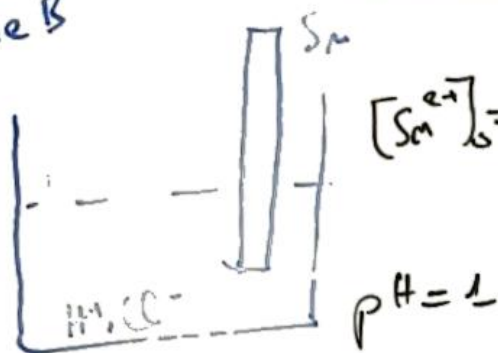
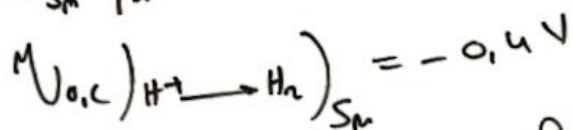


Partie B



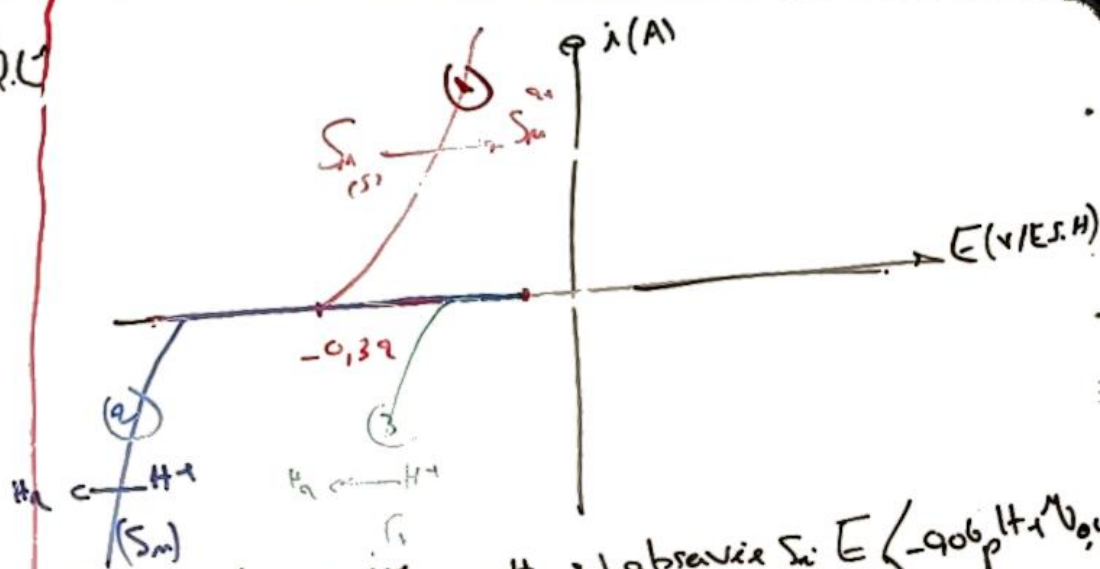
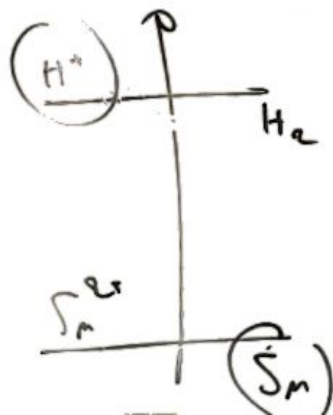
$$E_{S_m^{2+}/S_m}^\ominus = -0,14 \text{ (V/E.S.H)}$$



$$E_{eq}(S_m^{2+}/S_m) = E_{S_m^{2+}/S_m}^\ominus + \frac{0,06}{2} \log [S_m^{2+}]_0$$

$$= -0,14 - 0,18 = -0,32 \text{ V}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0,06 pH = -0,06 \text{ V}$$



