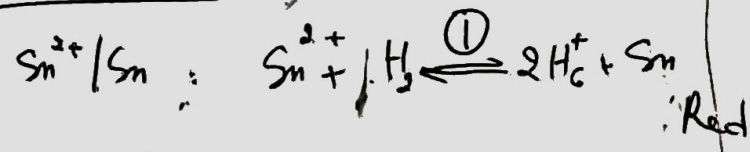
$$K_D^0 = \frac{10^{-4 \times 3,83}}{10^{-6}} =$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_D^0 = -2F(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0)$$

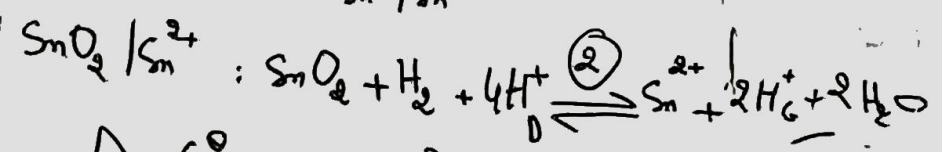
$$\frac{RT}{F} \ln K_D^0 = 2(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0) = 0,06 \log K_D^0$$

$$K_D^0 = 10^{\frac{2(E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 - E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0)}{0,06}}$$

2^e méthode :



$$\Delta_r G_1^0 = -2F E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$$



$$\Delta_r G_2^0 = -2F E_{\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}}^0$$

$$(R) = (1) - (2)$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0$$

Nom:

Prénom:

$a^{\circ} T_{E_1} = 1692 \text{ K}$: Transf eutectique $E_1 (X_{Sn}^{E_1} = 0,21 ; T_{E_1} = 1692 \text{ K})$
 $a^{\circ} T_{E_2} = 1475 \text{ K}$: Transf eutectique $E_2 (w_{Sn} = 0,29 ; T_{E_2} = 1475 \text{ K})$
 $a^{\circ} T_2 = 1122 \text{ K}$: Transf peritectique $P (X_{Sn} = 0,75 ; T_2 = 1122 \text{ K})$

Année Universitaire

Durée : 2h

Chimie Inorganique

Autour de l'étain (Sn)

Problème I : Diagramme binaire d'équilibre de phase solide liquide (Pt-Sn) (10 points)

On se propose dans ce problème de tracer une partie du diagramme solide-liquide ($x_{Sn} \in [0 - 0,8]$), température en fonction de la fraction molaire en étain (Sn), $T = f(x_{Sn})$, du système binaire platine-étain (Pt - Sn) sous la pression $p = 1 \text{ bar}$. On dispose des données suivantes :

- Présence de trois composés définis :

Composé défini	Température (K)	Nature de la fusion
$Pt_3Sn_{(s)}$ C_1	1700	Fusion congruente
$PtSn_{(s)}$ C_2	1580	Fusion congruente
$Pt_2Sn_3_{(s)}$ C_3	1122	Fusion non congruente

- Température de fusion du Pt : $T_{fus}(\text{Pt}) = 2041 \text{ K}$
- Les masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de : Sn = 118,7 ; Pt = 195,1.

- Existence de trois paliers invariants définis par les équilibres :

- $\triangleright$ A 1692 K : liquide ($x_{Sn} = 0,21$) $\rightleftharpoons$ solution riche en Pt ($x_{Sn} = 0,15$) + $Pt_3Sn_{(s)}$
- $\triangleright$ A 1475 K : liquide ($w_{Sn} = 0,29$) $\rightleftharpoons$ $Pt_3Sn_{(s)}$ + $PtSn_{(s)}$
- $\triangleright$ A 1122 K : liquide ($x_{Sn} = 0,75$) + $PtSn_{(s)}$ $\rightleftharpoons$ $Pt_2Sn_3_{(s)}$
- La limite de solubilité de Sn dans le solide Pt varie linéairement de $x_{Sn} = 0,082$ (à 1100 K) à $x_{Sn} = 0,15$ (solubilité maximale à 1692 K).

