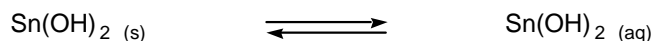


Problème V :

Etude de la solubilité de l'étain (II)

Le diagramme de variation de la solubilité $S_{\text{Sn(II)}}$ de l'étain (II) en solution aqueuse en fonction du pH en milieu non complexant est représenté à la *figure 1*. On définit la solubilité $S_{\text{Sn(II)}}$ de l'étain (II) comme la somme des concentrations de ses diverses formes solubles en équilibre avec sa forme insoluble.

- 1- Indiquer sur une échelle de pH (0-14) les domaines de prédominance des différentes solubles de l'étain (II). Exprimer la solubilité totale de l'étain en fonction des concentrations en ces différentes formes solubles.
- 2- Utilisant les données précédentes et le produit de solubilité de l'hydroxyde d'étain, déterminer la solubilité propre de la forme moléculaire Sn(OH)_2 (ou solubilité intrinsèque) caractérisant l'équilibre hétérogène :



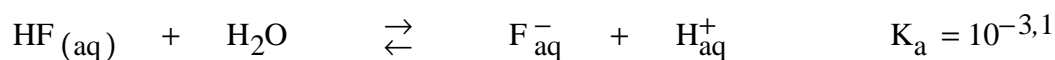
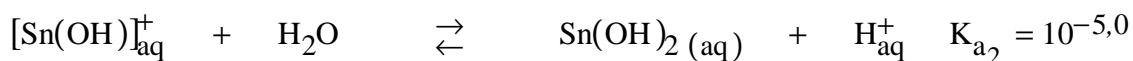
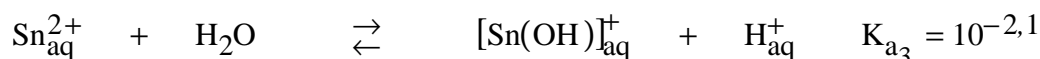
- 3- On introduit 10^{-3} mole de chlorure d'étain SnCl_2 dans 1 litre d'eau.
 - a- Calculer le pH d'équilibre de la solution ainsi préparée.
 - b- Calculer les concentrations de toutes les espèces ioniques en solution. Pour répondre à cette question, on pourra faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qu'il conviendra de justifier a posteriori.
- 4- Déterminer le pH de la solution aqueuse obtenue en dissolvant 10^{-3} mole de chlorure d'étain SnCl_2 dans 1 litre d'acide fluorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 5- On considère la pile électrochimique constituée de deux compartiments (1) et (2), de même volume, reliés l'un à l'autre par un pont salin. Le compartiment (1) contient une solution aqueuse, composée d'hexacyanocobaltate (II) de sodium $[\text{Co(CN)}_6^{4-} ; 4 \text{ Na}^+]$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de hexacyanocobaltate(III) de sodium $[\text{Co(CN)}_6^{3-} ; 3 \text{ Na}^+]$ également à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle est placée une électrode de platine. Le compartiment (2) contient une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'étain (II) SnCl_2 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a- Justifier le fait qu'on ait constitué deux électrodes.

Problème

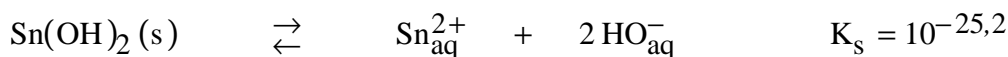
- b-* Préciser ce qu'est un pont salin. De quoi est-il constitué ?
- c-* Calculer le potentiel d'équilibre de chacune des électrodes platine et étain Sn(s) (pour cette dernière, il faudra tenir compte des concentrations calculées à la question 3).
- d-* En déduire la force électromotrice $E_{f.e.m.}$ de la pile ainsi constituée.
- e-* Lorsque la pile débite sur une résistance pure, indiquer le sens de passage du courant à l'extérieur de la pile. Que se passe-t-il dans le pont salin ?
- f-* Quelles sont respectivement la cathode et l'anode ?
- 6-** On réalise une pile semblable à la précédente où le compartiment (2) contient outre le chlorure d'étain SnCl_2 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, de l'acide fluohydrique HF à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et du fluorure de sodium NaF à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure de la force électromotrice de la pile donne $E_{f.e.m.} = + 0,36 \text{ V}$ et les électrodes gardent la même polarité que précédemment.
- a-* Quel est le potentiel d'équilibre de l'électrode d'étain ?
- b-* Déterminer la concentration de Sn^{2+} ? Quelle est la nouvelle espèce prédominante de Sn(II) ?