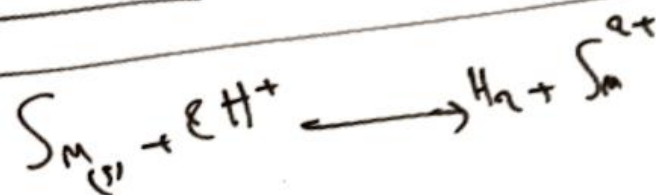
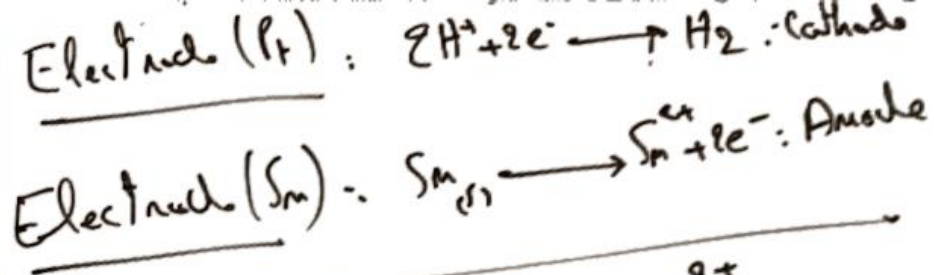
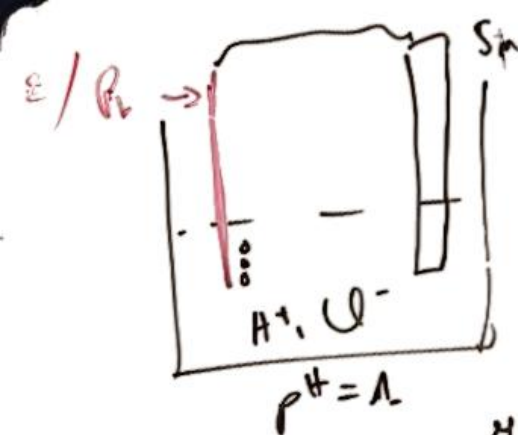
la réduction de  $H^+ \rightarrow H_2$  observée  $S_m$   $E < -0,06 pH + 0,03$

$$E(-0,06 - 0,4) = -0,46$$

les courbes (a) et (b) ont un point commun pour donner  
 $i_a = -i_c = 0 \text{ A}$

$\Rightarrow$  l'oxydation de  $S_m$  n'est pas observée.

Car la réduction de  $H^+ \rightarrow H_2$   $S_m(S_m)$  se fait  
 en un blocage cinétique ( $M_{(O.C)}/S_m$ ) très élevé



$E_c = E_{H^+/H_2} + \eta_{0,c}$

la réduction de  $H^+ \rightarrow H_2$  sur Pt

On observe si  $E < (-0,06 pH + \eta_{0,c})_{Pt}$

$E < -0,06 - 0,1$  donc  $E < -0,16$

Les courbes (1) et (3) montrent une zone commune

$\Rightarrow$  présence d'un pont de franchissement qui

mais  $(i_a = -i_c) \neq 0$  dans l'oxydation de  $Sn_{(s)}$  est observée.