- Déterminer les positions (x_{Sn}) des composés définis dans le diagramme binaire.

$C_1 : Pt_3Sn \begin{cases} u=3 \\ v=1 \end{cases}$ $X_{Sn}^{C_1} = \frac{v}{u+v} = \frac{1}{1+3} = 0,25$	$C_2 : PtSn \begin{cases} u=1 \\ v=1 \end{cases}$ $X_{Sn}^{C_2} = \frac{1}{1+1} = 0,5$	$C_3 : Pt_2Sn_3 \begin{cases} u=2 \\ v=3 \end{cases}$ $X_{Sn}^{C_3} = \frac{3}{2+3} = \frac{3}{5} = 0,6$
--	---	---

- Déterminer la fraction molaire en étain du liquide correspondant au palier à 1475 K.

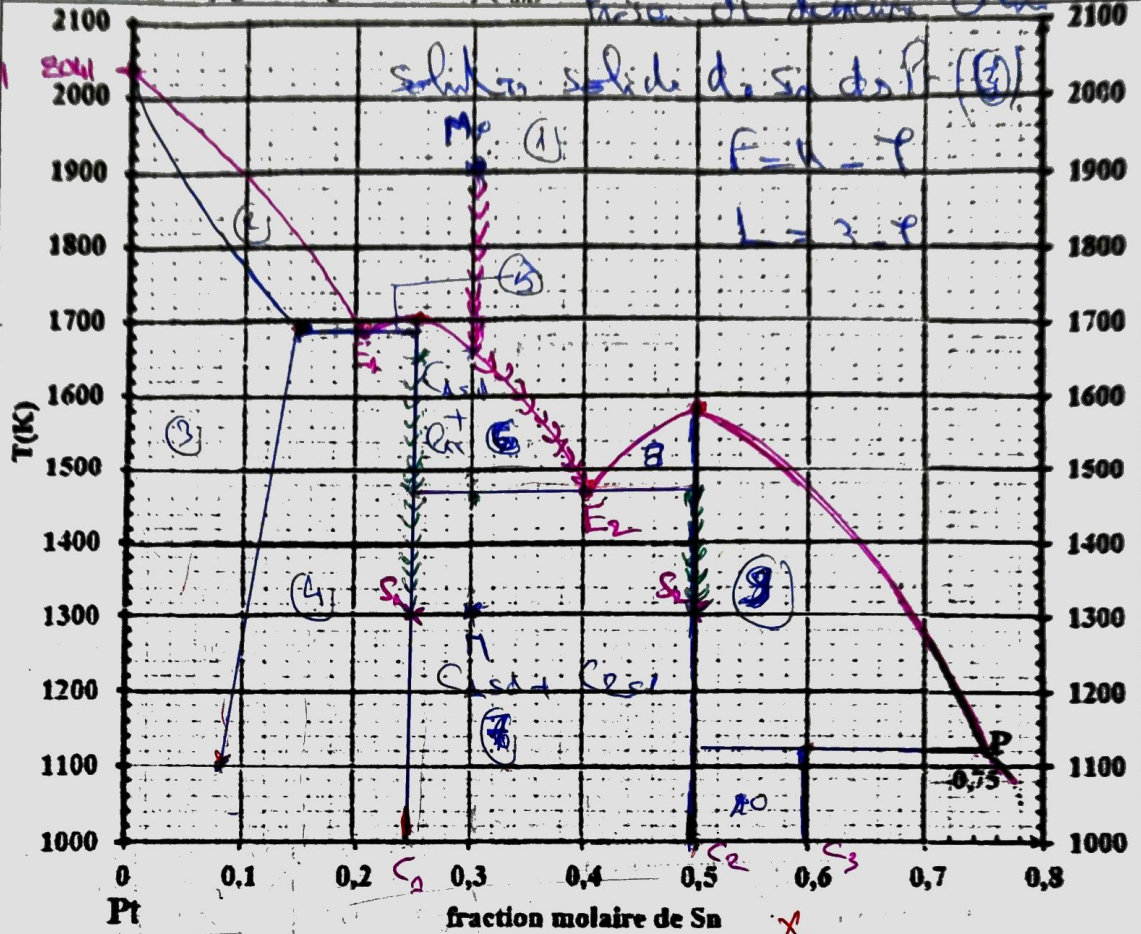
$$X_{Sn} = \frac{w_{Sn}}{w_{Sn} + (1 - w_{Sn}) \cdot \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}}} = \frac{0,29}{0,29 + (1 - 0,29) \cdot \frac{118,7}{195,1}}$$