Données :

• Propriétés acido-basiques :



• Produit de solubilité :



• Formation de complexe :



• Propriétés rédox :

$$E^{\circ}_1 (\text{Sn}^{2+} / \text{Sn(s)}) = -0,14 \text{ V} ; E^{\circ}_2 [\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}] = -0,80 \text{ V}$$

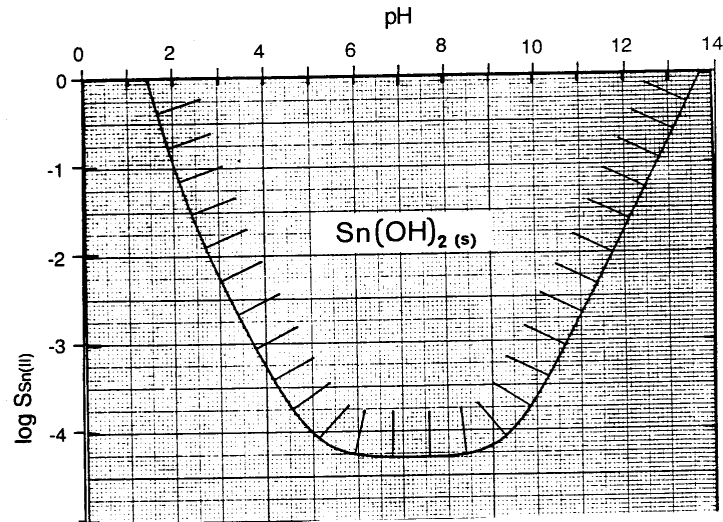
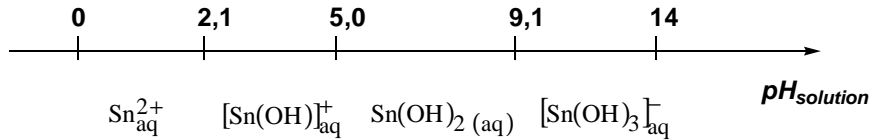


Figure 1 : Diagramme de solubilité de l'étain Sn(II) de l'étain (II) en solution aqueuse en fonction du pH en milieu non complexant

Correction :

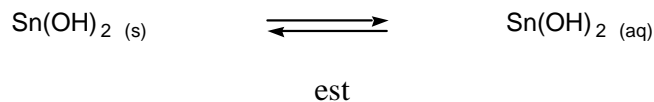
- 1- Les domaines de prédominance des différentes solubles de l'étain (II) sont :


Domaines de prédominance de Sn(II)

La solubilité totale de l'étain en fonction des concentrations en ces différentes formes solubles s'exprime selon :

$$S_{[\text{Sn(II)}]} = [\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}] + [\text{Sn(OH)}_{\text{aq}}^+] + [\text{Sn(OH)}_{2\text{aq}}] + [\text{Sn(OH)}_{3\text{aq}}^-]$$

