

## Diagramme potentiel-pH de l'étain

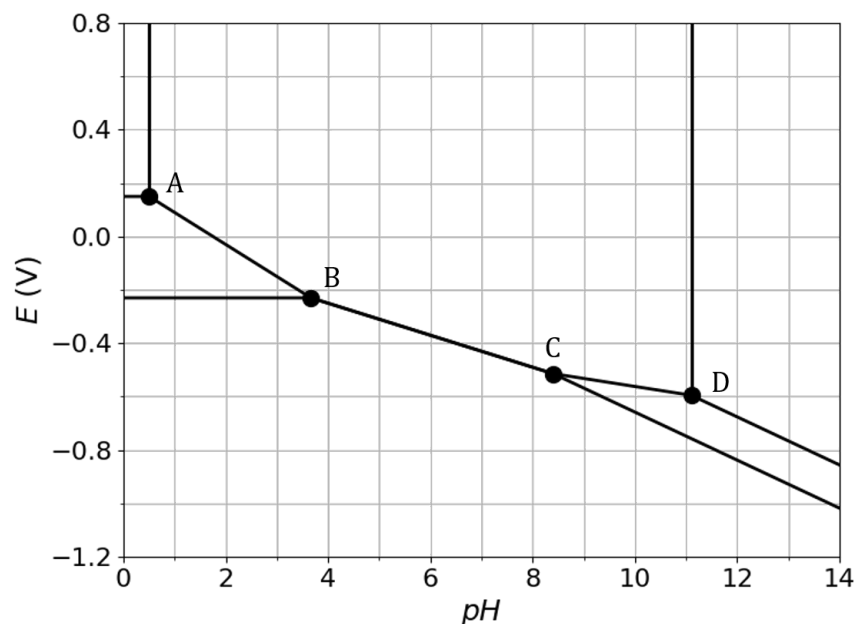
Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme  $E - pH$  de l'étain représenté ci-dessous sont les suivantes :  $\text{Sn}_{(s)}$ ,  $\text{SnO}_{2(s)}$ ,  $\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$ ,  $\text{Sn}^{4+}_{(aq)}$ ,  $\text{HSnO}_2^-_{(aq)}$  et  $\text{SnO}_3^{2-}_{(aq)}$ .

La concentration totale en espèce dissoute est égale à  $C_{tr} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , avec égalité des concentrations aux frontières.

Données : potentiels standards

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E_2^\circ = E^\circ(\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}) = 0,12 \text{ V}$$

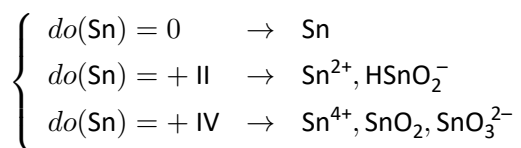


- 1) Attribuer chacun des domaines du diagramme  $E - pH$  à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme.
- 2) Déduire du diagramme la valeur du potentiel d'oxydoréduction standard  $E_3^\circ$  du couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  et déterminer la pente de la droite AB.
- 3) Déterminer par le calcul la valeur du  $pH$  en B. Qu'observe-t-on en ce point ?
- 4) Montrer que le couple  $\text{SnO}_2/\text{SnO}_3^{2-}$  est un couple acide/base. Déduire du diagramme la valeur de son  $pK_a$ , exprimé pour un proton échangé et donc éventuellement des nombres stœchiométriques fractionnaires pour les autres espèces.

