

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

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

Exercice 1 : Étude du diagramme potentiel-pH de l'argent (9 points)

La figure présentée en annexe représente le diagramme simplifié E-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces suivantes :

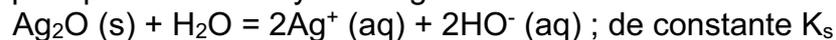
Ag (s), Ag⁺ (aq) et Ag₂O (s) pour une concentration de tracé en ions argent :

$$C_{\text{tra}} = [\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On superpose au diagramme, la droite relative (en pointillée) au couple H₂O/H₂ (g) tracée pour p(H₂) = 1 bar.

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

Equilibre de précipitation de l'oxyde d'argent :

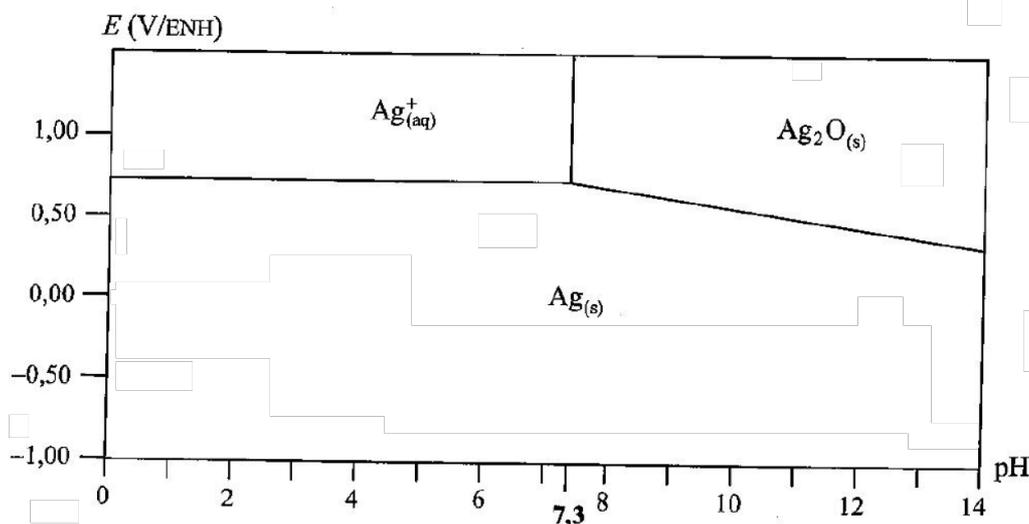


1/ Démontrer que l'élément argent dans l'oxyde d'argent Ag₂O est au nombre d'oxydation + I. (0,5 point)

$$n\text{o}(\text{Ag}_2\text{O}) = 2n\text{o}(\text{Ag}) + n\text{o}(\text{O}) = 0, \text{ avec } n\text{o}(\text{O}) = - \text{II}$$

Donc $n\text{o}(\text{Ag}) = -1/2n\text{o}(\text{O}) = + \text{I}$

2/ Remplir l'annexe en plaçant correctement les 3 espèces chimiques de l'argent, indiquées dans l'énoncé, dans leur domaine respectif d'existence ou de prédominance. (1,5 points)



3/ Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag^+/Ag . (1,5 points)

L'équation électronique du couple Ag^+/Ag s'écrit : $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- = \text{Ag} (\text{s})$

La relation de Nernst correspondante s'écrit :

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

À la frontière des espèces Ag^+ et Ag , la concentration des ions Ag^+ correspond à la concentration de tracé, donc $[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$E = 0,80 + 0,06 \cdot \log 10^{-1} = \mathbf{0,74 \text{ V}}$$

4/ Établir l'équation littérale de la frontière relative au couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ afin de donner la pente de cette frontière. (2 points)

1^{ère} méthode : les ions Ag^+ sont minoritaires dans le domaine d'existence du solide Ag_2O , et donc leur concentration va dépendre du pH.