$$X_{Sn}^{L, E_2} = 0,4$$

$$Rq : w_{Sn} = \frac{X_{Sn}}{X_{Sn} + (1 - X_{Sn}) \cdot \frac{M_{Pt}}{M_{Sn}}}$$

Sn est partiellement soluble dans Pt à l'état solide : présence d'un cône de solubilité du côté de Pt :

3. Compléter le tracé du diagramme $T = f(x_{Sn})$.



4. Indexer la partie du diagramme (huit domaines) comprise entre $x_{Sn} = 0$ et $x_{Sn} = 0,5$.

- | | | |
|--|--|--|
| ①: liquide (liq) | ⑤: liq + Pt ₃ Sn sd | ⑨: Pt ₃ Sn sd + liq |
| ②: solide solide riche (Pt) + liq | ⑥: Pt ₃ Sn sd + liq | ⑩: Pt ₃ Sn sd + Pt ₃ Sn sd |
| ③: solide solide riche en Pt | ⑦: Pt ₃ Sn sd + Pt ₃ Sn sd | |
| ④: solide solide riche (Pt) + Pt ₃ Sn | ⑧: liq + Pt ₃ Sn sd | |

5. Considérons le mélange Pt - Sn de composition $x_{Sn} = 0,3$

a. Établir les expressions puis calculer les masses de platine et d'étain qu'il faut utiliser pour avoir une masse totale de 50 g de ce mélange.

$$m_0 = 50 \text{ g} \quad ; \quad x_{Sn}^0 = 0,3$$

$$W_{Sn} = \frac{x_{Sn}}{x_{Sn} + (1 - x_{Sn}) \cdot \frac{M_{Pt}}{M_{Sn}}}$$

$$W_{Sn} = \frac{0,3}{0,3 + (1 - 0,3) \cdot \frac{195,1}{118,7}} = 0,206$$

$$W_{Pt} = \frac{0,7}{0,3 + (1 - 0,3) \cdot \frac{195,1}{118,7}} = 0,794$$

$$m_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_0} \text{ donc } m_{Sn} = m_0 \cdot W_{Sn}$$

