

Correction du DST 1 - Analyse (sur 20 points) (1h00)

*Documents non autorisés - Calculatrice autorisée
Justifier les calculs
Séparer calcul littéral et numérique*

Exercice 1 : L'argent dans la vie quotidienne (extrait du sujet de BTS Chimiste 2017) (10,5 points)

L'argent fait partie des métaux précieux avec l'or, le platine, etc. Ces métaux conservent un bel éclat au fil du temps. Cependant, l'argent peut s'oxyder lentement à l'air.

Le diagramme potentiel-pH (E-pH) de l'argent à 298 K, présenté en annexe, est relatif aux espèces chimiques suivantes :

Ag^+ (aq), Ag (s), AgO (s), Ag₂O (s) et Ag₂O₃ (s)

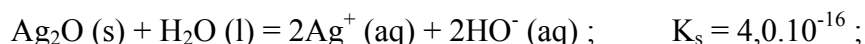
Les solides ne sont pas miscibles entre eux.

La concentration en espèces dissoutes est fixée à $C_{\text{tra}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données à 298 K :

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$;

Produit de solubilité de l'oxyde d'argent :



Potentiels standard :

Couple rédox	$\text{H}^+ \text{ (aq)}/\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{Ag}^+ \text{ (aq)}/\text{Ag (s)}$	$\text{O}_2 \text{ (g)}/\text{H}_2\text{O (l)}$
$E^0 \text{ (V)}$	0,00	0,80	1,23

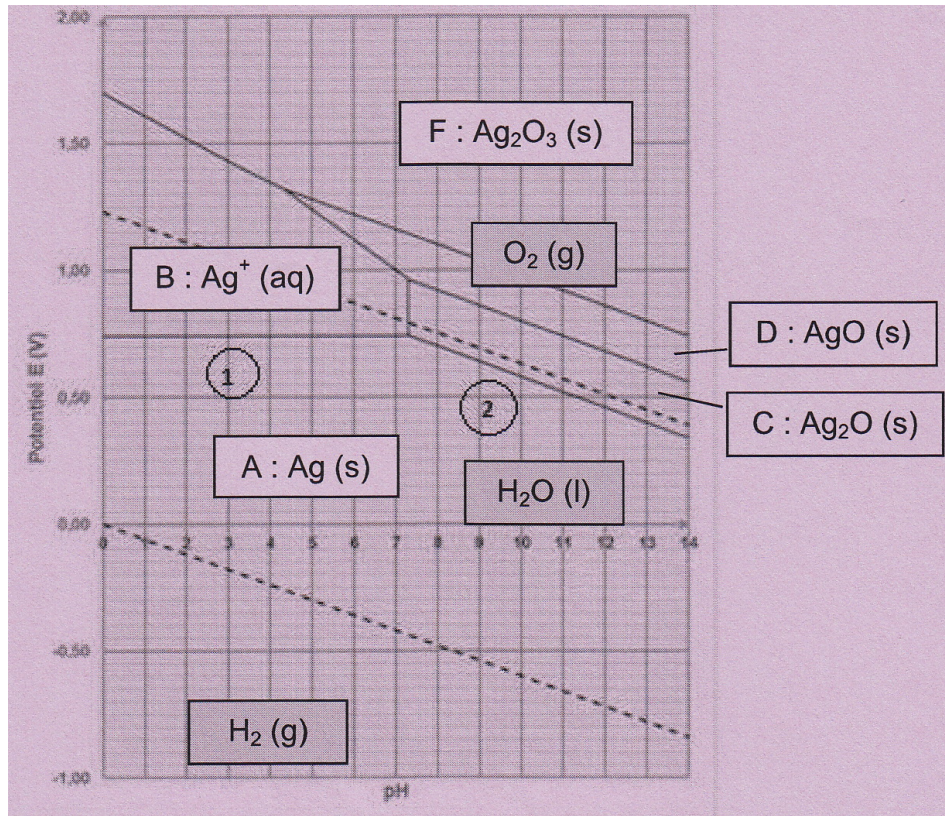
$$\frac{RT}{F} \ln(X) = 0,06 \log(X) \quad \text{en volts}$$

1) Attribuer un nombre d'oxydation à l'élément argent dans chacune des différentes espèces considérées, puis associer les domaines A, B, C, D et F aux différentes espèces chimiques.

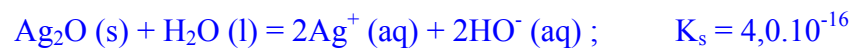
(3,5 points)

Espèces	Ag (s)	$\text{Ag}^+ \text{ (aq)}$	Ag ₂ O (s)	AgO (s)	Ag ₂ O ₃ (s)
n.o (Ag)	0	+ I	+ I	+ II	+ III

Plus le nombre d'oxydation de l'argent est élevé, plus E est élevé. Pour un même degré d'oxydation (ici degré d'oxydation + I), la précipitation de l'oxyde métallique Ag₂O nécessite de dépasser une valeur de pH minimal.