Tank e B

3/  $H^+$ ,  $S_n^{2+}$ ,  $S_n^{4+}$ ,  $I^-$ ,  $H_2O$

Sys  $I_2$   $I^-$   $S_n$  Pt : rapid

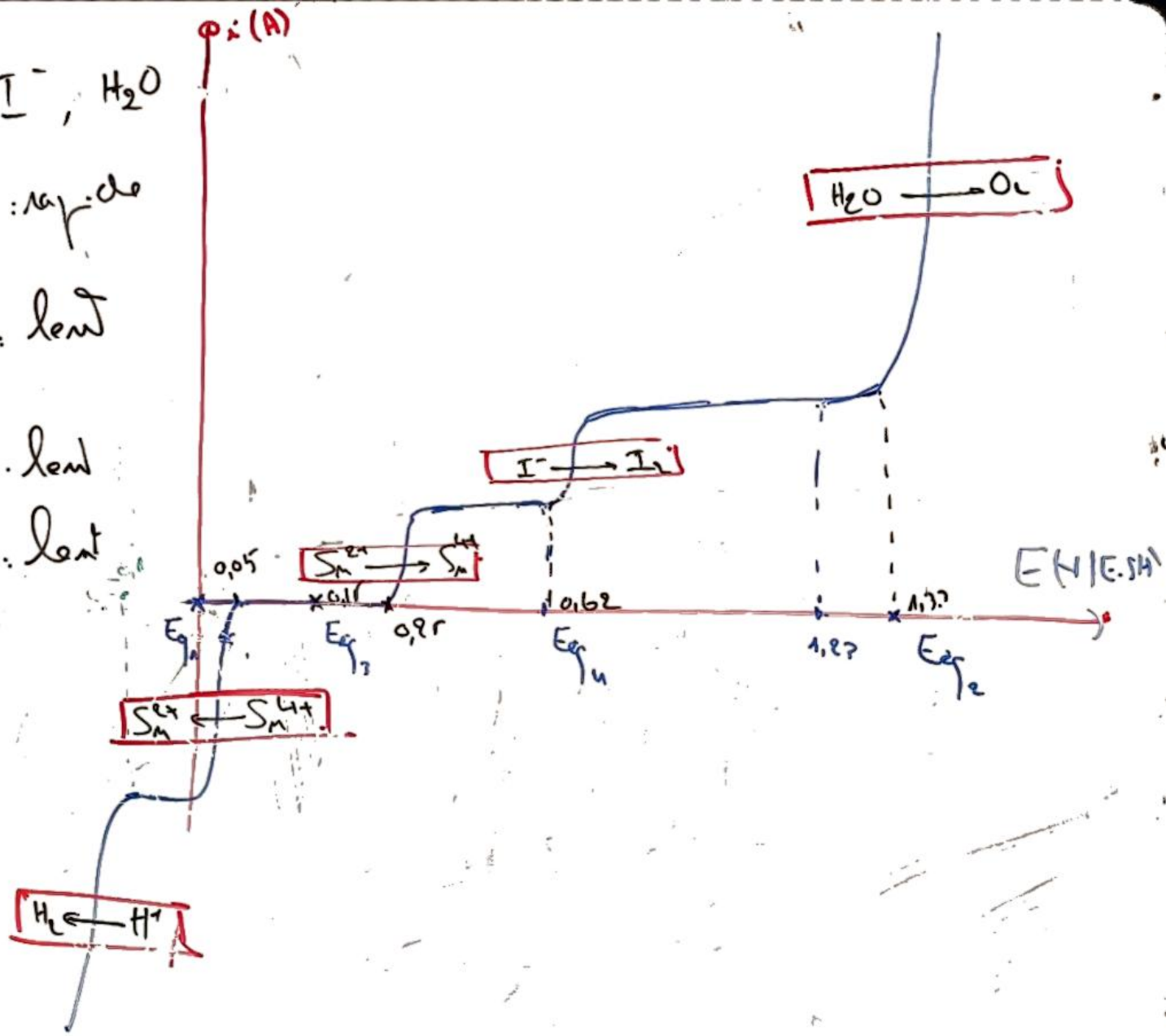
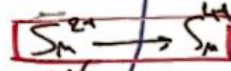
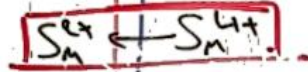
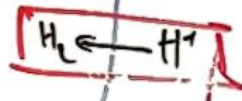
Sys  $S_n^{4+}$   $S_n^{2+}$   $S_n$  Pt : lent

Sys  $H^+$   $H_2$   $S_n$  Pt : lent

C/c  $H_2$   $H_2O$   $S_n$  Pt : lent

$$U_{0,0} = 0,1 \text{ V}$$

$$U_{0,0} = -0,1 \text{ V}$$



Sys. Solvant.  
 $H^+ | H_2$  sur Pt: lent  
 $H^+ \rightarrow H_2$  : cathode réduite  
 observée  $E(E_{eq} + V_{0,c})$   
 $E(-0,06 pH + V_{0,c}) : E(-0,1 V)$

$O_2 | H_2O : H_2O \rightarrow O_2$   
 Cathode oxydation observée  $E$   
 $E(E_{eq}(O_2 | H_2O) + V_{0,a})$   
 $E(1,23 - 0,06 pH + V_{0,a}) = 1,33$