$$m_{Sn} = 50(0,206) = 10,3 \text{ g}$$

$$m_{Pt} = m_0 - m_{Sn}$$

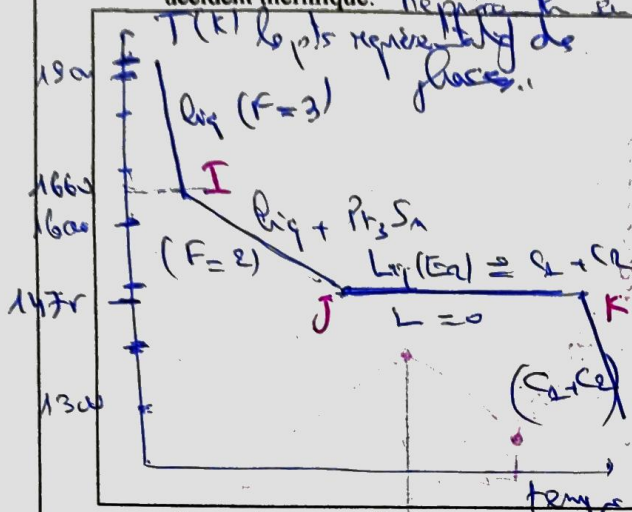
$$m_{Pt} = 50 - 10,3$$

$$m_{Pt} = 39,7 \text{ g}$$

$$m_{Pt} = \frac{m_{Pt}}{m_{Pt}} = \frac{39,7}{195,1} = 0,203$$

$3Pt + Sn \longrightarrow Pt_3Sn$ chem. solide (K₂ & Co)
chem. solide par la phase liq

b. Ce mélange est porté à 1900 K puis refroidi à 1300 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement, en précisant le phénomène observé pour chaque accident thermique.



I : apparait du 1^{er} grain (1^{er} cristal) de Pt_3Sn (C₂ sd)
 J : apparait du 1^{er} cristal (gren) de C₂ sd (Pt_3Sn)
 K : disparait de la dernière gte liq de.

c. Donner la composition (en pourcentage molaire) de Pt et de Sn dans chacune des phases constituant le mélange à 1300 K.

$T = 1300 K$: $ME (Pt_3Sn_{sd} + PtSn_{sd} : C_{1sd} + C_{2sd})$

$X_{Pt}^{C_1} = \frac{u_{xdr}}{u+x} = \frac{3xdr}{1+3} = 0.75\%$ $C_2 : PtSn$
 $X_{Sn}^{C_1} = \frac{N}{u+x} = \frac{1}{1+3} = 0.25\%$ $X_{Pt}^{C_2} = \frac{1xdr}{1+1} = 0.50\%$
 $\% X_{Sn}^{C_2} = \frac{1}{1+1} xdr = 50\%$

d. Calculer le nombre de mole totale de chacune des phases.

R.S.I

$M_0 = M_{Pt} + M_{Sn} = \frac{m_{Pt}}{M_{Pt}} + \frac{m_{Sn}}{M_{Sn}}$
 $M_0 = \frac{39.7}{197.1} + \frac{10.3}{118.7} \Rightarrow M_0 = 0.29 mol$

$M_{S_1} + M_{S_2} = M_0 = 0.29 mol$
 $\frac{M_{S_1}}{M_{S_2}} = \frac{n_{S_2}}{n_{S_1}} = \frac{0.1 - 0.3}{0.3 - 0.1} = 4 \Rightarrow \begin{cases} M_{S_1} + M_{S_2} = M \\ M_{S_1} = 4M_{S_2} \end{cases}$
 $M_{S_2} = 0.058 mol$ de $M_{S_1} = 0.232 mol$

e. Déterminer :

i- le nombre de mole des composés définis dans chacune des phases.

amphal $S_1 - C_1 : Pt_3Sn (u+x) = 4$ amphal $S_2 : PtSn$
 $M_{C_1} = \frac{M_{S_1}}{4} = 0.058 mol$ $u+x=2$ de $M_{C_2} = \frac{M_{S_2}}{2} = 0.029 mol$

ii- le nombre de mole de Pt dans chacune des phases.

$C_1 : Pt_3Sn$ $C_2 : PtSn$
 $M_{Pt}^{C_1} = 3 M_{C_1} = 0.174 mol$ $M_{Pt}^{C_2} = M_{C_2} = 0.029 mol$
 $= 3(0.058)$

(I) : (II) : (III) : (IV) : V : VI : VII

Problème II : Diagrammes E-pH et courbes I-E de l'étain (Sn) (20 points)

