

CORRECTION DST n° 1

ANALYSE

(1h00)

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

Questions de cours : (6 points)

1) Qu'appelle-t-on chromophore ? (1 point)

Un chromophore est un groupement fonctionnel organique insaturé, capable d'absorber dans l'UV proche et le visible.

2) Indiquer ce que représente l'effet bathochrome, l'effet hyperchrome. Ces deux effets peuvent-ils avoir lieu en même temps ? (1,5 points)

L'effet bathochrome est un déplacement de la bande d'absorption d'un chromophore vers les grandes longueurs d'onde (vers le visible), encore appelé red shift par les anglo-saxons, sans modification de la hauteur de cette bande.

L'effet hyperchrome est une augmentation de la hauteur de la bande d'absorption d'un chromophore sans déplacement de celle-ci.

Oui, ces deux effets peuvent avoir lieu en même temps.

3) Citer les 3 grands types de spectrophotomètres commerciaux ? Indiquer leurs principales différences. (2 points)

On distingue les spectrophotomètres mono-faisceau, double faisceaux et multicanaux.

La principale différence entre les deux premiers est le nombre de faisceau employé pour irradier l'échantillon. Dans le premier cas, on est obligé de faire deux mesures, un sur la référence et un sur le blanc. Dans le second cas, la mesure se fait en même temps.

La principale différence entre les deux premiers appareils et les spectrophotomètres multicanaux, est l'utilisation d'un monochromateur avec réseau tournant dans le premier cas (analyse séquentielle), et l'utilisation d'un simple réseau associé à une barrette de diode dans le second cas (analyse instantanée).

4) Quel est l'intérêt d'utiliser la méthode des ajouts dosés à la place de la méthode par gamme d'étalonnage classique ? (1,5 points)

La méthode des ajouts dosés permet de tenir compte de l'éventuel impact de la matrice sur la molécule à doser, car la gamme utilisée permet de savoir si la molécule se comporte de la même manière dans la gamme et dans l'échantillon, ce dernier étant inclus dans la gamme.

Exercice 1 : Etude du Diagramme potentiel-pH de l'argent (8 points)

On donne en annexe 1, le diagramme potentiel-pH simplifié de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces chimiques suivantes :



On a utilisé une concentration en ions argent égale à $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, pour le tracé du diagramme.

On donne aussi le diagramme potentiel-pH de l'eau, tracée pour $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$.

Donnée : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

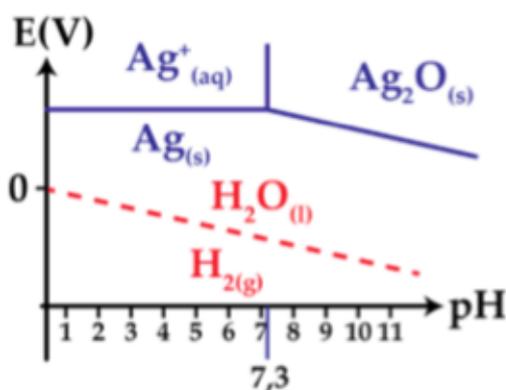
- 1) - a - Donner les nombres d'oxydation de l'élément argent dans les trois espèces chimiques mentionnées ci-dessus. (1,5 points)

Pour Ag (s) : $n.o(\text{Ag}) = 0$

Pour $\text{Ag}^+ \text{ (aq)}$: $n.o(\text{Ag}) = + I$

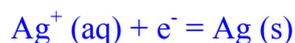
Pour $\text{Ag}_2\text{O (s)}$: $2n.o(\text{Ag}) - II = 0 \Rightarrow n.o(\text{Ag}) = + I$

- b - Placer correctement les espèces chimiques dans le diagramme potentiel-pH de l'argent fourni en annexe 1 (à rendre avec la copie). (1,5 points)



- 2) Établir l'équation de la frontière relative au couple $\text{Ag}^+/\text{Ag (s)}$. (1 point)

Pour cela, on utilise la formule de Nernst pour le couple $\text{Ag}^+/\text{Ag (s)}$ de demi-équation électronique :



$$E = E^0 + 0,06 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

Faisons l'application numérique à la frontière : $E = 0,80 + 0,06 \cdot \log(10^{-1}) = 0,74 \text{ V}$.