2) Déterminer, par le calcul, la valeur du pH de précipitation de l'espèce $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$. Valider la réponse en exploitant le diagramme E-pH. **(1,5 points)**



$$\text{Or } K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{HO}^-]^2$$

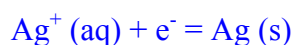
On peut donc écrire que :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_s^{1/2}}{[\text{Ag}^+]} \quad \text{avec} \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]}$$

Donc finalement, $\text{pH} = \text{p}K_e - \log[\text{Ag}^+] - 1/2\text{p}K_s = 7,3$

Ag_2O précipite dès que $\text{pH} \geq 7,3$, cette valeur est conforme à celle lue sur le diagramme E-pH.

3) On considère le couple formé par les espèces $\text{Ag}(\text{s})$ et $\text{Ag}^+(\text{aq})$. Déterminer (sans utiliser le diagramme E-pH) l'équation de la droite frontière entre ces deux espèces chimiques ; identifier cette frontière sur le graphe en la notant ①. **(2 points)**



$$\text{Loi de Nernst à } 25^\circ\text{C} : E_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06\log[\text{Ag}^+]$$

à la frontière ①, entre les domaines A et B, $[\text{Ag}^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ donc $E_1 = 0,74 \text{ V}$.

4) Le diagramme de l'eau a été superposé à celui de l'argent.

- a - Préciser la position relative des espèces chimiques H_2 , O_2 et H_2O associées aux couples de l'eau. **(1,5 points)**

Cf diagramme complété en page 2.

O_2 est le composé le plus oxydé donc à E le plus élevé.

H_2 est le composé le moins oxydé donc à E le plus faible.

- b - Indiquer si le métal argent est stable en présence du dioxygène de l'air. Argumenter la réponse en fonction du pH. **(1 point)**

O_2 (g) et Ag (s) sont dans deux domaines disjoints quelle que soit la valeur du pH, ils réagissent donc ensemble pour donner par exemple :

Si $pH < 7,3$:



Si $pH > 7,3$:



L'oxydation de Ag (s) est due à la présence de dioxygène.

- c - Expliquer pourquoi l'eau n'est pas à l'origine de l'oxydation du métal argent. **(1 point)**

H_2O (g) et Ag (s) sont dans le même domaine : Ag (s) est stable en présence d'eau désaérée.

L'oxydation de Ag (s) est due à la présence de dioxygène.

L'argent n'est pas oxydé par les acides en solution aqueuse : le comportement de Ag est quasi-noble d'où son utilisation en bijouterie ou en électronique.

Exercice 2 : (4 points)

On dispose d'une solution aqueuse d'orangé III de $pH = 8$ dont la concentration est $C_m = 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

1) Rappeler la loi de Beer-Lambert dans le cas où la solution est donnée avec une concentration massique. Expliciter tous ses termes et préciser les unités usuelles. **(2 points)**

$$A = a.b.C_m$$

Où A représente l'absorbance d'une solution sans unité ;

ϵ le coefficient d'absorption massique caractéristique de la solution absorbante en $L.g^{-1}.cm^{-1}$

b la longueur de cuve contenant la solution en cm ;

C_m la concentration de la solution absorbante en $g.L^{-1}$.

2) Quelle est l'absorbance A de cette solution utilisée sous une épaisseur de 1,00 cm, et éclairée par un faisceau de lumière blanche ayant traversé un filtre bleu. **(2 points)**

$$A = 940 \text{ dm}^{-1}.g^{-1}.cm^3 \times 1,00 \text{ cm} \times 15,0 \text{ mg.L}^{-1}$$

$$A = 94 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 1,00 \text{ cm} \times 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$A = 94 \times 15,0 \cdot 10^{-6} = 0,00141$$

On donne le coefficient d'absorption massique de l'orangé III : $a = 940 \text{ dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

Exercice 3 : (5,5 points)

On désire doser une solution de permanganate de potassium par absorptiométrie ; à la longueur d'onde utilisée, le coefficient d'absorption molaire du permanganate de potassium est $\varepsilon = 7 \cdot 10^4 \text{ dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

On mesure une absorbance $A = 0,280$ pour une longueur de cuve traversée $b = 4,00 \text{ cm}$.

1) Calculer la concentration molaire C de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et sa concentration massique C_m en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. **(3 points)**

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot b} = \frac{0,280}{7 \cdot 10^4 \text{ dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \times 4,00 \text{ cm}} = \frac{0,280}{7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \times 4,00 \text{ cm}}$$

Finalement $C = 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Ainsi, $C_m = C \times M = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 158 = 1,58 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 1580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Donnée : $M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2) En fait, la solution contient une impureté dont le coefficient d'absorption molaire est : $\varepsilon' = 10^4 \text{ dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3$, et dont la concentration en solution vaut : $C' = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

En déduire la concentration molaire et massique réelle de la solution en permanganate de potassium. **(2,5 points)**

D'après la loi d'additivité des absorbances, on peut écrire :

$$A = A_{\text{réelle}} + A' \Rightarrow A_{\text{réelle}} = A - A'$$

Soit, $\varepsilon \cdot b \cdot C_{\text{réelle}} = A - \varepsilon' \cdot b \cdot C'$

$$C_{\text{réelle}} = C - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} \cdot C' = 1,00 \cdot 10^{-2} - \frac{10^4}{7 \cdot 10^4} \times 1,17 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{réelle}} = 9,83 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1550 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

FIN DE L'ÉPREUVE