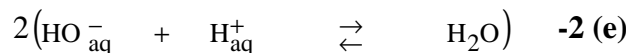
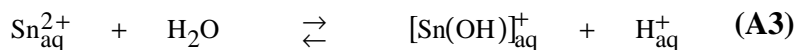
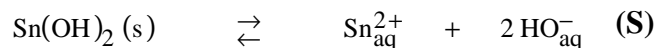
- 2- La solubilité propre de la forme moléculaire Sn(OH)_2 (ou solubilité intrinsèque) caractérisant l'équilibre hétérogène :



$$S^{\text{propre}}_{[\text{Sn(II)}]} = [\text{Sn(OH)}_{2\text{aq}}] = K = \frac{K_{A3} \cdot K_{A2} \cdot K_S}{(K_e)^2}$$

car l'équilibre est combinaison linéaire des équilibres (A3) + (A2) + (S) – 2(e)

(le pK vérifiant cette même combinaison linéaire) :

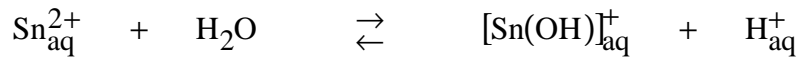


$$\text{Donc } S^{\text{propre}}_{[\text{Sn(II)}]} = \frac{10^{-2,1} \cdot 10^{-5,0} \cdot 10^{-25,2}}{(10^{-14})^2} = 10^{-4,3} = 5,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 3a- On peut négliger les seconde et troisième acidité, c'est-à-dire supposer qu'on est dans un domaine de prédominance de $\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}$ ou $[\text{Sn(OH)}]_{\text{aq}}^+$ soit un $\text{pH} < \text{p}K_{A2} - 1 = 4,0$.

On ne considère donc que le seul équilibre :

Problème



E.I. $C = 10^{-3}$

E.F. $10^{-3} - h \qquad \qquad \qquad h \qquad \qquad \qquad h$

Il est possible de négliger la quantité de protons formée par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, soit un $\text{pH} < 6,5$ ainsi que la quantité de $[\text{Sn}(\text{OH})]_{\text{aq}}^+$ formée devant celle de $\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}$, soit un $\text{pH} < \text{pK}_{\text{A}3} - 1$. De la constante de réaction :

$$K_{\text{a}3} = 10^{-2,1} \approx \frac{h^2}{C}$$

$$\text{soit } \text{pH} \approx \frac{1}{2} \cdot (\text{pK}_{\text{A}3} + \text{pC}) = 2,55$$

L'hypothèse $\text{pH} < \text{pK}_{\text{A}3} - 1 = 1,1$ n'est donc pas vérifiée, il n'est donc pas possible de supposer que la quantité de $[\text{Sn}(\text{OH})]_{\text{aq}}^+$ formée devant celle de $\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}$, on résout l'équation du 2nd degré :

$$K_{\text{a}3} = 10^{-2,1} \approx \frac{h^2}{C - h}$$

$$\text{ou } h^2 + K_{\text{a}3} \cdot h - K_{\text{a}3} \cdot C = 0$$

$$\text{d'où } h = \frac{-K_{\text{a}3} - \sqrt{(K_{\text{a}3})^2 + 4 \cdot K_{\text{a}3} \cdot C}}{2} = 8,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } \text{pH} = 3,05.$$

On vérifie qu'il est bien possible de négliger la 2^{nde} et 3^{ème} acidité ainsi que l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

b- On en déduit alors les concentrations de toutes les espèces ioniques en solution :

$$h = [\text{H}_{\text{aq}}^+] = [[\text{Sn}(\text{OH})]_{\text{aq}}^+] = 8,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}_{\text{aq}}^-] = 1,11 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}] = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[\text{Sn(OH)}_2 \right]_{\text{aq}} \approx K_{A2} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\left[\text{Sn(OH)}_3^- \right]_{\text{aq}} \approx \frac{K_{A1} \cdot \left[\text{Sn(OH)}_2 \right]_{\text{aq}}}{\left[\text{H}_{\text{aq}}^+ \right]} = \frac{10^{-9,5} \cdot 10^{-5}}{10^{-3,05}} = 10^{-11,45} = 3,55 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

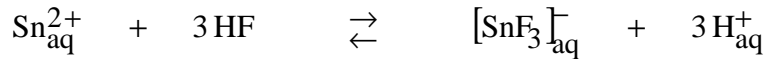
- c- Par ajout d'ions HO^- à la solution précédente (on néglige la dilution), il y a donc augmentation du pH et apparition donc des espèces suivantes : $\left[\text{Sn(OH)}_2 \right]_{\text{aq}}^+$ puis précipitation et formation de $\text{Sn(OH)}_2 (\text{s})$ car $\text{Sn(OH)}_2 (\text{aq})$ est très peu soluble (espèce moléculaire neutre), redissolution du précipité et formation du complexe $\left[\text{Sn(OH)}_3^- \right]_{\text{aq}}$.