Pour déterminer cette dépendance, écrivons l'équilibre de précipitation de l'oxyde d'argent :



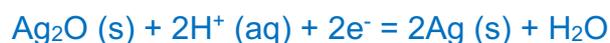
De produit de solubilité $K_s = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{HO}^-]^2$

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

Finalement : $E = E^0 + 0,06 \cdot \log(K \cdot h) = E^0 + 0,06 \cdot \log K + 0,06 \cdot \log h = \mathbf{\text{Cte} - 0,06 \text{pH}}$

La pente de cette frontière est donc de $\mathbf{- 0,06 \text{ V/unité pH}}$

2^{ème} méthode : le couple $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$ a pour équation électronique :



De formule de Nernst :

$$E = E^0(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) + 0,03 \cdot \log h^2 = \mathbf{E^0(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) - 0,06 \text{pH}}$$

La pente de cette frontière est donc de $\mathbf{- 0,06 \text{ V/unité pH}}$

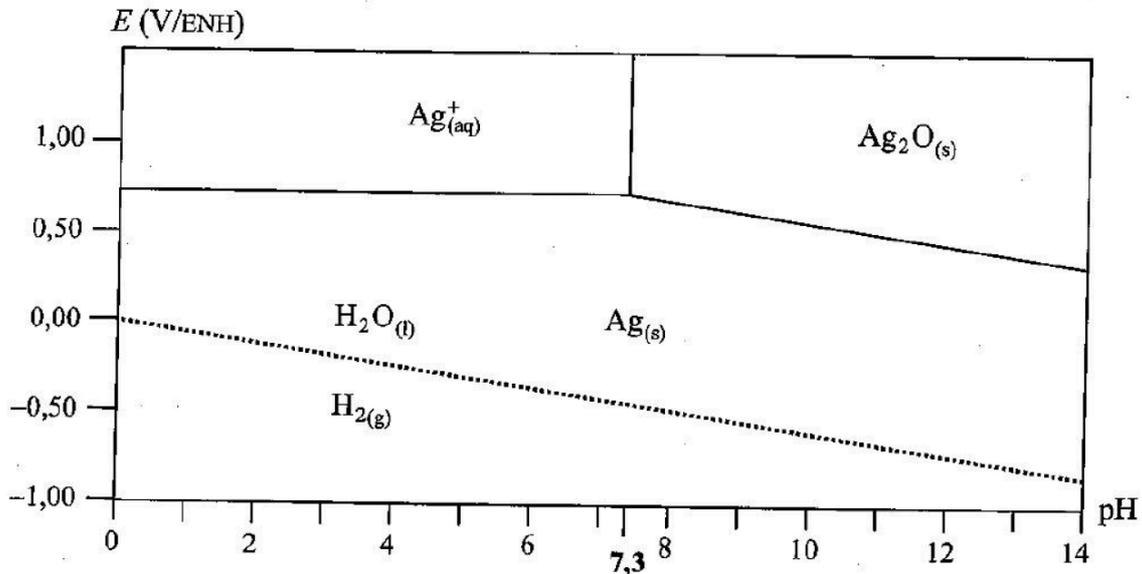
5/ Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent Ag^+ sans variation de la concentration initiale en ions Ag^+ dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante. (1,5 points)

On part initialement d'un système se trouvant dans le domaine de stabilité des ions 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 :



6/ Remplir l'annexe en plaçant correctement les 2 espèces chimiques de l'eau, indiquées dans l'énoncé, dans leur domaine respectif de prédominance. (1 point)



7/ 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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ d'équation $E = 1,23 - 0,06\text{pH}$ (en volt) 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 : (11 points)

1/ Rappeler la définition et la formule de la transmittance T en fonction des puissances lumineuses incidente P_0 et transmise P. (1 point)

La transmittance T est définie comme la fraction du rayonnement incident qui est transmise par le milieu :

$$T = \frac{P}{P_0}$$

2/ Rappeler la définition et la formule de l'absorbance A. (1 point)

L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P}$$

3/ Soit une solution contenant deux espèces absorbantes 1 et 2 ayant des propriétés d'absorption de la lumière à la longueur d'onde λ . Ces espèces chimiques présentent des concentrations respectives $C_{1\text{sol}}$ et $C_{2\text{sol}}$ dans la solution.