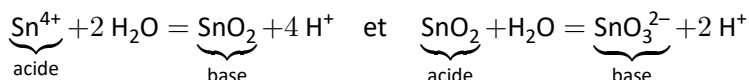
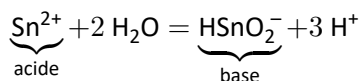


## Correction

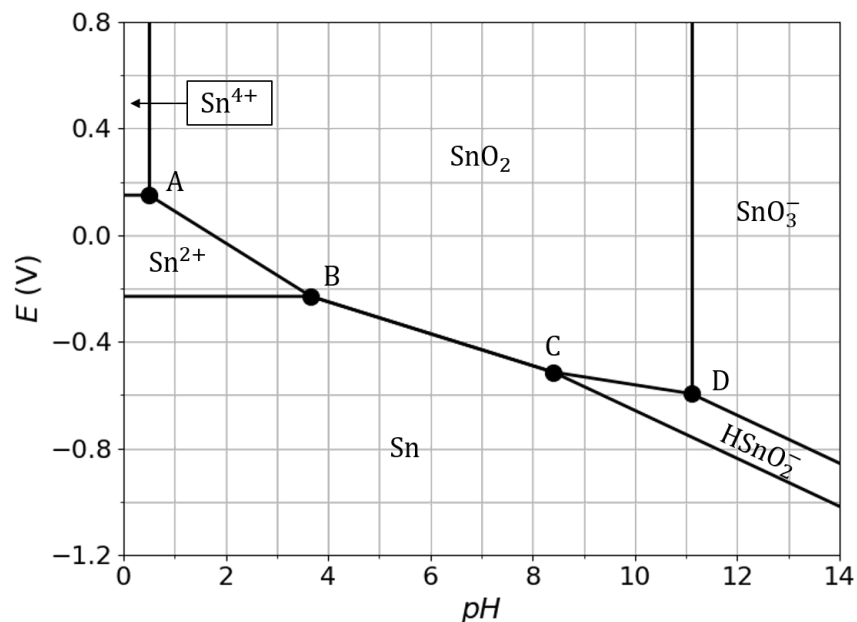
1) On commence par classer les espèces par *do* :



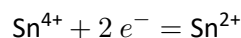
Pour les espèces de même *do*, on repère les acides et les bases :



On en déduit :



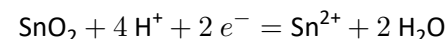
2) On se place sur la frontière entre  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ . Réaction :



Les deux espèces ont par convention la même concentration :  $[\text{Sn}^{4+}] = [\text{Sn}^{2+}] = C_{tr}/2$ . On peut lire graphiquement :  $E_{fr} \simeq 0,15 \text{ V}$ . La relation de Nernst assure donc que :

$$E_{fr} = E_3^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right) \Rightarrow \boxed{E_3^\circ = 0,15 \text{ V}}$$

On se place sur la frontière entre  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}^{2+}$ . Réaction :



La relation de Nernst assure donc que :

$$E_{fr} = cte - \frac{0,06 \times 4}{2} pH$$

Soit une pente de  $-0,12 \text{ V}$  par unité de *pH*.

3) On cherche l'intersection entre les droites frontières entre  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  d'une part et  $\text{SnO}_2/\text{Sn}^{2+}$  d'autre part.

$$E_{fr} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{C^\circ}{C_{tr}}\right) - \frac{0,06 \times 4}{2} pH$$

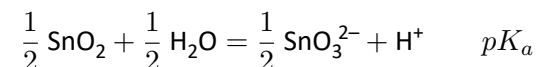
On en déduit :

$$\boxed{pH = \frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,12} - \frac{1}{2} \log\left(\frac{C_{tr}}{C^\circ}\right) = 3,67}$$

Si on change le *pH* de la solution afin de traverser le point B, on observe :

- une dismutation de  $\text{Sn}^{2+}$  en  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}$  si on basicifie le milieu ;
- une médiamutation de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}$  en  $\text{Sn}^{2+}$  si on acidifie le milieu.

4) On a déjà montré que  $\text{SnO}_2/\text{SnO}_3^{2-}$  est un couple acide/base à la première question. Réaction :



On se place sur la frontière entre  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_3^{2-}$  : le solide existe (on peut appliquer la LAM),  $[\text{SnO}_3^{2-}] = C_{tr}$  et  $pH = 11,1$ . Ainsi,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] C_{tr}^{0,5}}{(C^\circ)^{1,5}} = 10^{-11,1-1,5} = 10^{-12,6} \Rightarrow \boxed{pK_a = 12,6}$$