La lecture du diagramme de solubilité de l'étain $\text{S}_{\text{Sn(II)}}$ de l'étain (II) en solution aqueuse en fonction du pH en milieu non complexant, montre que pour une concentration totale en $\text{S}_{\text{Sn(II)}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (droite horizontale à $\log \text{S}_{\text{Sn(II)}} = -3$), la formation du précipité apparaît pour un $\text{pH} \approx 3,7$ alors que la redissolution totale du précipité en complexe $\left[\text{Sn(OH)}_3^- \right]_{\text{aq}}$ intervient pour $\text{pH} \approx 10,7$.

Pour calculer la quantité de précipité (en mole) aux valeurs de pH : 7 ; 10 ; 13, on s'aide à nouveau du diagramme de solubilité :

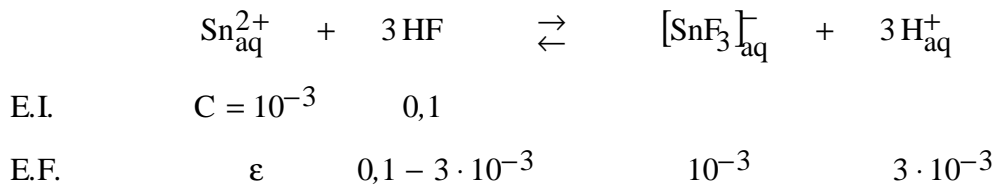
- à $\text{pH} = 7$, $\log \text{S}_{\text{Sn(II)}} = -4,6$, soit $\text{S}_{\text{Sn(II)}} = 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $n[\text{Sn(OH)}_2 (\text{s})] = 9,5 \cdot 10^{-4}$;
- à $\text{pH} = 10$, $\log \text{S}_{\text{Sn(II)}} = -3,7$, soit $\text{S}_{\text{Sn(II)}} = 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $n[\text{Sn(OH)}_2 (\text{s})] = 9,0 \cdot 10^{-4}$;
- à $\text{pH} = 13$, $\log \text{S}_{\text{Sn(II)}} = -3$, soit $\text{S}_{\text{Sn(II)}} = 10^{-3} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $n[\text{Sn(OH)}_2 (\text{s})] = \varepsilon$, la redissolution est donc complète.

- 4- La solution aqueuse obtenue en dissolvant 10^{-3} mole de chlorure d'étain SnCl_2 dans 1 litre d'acide fluorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ contient comme espèces prépondérantes : Sn^{2+} et HF. La réaction prépondérante est donc la suivante :

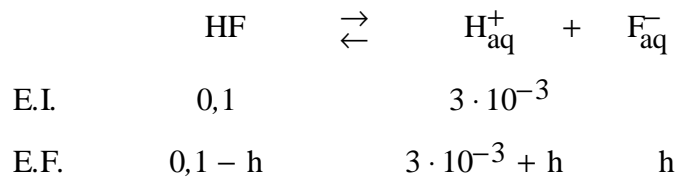


$$\text{de constante : } K = K_c \cdot (K_a)^3 = 10^{10} \cdot (10^{-3,1})^3 = 10^{0,7}$$

Cette réaction n'est donc pas quantitative mais l'acide fluorhydrique est en large excès. On peut donc supposer que l'équilibre est totalement déplacé dans le sens de la formation du complexe, d'où le bilan de matière suivant :



