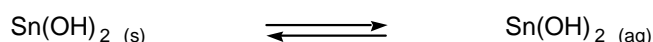


Problème V :

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 :

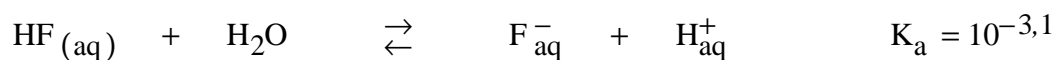
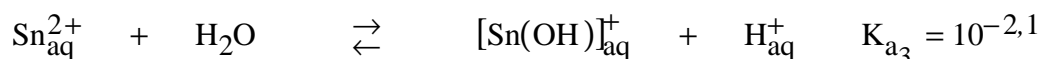
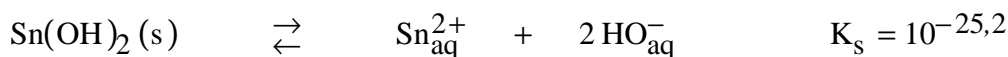
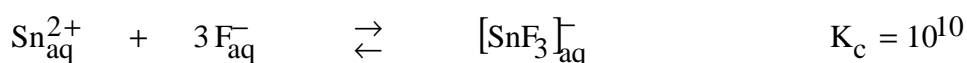


- 3- On introduit 10^{-3} mole de chlorure d'étain SnCl_2 dans 1 litre d'eau.
 - a- Calculer le pH d'équilibre de la solution ainsi préparée.
 - b- Calculer les concentrations de toutes les espèces ioniques en solution. Pour répondre à cette question, on pourra faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices 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 SnCl₂ à 10⁻³ mol.L⁻¹, de l'acide fluohydrique HF à 0,1 mol.L⁻¹ et du fluorure de sodium NaF à 0,1 mol.L⁻¹. La mesure de la force électromotrice de la pile donne $E_{f.e.m.} = + 0,36$ 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 Sn²⁺ ? Quelle est la nouvelle espèce prédominante de Sn(II) ?

Données :

 • **Propriétés acido-basiques :**

 • **Produit de solubilité :**

 • **Formation de complexe :**

 • **Propriétés rédox :**

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

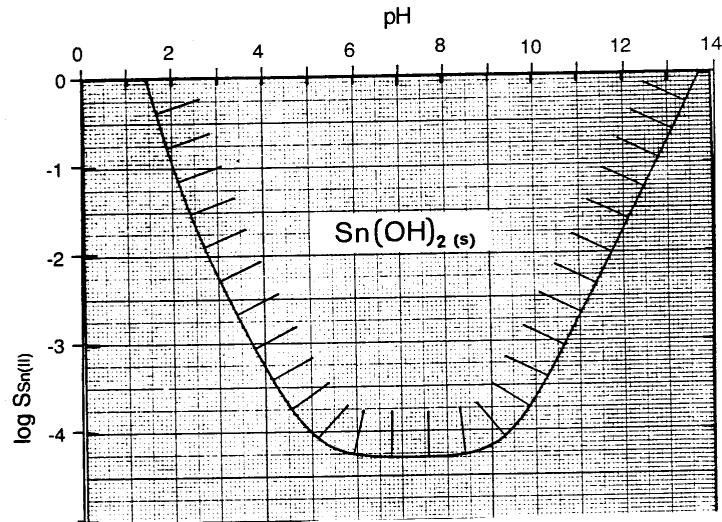
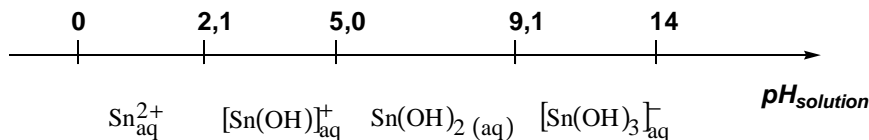


Figure 1 : Diagramme de solubilité de l'étain Sn(II) de l'étain (II) en solution aqueuse en fonction du pH en milieu non complexant

Correction :

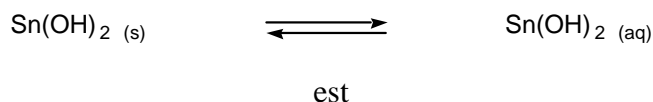
- 1- Les domaines de prédominance des différentes solubles de l'étain (II) sont :


Domaines de prédominance de Sn(II)

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

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

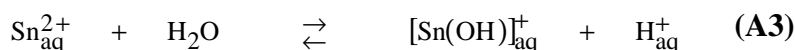
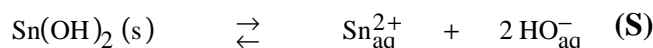
- 2- La solubilité propre de la forme moléculaire Sn(OH)_2 (ou solubilité intrinsèque) caractérisant l'équilibre hétérogène :



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

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 :