Sys  $(S_m^{4+} | S_m^{2+} \text{ sur Pt})$  : lent  
 $E_{eq}(S_m^{4+} | S_m^{2+}) : E_{eq} = E_{S_m^{4+}/S_m^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[S_m^{4+}]_0}{[S_m^{2+}]_0} = E_{S_m^{4+}/S_m^{2+}}$   
 réduction :  $S_m^{4+} \rightarrow S_m^{2+}$   
 Cathode réduction observée  $E(E_{eq} + V_{0,c} = 0,11 - 0,1 = 0,05$

oxydation :  $S_m^{2+} \rightarrow S_m^{4+}$   
 Cathode oxydation observée  $E$   
 $E(E_{eq} + V_{0,a}) = 0,11 - 0,1 = 0,01 V$   
 système  $(I_2 | I^-)$  sur Pt : rapide  
 oxydation de  $I^- \rightarrow I_2$   
 Cathode oxydation observée  $E$   
 $E(E_{eq}(I_2 | I^-)) : E_{I_2 | I^-} = 0,62$   
 $I_2 + 2I^- \rightleftharpoons 2I^-$   
 $E_{I_2} = E^\ominus + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2]_0}{[I^-]_0^2}$

1) b) Solution ( $pH=0$ )  
 $H^+, I^- ; S_m^{4+}, H_2O$   
 système solvant (lent)  
 réduction  $H^+ \rightarrow H_2$   
 $E(E_{eq}(H^+ | H_2) + V_{0,c})$   
 $E(-0,06 pH + V_{0,c}) = -0,1$   
 oxydation  $H_2O \rightarrow O_2$   
 $E(E_{eq}(O_2 | H_2O) + V_{0,a})$   
 $E(1,23 - 0,06 pH + V_{0,a})$   
 $= E 1,33 V$   
 système  $S_m^{4+} | S_m^{2+}$  sur Pt (lent)  
 réduction :  $S_m^{4+} \rightarrow S_m^{2+}$   
 $E(E_{eq} + V_{0,c}) = \text{branche cathodique}$   
 $E(0,11 - 0,1) = 0,01 V$

système  $I_2 | I^-$  sur Pt : rapide  
 oxydation :  $I^- \rightarrow I_2$   
 $E(E_{eq} = E^\ominus_{I_2 | I^-} = 0,62 V)$   
 $\Rightarrow$  branche anodique avec  
 palier de diffusion  $[I^-]_0$  faible

$$\left( \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{3,55} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,082 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$$

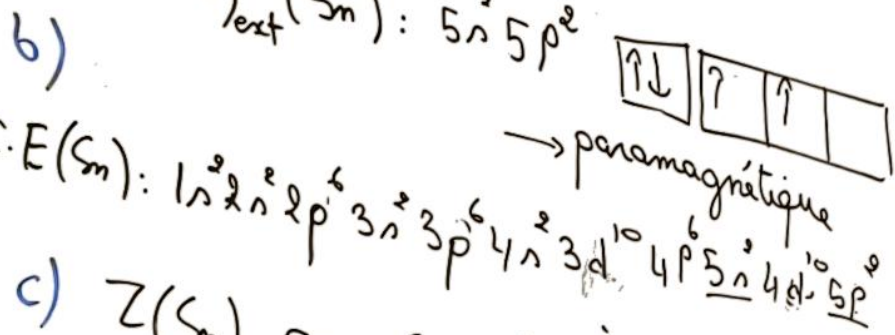
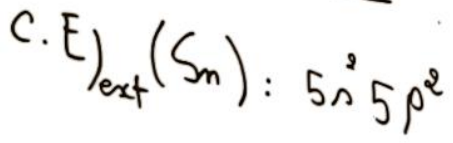
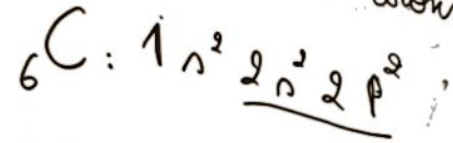
$$= 10,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 10,82 \text{ \AA}$$