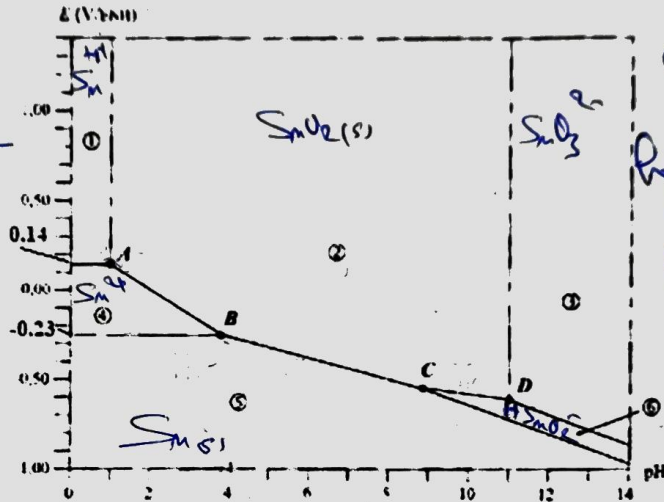
Partie A : Diagrammes E-pH de l'étain (Sn) (10 pts)

Un diagramme potentiel-pH simplifié de l'étain est représenté ci-dessous. Les espèces prises en compte sont Sn(s) , $\text{SnO}_2\text{(s)}$, $\text{HSnO}_2\text{(aq)}$, $\text{SnO}_3^{2-}\text{(aq)}$, $\text{Sn}^{2+}\text{(aq)}$ et $\text{Sn}^{4+}\text{(aq)}$.

Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à $C_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes. On donne aussi

$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$; $E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$; $\frac{R \times T}{F} \ln x = 0,06 \log x$ (en V)

pour dissolution



- Attribuer à chaque espèce de l'étain son domaine de stabilité en indiquant son nom (domaine d'existence (DE) ou domaine de prédominance (DP)).

espèces	Sn(s)	$\text{SnO}_2\text{(s)}$	$\text{HSnO}_2\text{(aq)}$	SnO_3^{2-}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
nom	5	IN	II	IV	III	IV

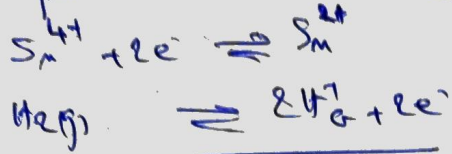
DE	III	II	I
III	Sn^{4+} (1)	$\text{SnO}_2\text{(s)}$ (2)	SnO_3^{2-} (3)
II	Sn^{2+} (4)	$\text{HSnO}_2\text{(aq)}$ (6)	
I	(5)	Sn(s)	

pH ↑ ; le charge de l'espèce diminue
zone de corrosion : (1) + (3) + (4) + (6)
zone d'immunité : domaine (5)
zone de passivation : (2)

$$nFE^0 = \Delta_r G^0 = \left(2 \mu_{H^+}^0 + \mu_{Sn^{2+}}^0 + 2 \mu_{H_2O}^0 \right) - \left(\mu_{Sn^{4+}}^0 + \mu_{H_2}^0 + 4 \mu_{H_2O}^0 \right)$$

2. Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard du couple Sn^{4+}/Sn^{2+} et déterminer la pente de la droite AB.

de la fonction Sn^{4+}/Sn^{2+} : (I) (II)



$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

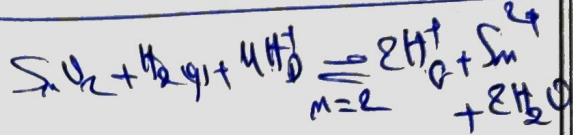
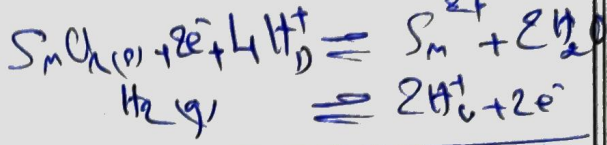
Caractériser sur la droite Franck

$$[Sn^{4+}] = [Sn^{2+}]$$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0$$

$$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,14 \text{ (V/E.S.H.)}$$

de AB : Fonction Sn^{4+}/Sn^{2+}



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^4}{[Sn^{2+}]}$$

$$E = E^0 - 0,03 \log C_n - 0,12 pH$$

$$= \text{pente (AB)} = -0,12$$

3. Retrouver par un calcul la valeur du pH en B. Qu'observe-t-on en ce point ?   crire l'équation de la réaction correspondante.