L'acide fluorhydrique a donc une concentration voisine de sa concentration initiale. On considère la R.P. suivante :



A partir de la constante d'acidité, on en déduit h :

$$K_a = 10^{-3,1} = \frac{h \cdot (3 \cdot 10^{-3} + h)}{0,1 - h} \approx \frac{h \cdot (3 \cdot 10^{-3} + h)}{0,1}$$

en supposant que $h \ll 0,1$

$$\text{on obtient } h \approx 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{soit } \text{pH} \approx 2,1$$

- 5- On considère la pile électrochimique constituée de deux compartiments (1) et (2), de même volume, reliés l'un à l'autre par un pont salin. Le compartiment (1) contient une solution aqueuse, composée d'hexacyanocobaltate (II) de sodium $[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}; 4 \text{Na}^+]$ à $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de hexacyanocobaltate(III) de sodium $[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}; 3 \text{Na}^+]$ également à $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dans

laquelle est placée une électrode de platine. Le compartiment (2) contient une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'étain (II) SnCl_2 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- a-** Une électrode est constituée d'un couple d'oxydoréduction, d'une solution électrolytique et d'un conducteur métallique. Le compartiment (1) contient donc une solution aqueuse, composée d'hexacyanocobaltate (II) de sodium $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-} ; 4 \text{ Na}^+$ et de hexacyanocobaltate(III) de sodium $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} ; 3 \text{ Na}^+$ soit le couple $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$, dans laquelle plongée une électrode de platine servant de conducteur métallique, la solution contenant des espèces ioniques donc un électrolyte. Pour le compartiment, il manque un couple d'oxydoréduction et un conducteur métallique. Il est donc nécessaire de plonger une lame d'étain permettant ainsi d'avoir le couple $\text{Sn}(\text{II}) / \text{Sn}(\text{s})$, la solution contenant des espèces ioniques puisque le chlorure d'étain, SnCl_2 est complètement soluble.
- b-** Un pont salin permettant aux deux solutions électrolytiques des deux compartiments d'être au même potentiel. Il est donc constitué d'un électrolyte, chimiquement passif qui assure par la migration de ses ions le transport du courant à l'intérieur de la pile, lorsque celle-ci débitera. Les solutions restent également neutres, les ions sont choisis en fonction de leur mobilité qui doit être du même ordre de grandeur pour chacune des espèces ioniques. On peut donc prendre du KCl. L'électrolyte peut être emprisonné dans un gel d'agar-agar.
- c-** Le potentiel d'équilibre de chacune des électrodes est calculé à partir de la formule de Nernst et des concentrations calculées à la question 3 :

- compartiment (1) :



$$E_{[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{3-} / [\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{4-}} = -0,80 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{3-}]}{[[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{4-}]} = -0,80 \text{ V}$$

la solution étant équimolaire

- compartiment (2) :



$$E_{\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Sn}(s)} = -0,14 + \frac{0,06}{1} \cdot \log \frac{[\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}]}{a_{\text{Sn}(s)}} = -0,26 \text{ V}$$

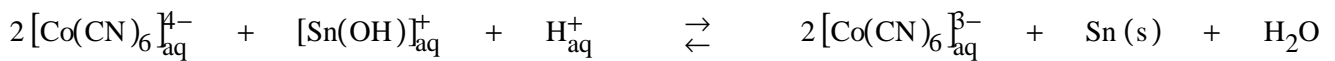
car l'activité de l'étain solide, seul dans sa phase, est égale à 1

$$\text{et } [\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+}] = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d- On en déduit la force électromotrice $E_{f.e.m.}$ de la pile ainsi constituée :

$$E_{f.e.m.} = E_{\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Sn}(s)} - E_{[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{3-} / [\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{4-}} = -0,26 - (-0,80) = 0,50 \text{ V}$$

e- On en déduit donc que la lame d'étain est la cathode (pôle de potentiel le plus élevé), siège d'une réaction de réduction de Sn^{2+} alors que le fil de platine est l'anode, électrode siège d'une oxydation de $[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{4-}$. L'équation-bilan de fonctionnement est donc :



Les électrons sont produits à l'anode et sont consommés à la cathode. Le conducteur métallique assure le transport des électrons de l'anode à la cathode à l'extérieur de la pile, alors que les anions du pont salin migrent du compartiment de la cathode vers celui de l'anode, les cations en sens opposé !