3) Déterminer la pente de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O (s)}/\text{Ag (s)}$ par la méthode de votre choix. (1,5 points)

1^{ère} méthode : on utilise la formule de Nernst pour le couple $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$:

$$E = E^0 + 0,06 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

Les ions Ag^+ étant sous la forme solide Ag_2O . L'équilibre de précipitation correspondant s'écrivant :



de constante :

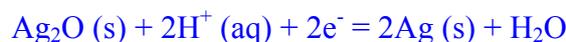
$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot \omega^2 \quad \Rightarrow \quad [\text{Ag}^+] = \frac{\sqrt{K_s}}{\omega} = \frac{\sqrt{K_s}}{K_e} \cdot h$$

d'où l'écriture du potentiel :

$$E = E^0 + 0,06 \cdot \log \frac{\sqrt{K_s}}{K_e} \cdot h = \text{Cte} + 0,06 \cdot \log h = \text{Cte} - 0,06 \cdot \text{pH}$$

La pente est donc de $-0,06$ V/unité pH

2^{ème} méthode : on utilise la formule de Nernst pour le couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag (s)}$, de demi-équation électronique :



$$E = E^0 + 0,03 \cdot \log h^2 = E^0 + 0,06 \cdot \log h = E^0 - 0,06 \cdot \text{pH}$$

La pente est donc de $-0,06$ V/unité pH

4) Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante. (1,5 points)

Supposons le potentiel redox constant au cours de l'opération. On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité de Ag^+ . Lorsque l'on augmente le pH, on va rencontrer la frontière verticale et passer dans le domaine de stabilité de Ag_2O . On va donc observer l'apparition d'un dépôt solide de Ag_2O dans le fond du bécher.

L'équation de réaction associée s'écrit :



5) L'argent est-il stable dans l'eau ? Dans l'air ? (1 point)

L'argent et l'eau ont un domaine de stabilité conjoint, l'argent est donc stable dans l'eau. En revanche, la droite relative au couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est toujours au dessus du domaine de stabilité de Ag : l'argent n'est donc pas stable dans l'air ... où il s'oxyde.

Exercice 2: Dosage spectrophotométrique d'une solution inconnue de sulfate de cuivre (6 points)

On dispose d'une solution-mère de sulfate de cuivre à une concentration $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. À l'aide de cette solution, on réalise une gamme-étalon et on mesure l'absorbance de toutes les solutions étalon pour la longueur d'onde 655 nm qui correspond au maximum de la courbe $A = f(\lambda)$ pour une solution quelconque de CuSO_4 .

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

dilution	1/5	1/10	1/20	1/50	1/100	1/200
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

- 1) - a - Quelle sont les deux raisons principales pour lesquelles on choisit de travailler à la longueur d'onde de 655 nm ? Expliquer. (1 point)

Au maximum d'absorbance, la méthode de dosage sera plus sensible.
D'autre part, la mesure à cette longueur d'onde, permettra de minimiser les écarts à la linéarité de la loi de Beer-Lambert, suite aux variations possibles de longueur d'onde fournies par le spectrophotomètre.

- b - Quel type de cuve peut-on utiliser pour faire ces mesures ? (1 point)

Étant donné que l'on travaille dans le visible, on peut très bien utiliser des cuves plastiques, verre ou quartz.

On donne la courbe d'étalonnage $A = f(C)$ en annexe 2.

- 2) Calculez les concentrations molaires C des solutions de la gamme-étalon, remplir le tableau donné en annexe 2 (à rendre avec la copie). Un exemple de calcul est demandé. (1,5 points)

Exemple de calcul pour la première concentration : $C_1 = C_0/5 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3) Déterminer, à l'aide de la courbe, la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ pour le sulfate de cuivre à 655 nm. (1 point)

On donne la longueur de cuve : $b = 1 \text{ cm}$.

La droite suit la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot b \cdot C$

La pente de la droite, obtenue à l'aide de Regressi, permet d'accéder au produit $a = \epsilon \cdot b = 3,009 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $\epsilon = 0,3009 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $3,009 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- 4) Une solution de sulfate de cuivre a pour absorbance 0,256 pour la même longueur d'onde. Quelle est sa concentration molaire C_{inc} en mmol.L^{-1} ? (1,5 points)

$$C_{\text{inc}} = \frac{A}{a} = \frac{0,256}{3,009 \cdot 10^{-3}} = 85,1 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 85,1 \text{ mmol.L}^{-1}$$