de (AB) : $SnO_2(s) / Sn^{2+}$

$$E_{SnO_2/Sn^{2+}} = E^0_{SnO_2/Sn^{2+}} - 0,03 \log C_n - 0,12 pH$$

$$pH = pH_B \Rightarrow E_{SnO_2/Sn^{2+}} = -0,23 \text{ V}$$

$$E^0_{SnO_2/Sn^{2+}} - 0,03 \log C_n - 0,12 pH_B = -0,23$$

$$pH_B = \frac{0,14 - 0,03 \log 10^{-3} + 0,23}{0,12}$$

$$pH_B = 3,83$$

Amont B : Sn^{4+} , Sn^{2+} et SnO_2

sont en équilibre

$pH > pH_B$: Sn^{4+} et SnO_2 sont

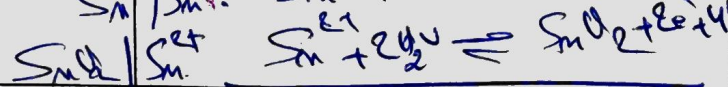
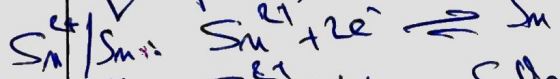
en équilibre avec Sn^{2+}

totallement prédominer

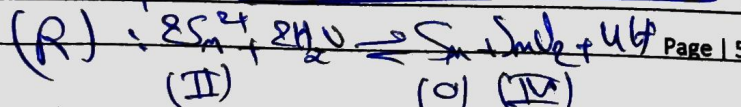
Sn^{4+} et SnO_2 dans Sn^{2+}

sont donc également prédominants

pour $pH > pH_B$

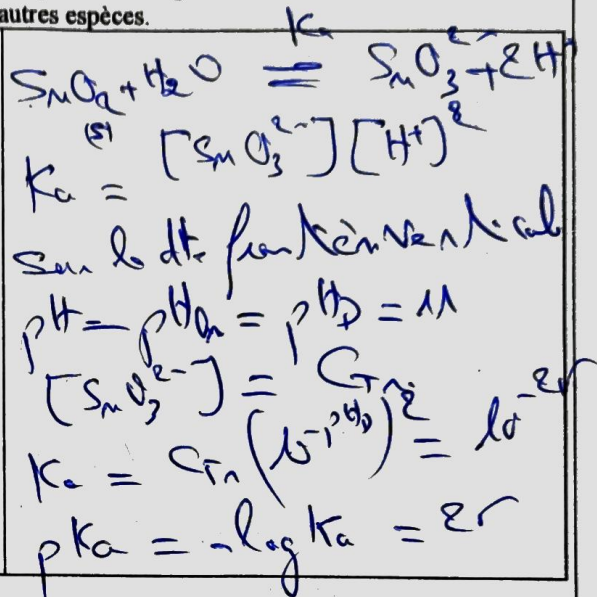
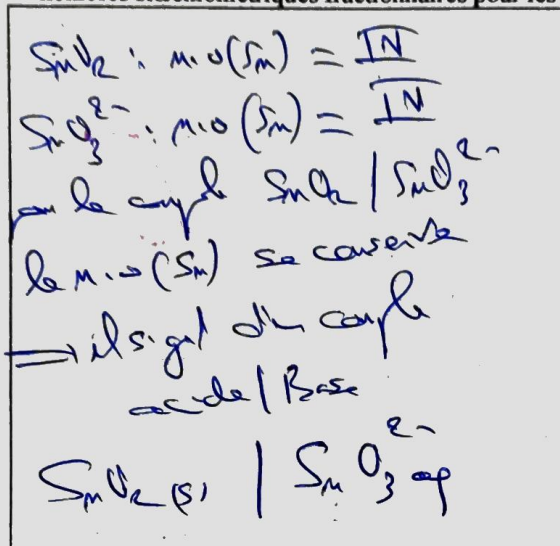


