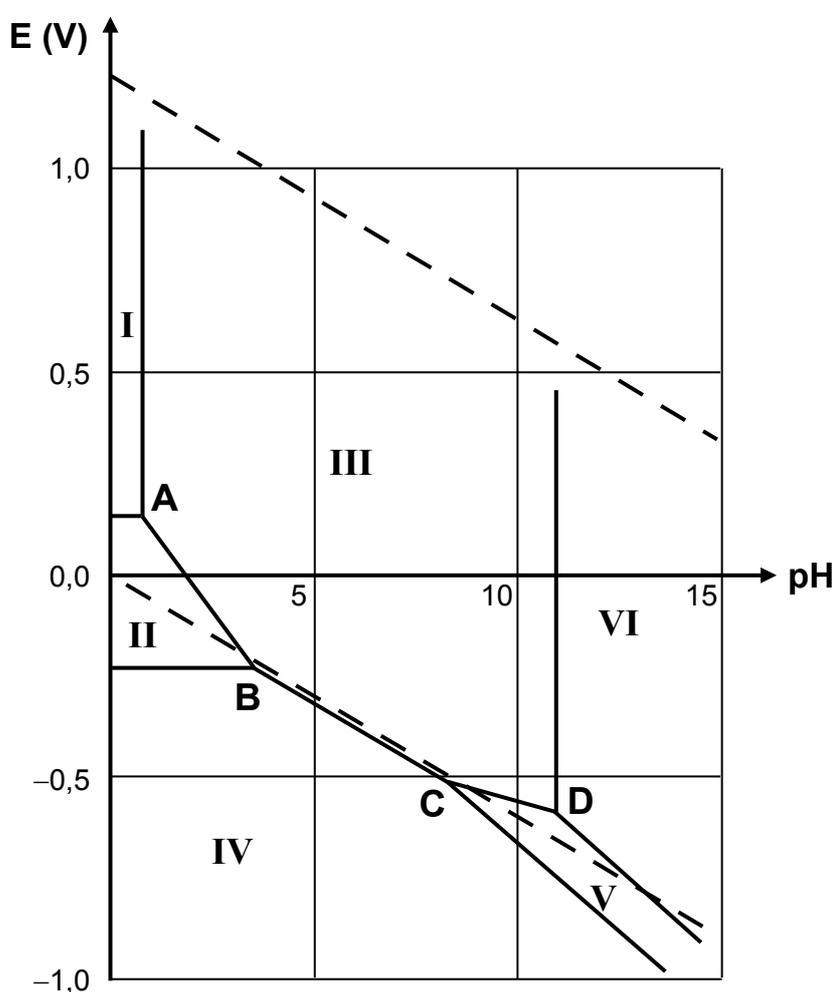


## DM 08 : L'étain en solution aqueuse

A rendre le vendredi 3/03/2017

### Diagramme E-pH de l'étain

Ce diagramme, présenté sur la figure 1 en version simplifiée, a été établi à 25°C, en prenant en compte uniquement les espèces suivantes :  $\text{Sn}_{(s)}$ ,  $\text{SnO}_{2(s)}$ ,  $\text{HSnO}_2^-$ ,  $\text{SnO}_3^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . A l'exception des ions, les deux autres espèces sont solides. Le tracé a été réalisé en considérant que la somme des concentrations en espèces dissoutes est égale à  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; il y a égalité des concentrations à la frontière entre deux espèces dissoutes. Sur la même figure sont portées en traits pointillés les droites correspondant aux couples de l'eau :  $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$ .



**Figure 1**

L'étain est dans la 5<sup>ème</sup> période et la 14<sup>ème</sup> colonne de la classification périodique.

**1.** Déterminer le nombre d'oxydation de l'étain pour chaque espèce. Les différents domaines du diagramme étant numérotés de I à VI, attribuer à chaque espèce son domaine de stabilité. (présenter les résultats sous forme de tableaux)

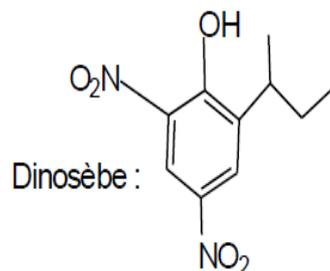
- 2.** Dédurre du diagramme la valeur du potentiel rédox standard du couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  et déterminer la pente de la droite **AB**.
- 3.** Retrouver par le calcul la valeur du pH au point **B** de dismutation de  $\text{Sn}^{2+}$ .
- 4.** Montrer que le couple  $\text{SnO}_{2(s)}/\text{SnO}_3^{2-}$  est un couple acide-base et déduire du diagramme la valeur de sa constante d'acidité  $K_a$ , exprimée pour deux protons échangés ; donner la valeur de  $\text{p}K_a$ .
- 5.** Qu'appelle-t-on domaine de corrosion, d'immunité et de passivation du métal ? Indiquer quels sont les domaines du diagramme E-pH (numérotés de I à VI) qui correspondent respectivement à la corrosion, l'immunité et la passivation de l'étain.