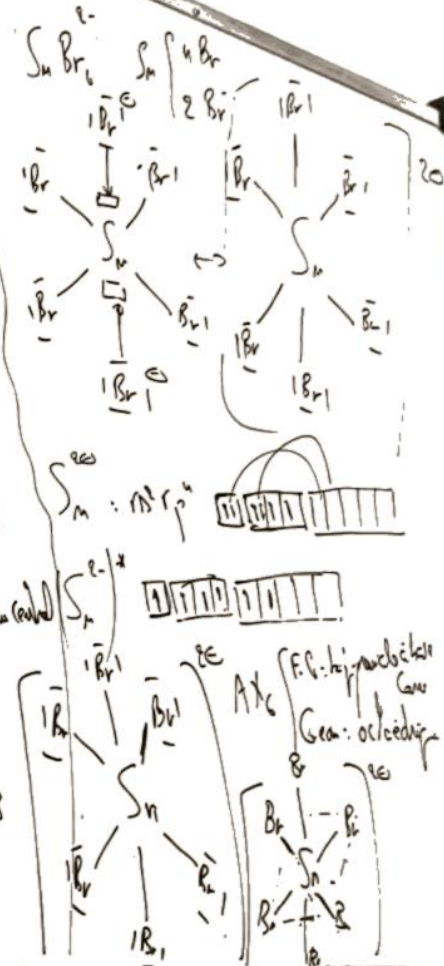
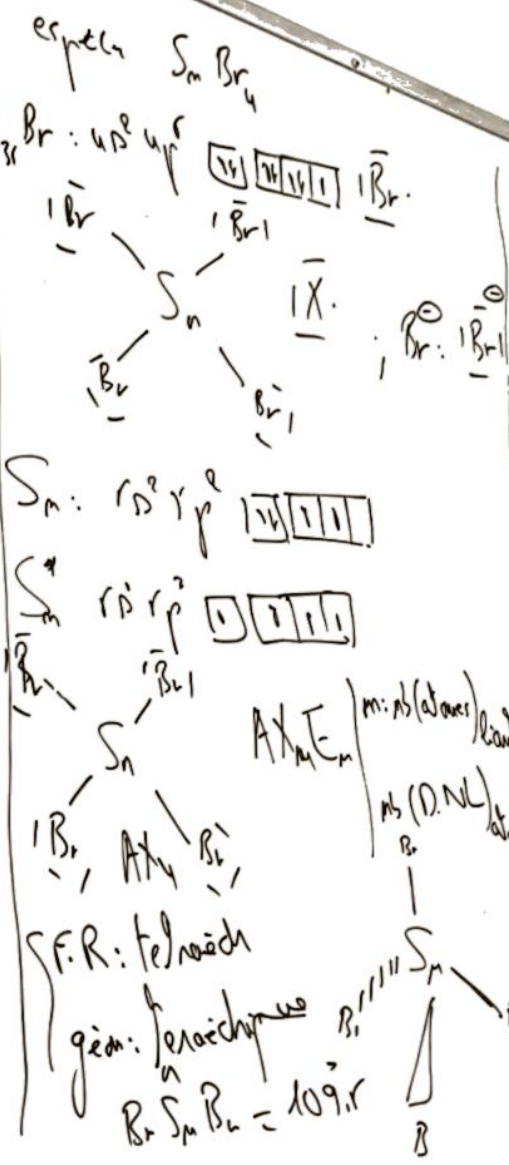
$$= 1082 \text{ pm}$$

⑤  $\text{Sn} \in \begin{cases} 5^{\text{ème}} \text{ ligne} \\ 14^{\text{ème}} \text{ colonne de } 6C \end{cases}$

a) 2 éléments E à la 14<sup>ème</sup> colonne: 5<sup>ème</sup> couche de valence



c)  $Z(\text{Sn}) = 50$ : Sn est le 50<sup>ème</sup> élément du tableau périodique