Sn^{4+} ne diminue pas dans Sn et SnO_2



$$C_{\text{Sn}} = 10^{-3} \text{ mol/L}$$

4. Montrer que le couple $\text{SnO}_2(\text{s}) / \text{SnO}_3^{2-}(\text{aq})$ est un couple acide/base. Dédurre du diagramme la valeur de sa constante d'acidité K_a puis son $\text{p}K_a$, exprimés pour un proton échangé et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

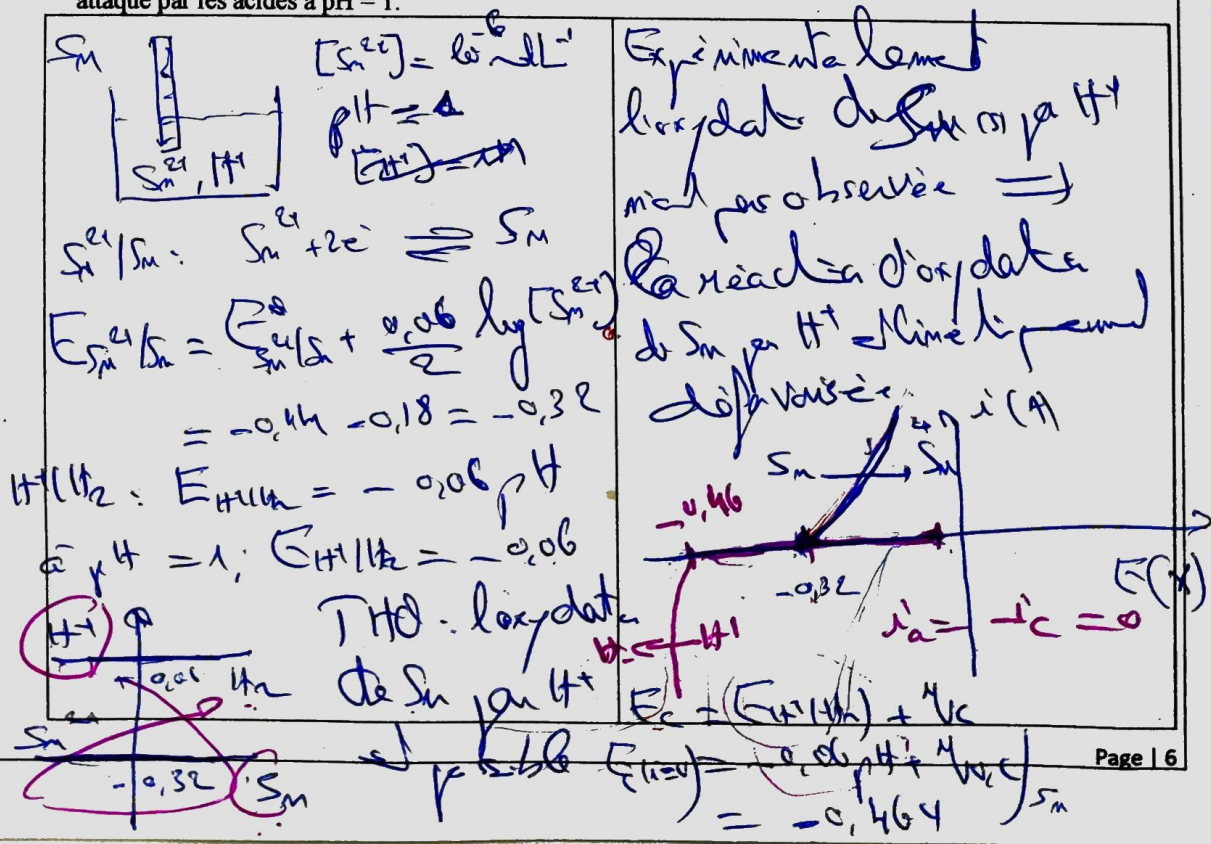


Partie B. courbes I-E de l'étain (Sn) (10 pts)