### Dosage du dinosèbe par l'étain

*Certains nitrophénols, tel le dinosèbe, ont une activité herbicide. L'étain permet de le doser dans un échantillon commercial. Le protocole expérimental est proposé comme suit :*

*Prélever une masse  $m = 2,0 \text{ g}$  de produit commercial puis l'introduire dans une fiole jaugée ; compléter le volume à 500 mL avec de l'eau. Y prélever un volume de 10 mL puis le verser dans un ballon rodé, surmonté d'un réfrigérant ; ajouter au contenu du ballon des volumes de 10 mL d'acide éthanoïque glacial, de 6 mL d'acide chlorhydrique concentré et de 20 mL d'une solution de chlorure stanneux ( $\text{Sn}^{2+}, 2\text{Cl}^-$ ) acidifiée. La solution de chlorure stanneux est à  $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .*

*Porter ce mélange à ébullition pendant 30 min.*



- 6.** Sous quelle forme soluble, en milieu très acide, les ions  $\text{Sn}^{2+}$  sont-ils oxydés ? Le dinosèbe, noté  $\text{R}(\text{NO}_2)_2$ , est réduit en  $\text{R}(\text{NH}_3^+)_2$  ; en déduire l'équation-bilan de la réaction des ions stanneux sur le dinosèbe.

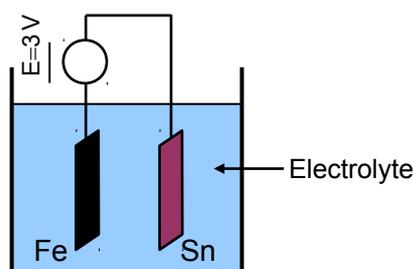
*Le protocole expérimental se poursuit ainsi : refroidir le système, y ajouter quelques millilitres d'iodure de potassium et un peu d'empois d'amidon. Doser alors avec du dichromate de potassium de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  jusqu'au virage au bleu-violet ; le volume de titrant versé est alors de 11,4 mL .*

- 7.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage de l'excès d'ions stanneux par les ions dichromates.
- 8.** Préciser l'équation-bilan de la réaction qui a lieu après disparition des ions stanneux. Justifier l'apparition de la couleur bleu-violet.
- 9.** En déduire la quantité de matière de dinosèbe dans l'échantillon ainsi que le pourcentage massique de dinosèbe.
- 10.** Pourquoi faut-il titrer la solution de chlorure stanneux juste avant de l'utiliser ?

## Étamage

Une application importante de l'étain est l'étamage : une boîte de conserve en fer blanc est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain pour la protéger.

Une expérience d'étamage est effectuée à la température de 25°C sur un échantillon de fer de surface totale  $S = 240 \text{ cm}^2$ . L'électrolyte est constitué d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique et d'une solution d'ions  $\text{Sn}^{2+}$ ; différents produits d'addition maintiennent son pH à une valeur proche de 0. L'étain intervient pour cette étude par le couple rédox  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$ .



**Figure 2**

- 11.** Compléter le schéma de la figure 2, en précisant la polarité du générateur ainsi que le sens de passage du courant. Qualifier chaque électrode du terme « anode » ou « cathode ».
- 12.** Un petit dégagement gazeux est observé au niveau de l'électrode en fer. Quel est-il ?
- 13.** Exprimer puis calculer la masse d'étain maximale déposée sur le fer, sachant que l'intensité totale du courant est  $I = 1,0 \text{ A}$  et que l'électrolyse est arrêtée au bout de 4 min.

### Données numériques générales

Masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :      H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ;

Cl : 35,5 ; Sn : 118,7 ; Bi : 209,0

Constante des gaz parfaits :                               $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro :                                     $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau :                               $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

### Données électrochimiques

Constante de Faraday :       $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$                                $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$  (à 25°C)

Potentils standard d'oxydoréduction (à 25°C et pH = 0)

Couple	Potentiel $E^\circ(\text{V})$	Couple	Potentiel $E^\circ(\text{V})$
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44	$\text{HSnO}_{2(\text{aq})}^- / \text{Sn}_{(\text{s})}$	0,33
$\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,14	$\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}_{(\text{aq})}^-$	0,62
$\text{S}_4\text{O}_{6(\text{aq})}^{2-} / \text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$	0,09	$\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{aq})}^{2-} / \text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$	1,33
$\text{SnO}_{2(\text{s})} / \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+}$	0,14		