Partie B

3/  $H^+$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $I^-$ ,  $H_2O$

Sys  $I_2 / I^-$  sur Pt : cap-de

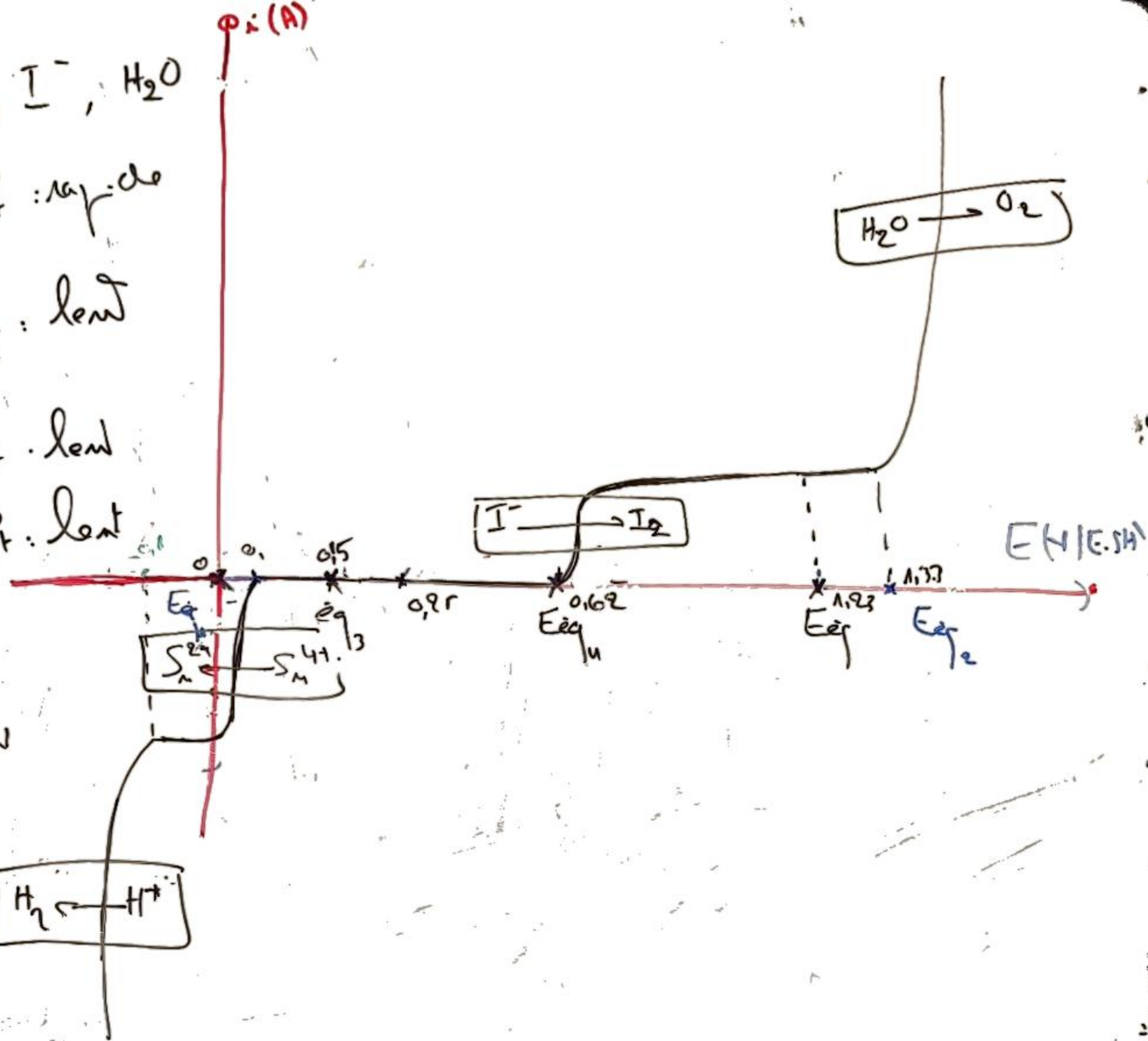
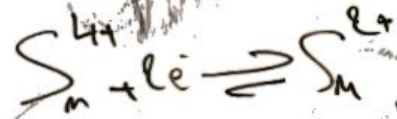
Sys  $Sn^{4+} / Sn^{2+}$  sur Pt : lent

Sys  $H^+ / H_2$  sur Pt : lent

C/c  $H_2 / H_2O$  sur Pt : lent

$$U_{O_2} = 0,1 \text{ V}$$

$$U_{H_2} = -0,1 \text{ V}$$



PT 2018

cristal  $K_2[SnBr_6]_v$

① \* Les anions  $SnBr_6^{2-}$  occupent les sommets et les centres des faces :  
arrangement CFC (a)