L'expérience montre que l'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+) à $\text{pH} = 1$. Sachant que la surtension cathodique $\eta_c(\text{H}^+/\text{H}_2)$ vaut $-0,4 \text{ V}$ sur l'étain et $-0,1 \text{ V}$ sur le platine et que $C_0 = 10^{-6} \text{ mol/L}$ et $\text{P}_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$. On donne aussi à 298 K les potentiels redox standard suivants (à $\text{pH} = 0$)

Couples	Sn^{2+}/Sn	H^+/H_2	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	I_2/I^-
$E^0(\text{V/ESH})$	-0,14	0	0,15	1,23	0,62

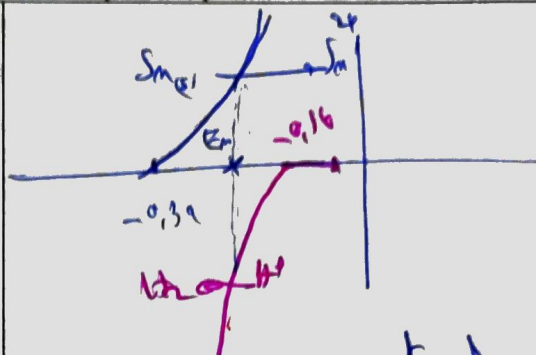
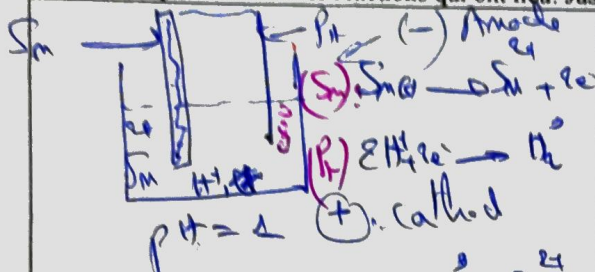
1. Donner l'allure des courbes intensité-potential qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par les acides à $\text{pH} = 1$.



$$E_c = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + \eta_c = -0,06 \text{ pH} + \eta_c$$

$$E_c(\text{I}^-) = -0,06 \text{ pH} + \eta_{0,1} \text{ c}$$

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 en présentant la nouvelle courbe I-E.



la corrosion de la lame de (Sn) s'observe car la réaction d'oxydation est cinétiquement favorisée

$$E_{\text{eq}}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,32 \text{ V}$$

$$E_c = E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} + \eta_c$$

$$E_c(\text{I}^-) = -0,06 \text{ pH} + \eta_{0,1} \text{ c} = -0,16 \text{ V}$$

les deux courbes présentent une zone commune de présence d'un pic de franchissement d'axe

E_m qui montre $i_a = i_c = i_{\text{conc de vol}}$

3. Lorsque la solution aqueuse (acidifiée à $\text{pH} = 0$) contient comme espèces électroactives : H^+ , I^- , Sn^{2+} et Sn^{4+} (en concentrations comparables), l'allure de la courbe intensité-potential est donnée ci-dessous. Sachant que les couples I_2 / I^- sont des systèmes rapides sur une électrode de platine. Cependant, les couples $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sont des systèmes lents (on donne l'ordre de grandeurs des surtensions en valeur absolue : 0,1 V).

- a. Compléter et interpréter l'allure de cette courbe en identifiant les réactions électrochimiques mises en jeu.