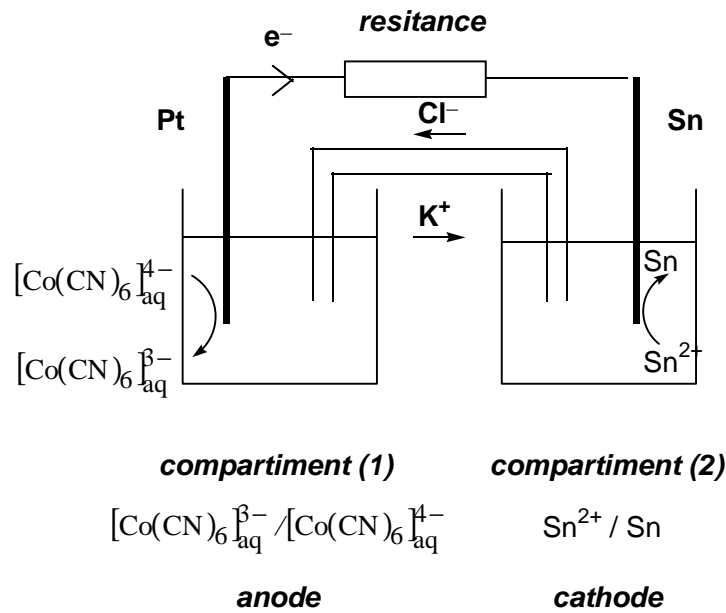


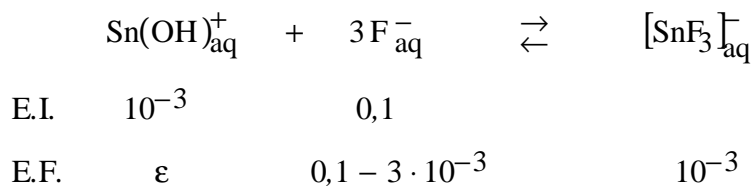
Schéma de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite dans une résistance

6a- A partir de la valeur de la fem, on en déduit le potentiel d'équilibre de l'électrode d'étain :

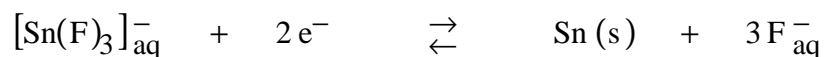
$$E_{f.e.m.} = E_{\text{Sn(II)} / \text{Sn} (s)} - E_{[\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{3-} / [\text{Co}(\text{CN})_6]_{\text{aq}}^{4-}}$$

$$\text{Soit } E_{\text{Sn(II)} / \text{Sn} (s)} = 0,36 + (- 0,80) = - 0,44 \text{ V}$$

b- Il s'agit d'une solution tampon de pH = 3,1. En l'absence d'ions fluorure, le potentiel de la lame d'étain serait de - 0,27 V pour le couple $\text{Sn}(\text{OH})_{\text{aq}}^+ / \text{Sn} (s)$. Ce résultat est donc contraire à la valeur déterminée à partir de la fem. Il y a donc eu complexation de Sn(II), ce qui explique la diminution du potentiel. La réaction est donc :



La concentration en ions fluorure est pratiquement inchangée, on en déduit alors le potentiel d'équilibre de la lame d'étain :



Problème

$$E_{\text{Sn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Sn}(s)} = -0,44 + \frac{0,06}{2} \cdot \log \frac{[\text{Sn}(\text{F})_3]_{\text{aq}}^-}{[\text{F}^-]^3} \approx -0,44 \text{ V}$$