ANNEXE 1
DIAGRAMME E-pH simplifié de l'Argent

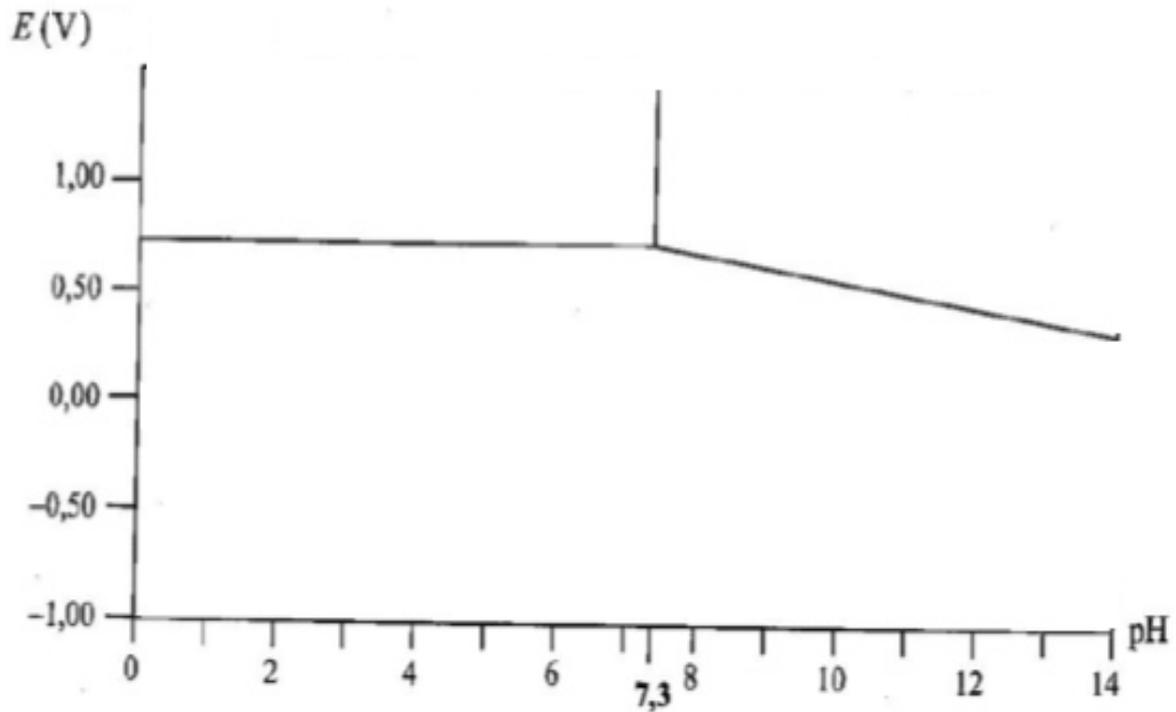
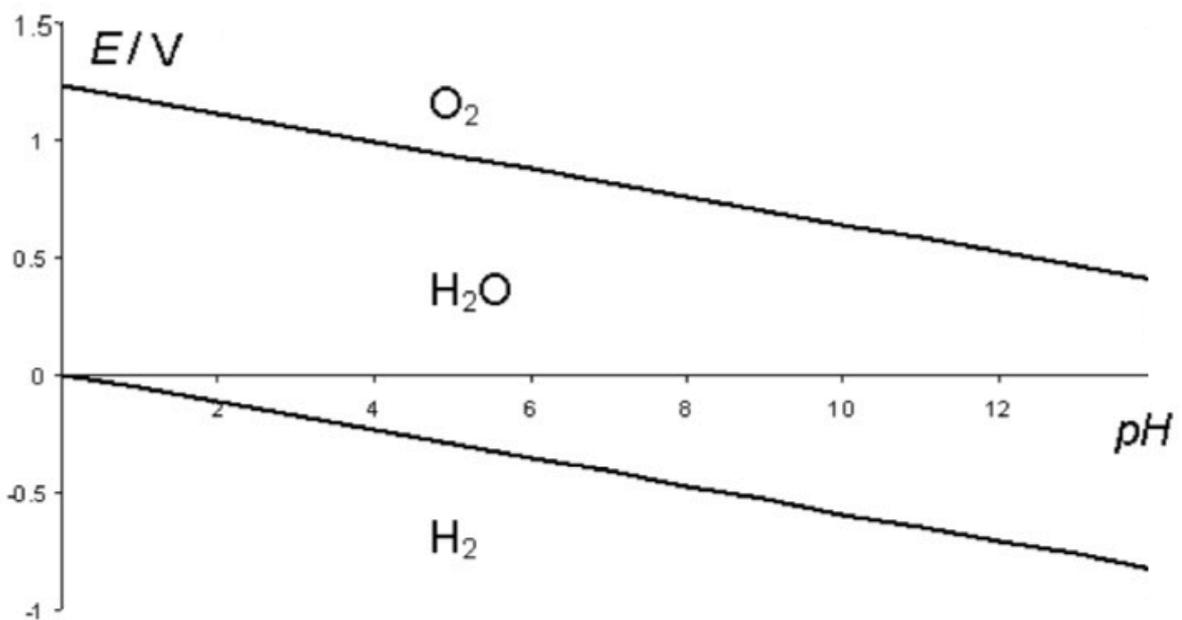


DIAGRAMME E-pH de l'eau



ANNEXE 2
Courbe d'étalonnage du sulfate de cuivre
A = f(C)

C (mol.L ⁻¹)	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
A	0,601	0,302	0,151	0,060	0,031	0,016

