Problème V :

Etude de la solubilité de l'étain (II)

Le diagramme de variation de la solubilité $S_{Sn(II)}$ 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 $S_{Sn(II)}$ 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 :

$$Sn(OH)_{2\ (s)} \rightleftharpoons Sn(OH)_{2\ (aq)}$$

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 $mol.L^{-1}$.

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 $[Co(CN)_6^{4-} ; 4\ Na^+]$ à 10^{-3} $mol.L^{-1}$ et de hexacyanocobaltate(III) de sodium $[Co(CN)_6^{3-} ; 3\ Na^+]$ également à 10^{-3} $mol.L^{-1}$, 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} $mol.L^{-1}$.

a- Justifier le fait qu'on ait constitué deux électrodes.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

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} 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 Sn^{2+} ? Quelle est la nouvelle espèce prédominante de Sn(II) ?

Données :

- **Propriétés acido-basiques :**

$$Sn^{2+}_{aq} + H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)]^{+}_{aq} + H^{+}_{aq} \qquad K_{a_3} = 10^{-2,1}$$

$$[Sn(OH)]^{+}_{aq} + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_{2\,(aq)} + H^{+}_{aq} \qquad K_{a_2} = 10^{-5,0}$$

$$Sn(OH)_{2\,(aq)} + H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^{-}_{aq} + H^{+}_{aq} \qquad K_{a_1} = 10^{-9,5}$$

$$HF_{(aq)} + H_2O \rightleftarrows F^{-}_{aq} + H^{+}_{aq} \qquad K_a = 10^{-3,1}$$

- **Produit de solubilité :**

$$Sn(OH)_{2\,(s)} \rightleftarrows Sn^{2+}_{aq} + 2\,HO^{-}_{aq} \qquad K_s = 10^{-25,2}$$

- **Formation de complexe :**

$$Sn^{2+}_{aq} + 3\,F^{-}_{aq} \rightleftarrows [SnF_3]^{-}_{aq} \qquad K_c = 10^{10}$$

- **Propriétés rédox :**

© EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

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

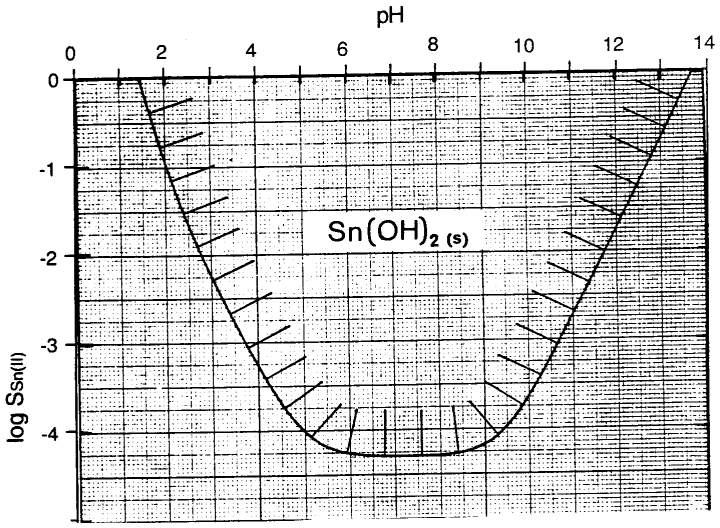


Figure 1 : Diagramme de solubilité de l'étain $S_{Sn(II)}$ de l'étain (II) en solution aqueuse en fonction du pH en milieu non complexant

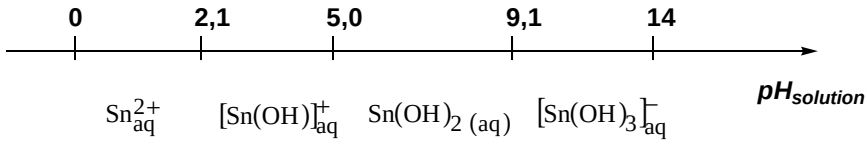
 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

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 :

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

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

$$Sn(OH)_{2\,(s)} \rightleftharpoons Sn(OH)_{2\,(aq)}$$

est

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

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

(le pK vérifiant cette même combinaison linéaire) :

$$Sn(OH)_{2\,(s)} \rightleftarrows Sn^{2+}_{aq} + 2\,HO^{-}_{aq} \quad \textbf{(S)}$$

$$Sn^{2+}_{aq} + H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)]^{+}_{aq} + H^{+}_{aq} \quad \textbf{(A3)}$$

$$[Sn(OH)]^{+}_{aq} + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_{2\,(aq)} + H^{+}_{aq} \quad \textbf{(A2)}$$

$$2\left(HO^{-}_{aq} + H^{+}_{aq} \rightleftarrows H_2O\right) \quad \textbf{-2 (e)}$$

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

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

On ne considère donc que le seul équilibre :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.