\* Les cations  $K^+$  occupent la totalité des sites tétraédriques :  
arrangement cubique simple ( $\frac{a}{2}$ )

②  $K_2[SnBr_6]_v$  cristallise selon la structure antifructose  $M_2X$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} \quad Z(K^+) &= 8 \times 1 = 8 \\ Z(SnBr_6^{2-}) &= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \\ \text{par maille } (8 K^+, 4 SnBr_6^{2-}) \\ &4 (2 K^+, SnBr_6^{2-}) \\ &4 K_2[SnBr_6] \end{aligned}$$

$$g.f: K_2[SnBr_6] \quad \begin{cases} v=2 \\ v=1 \end{cases}$$

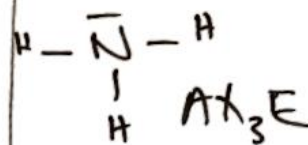
nb de g.f par maille : 4

$$\textcircled{4} \quad \rho_c = 3,55 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_c = \frac{nb(g.f) \times M_{(g.f)}}{N_A V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times M_{K_2[SnBr_6]}}{N_A a^3}$$

$$a = \left( \frac{4 \times M_{K_2[SnBr_6]}}{N_A \rho_c} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ pm} &= 10^{-12} \text{ m} \\ &= 10^{-10} \text{ cm} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\ &= 10^{-8} \text{ cm} \\ 1 \text{ nm} &= 10^{-9} \text{ m} \\ &= 10^{-7} \text{ cm} \end{aligned}$$



PT 2018

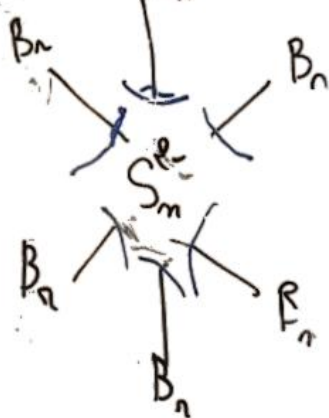


$m.o(B_n) = -I$  (car  $B_n$  est un atome liant)

$\sum m.o = \text{charge totale}$

$$x + 6 \times (-1) = -2 \quad x = 4$$

$$m.o(Sn) = +IV$$



$$m.o(Sn) = +IV$$

$$m.o(B_n) = -I$$

⑧ a)  $P(hkl) : \text{coupe} \begin{cases} \text{OX en } \frac{a^2}{R} : \text{en } \vec{a} : h=1 \\ \text{OY en } \frac{b^2}{R} : \text{en } -\vec{b} : h=-1 \\ \text{OZ en } \frac{c^2}{R} : \text{en } -\vec{c} : l=-1 \end{cases}$

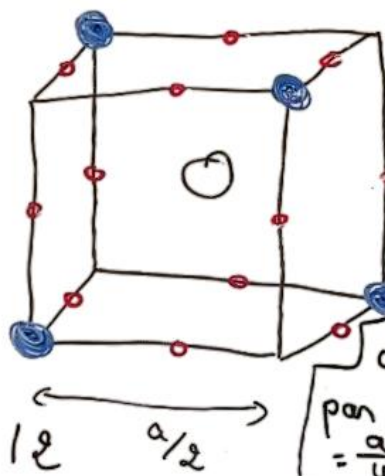
$$(hkl) = (1 \bar{1} \bar{1}) : (\bar{1} 1 1)$$

Rangé  $[u \ v \ w] : \vec{R} = O\vec{H} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$

avec  $u, v$  et  $w$  premiers entre eux

$$\vec{R} = \vec{a} + \vec{b} + 0\vec{c} : R[110]$$

⑨



$\text{Sn}^{4+}$   
 $\text{B}_n^-$   
 $\text{K}^+$

$$N_c(Sn^{4+}) = 6$$

chaque  $\text{Sn}^{4+}$  est entouré par 6  $\text{B}_n^-$  à la m distance  $= \frac{a}{4}$

$$N_c(K^+) = 12$$

car chaque  $\text{K}^+$  est entouré par 12  $\text{B}_n^-$  à la m distance  $= \frac{a\sqrt{3}}{4}$