À cette longueur d'onde particulière, ces deux espèces possèdent des coefficients d'absorption molaire que l'on notera ε_1 et ε_2 .

Rappeler la loi d'additivité des absorbances dans ce cas-là. Réécrire cette loi à l'aide de la loi de Beer-Lambert. (2 points)

$$A_{\text{solution}} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 \cdot b \cdot C_{1\text{sol}} + \varepsilon_2 \cdot b \cdot C_{2\text{sol}}$$

Le tableau ci-dessous donne les absorbances mesurées indépendantes de deux peptides 1 et 2 à des concentrations respectives :

$C_1 = 2,00 \cdot 10^{-5}$ et $C_2 = 6,00 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ avec des cuves de $b = 1$ cm de trajet optique.

Tableau : Absorbances à 260 et 280 nm des peptides 1 et 2.

| | Peptide 1 | Peptide 2 |
|--------------------|-----------|-----------|
| $A^{260\text{nm}}$ | 0,140 | 0,000 |
| $A^{280\text{nm}}$ | 0,370 | 0,210 |

4/ Calculer les coefficients d'absorption molaire à 260 et 280 nm $\varepsilon_1^{260\text{nm}}$ et $\varepsilon_1^{280\text{nm}}$ du peptide 1. (2 points)

D'après la loi de Beer-Lambert : $A^{260\text{nm}} = \varepsilon_1^{260\text{nm}} \cdot b \cdot C_1$

$$\varepsilon_1^{260\text{nm}} = \frac{A^{260\text{nm}}}{b \cdot C_1} = \frac{0,140}{1 \text{ cm} \times 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 7000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

D'après la loi de Beer-Lambert : $A^{280\text{nm}} = \varepsilon_1^{280\text{nm}} \cdot b \cdot C_1$

$$\varepsilon_1^{280\text{nm}} = \frac{A^{280\text{nm}}}{b \cdot C_1} = \frac{0,370}{1 \text{ cm} \times 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 18500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

5/ Même question pour le peptide 2 (Attention aux notations pour le peptide 2 : $\varepsilon_2^{260\text{nm}}$ et $\varepsilon_2^{280\text{nm}}$). (2 points)

D'après la loi de Beer-Lambert : $A^{260\text{nm}} = \varepsilon_2^{260\text{nm}} \cdot b \cdot C_2$

$$\varepsilon_2^{260\text{nm}} = \frac{A^{260\text{nm}}}{b \cdot C_2} = \frac{0,000}{1 \text{ cm} \times 6,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

Le peptide 2 n'absorbe pas à 260 nm.

D'après la loi de Beer-Lambert : $A^{280\text{nm}} = \epsilon_2^{280\text{nm}} \cdot b \cdot C_2$

$$\epsilon_2^{280\text{nm}} = \frac{A^{280\text{nm}}}{b \cdot C_2} = \frac{0,210}{1 \text{ cm} \times 6,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 35000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

6/ Déterminer les concentrations molaires respectives $C_{1\text{sol}}$ et $C_{2\text{sol}}$ des peptides 1 et 2 présents dans un mélange sachant que l'absorbance du mélange à 260 nm est de 0,320 et que celle à 280 nm est de 0,860. Les cuves utilisées ont pour trajet optique $b = 1 \text{ cm}$. (3 points)

Vous utiliserez la loi d'additivité des absorbances pour chaque longueur d'onde.

On donne $\epsilon_1^{260\text{nm}} = 7000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ et $\epsilon_1^{280\text{nm}} = 18500 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

$\epsilon_2^{260\text{nm}} = 0 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ et $\epsilon_2^{280\text{nm}} = 35000 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$

À 260 nm : $A_{\text{solution}} = A_1 + A_2 = \epsilon_1^{260\text{nm}} \cdot b \cdot C_{1\text{sol}} + \epsilon_2^{260\text{nm}} \cdot b \cdot C_{2\text{sol}} = \epsilon_1^{260\text{nm}} \cdot b \cdot C_{1\text{sol}}$

$$C_{1\text{sol}} = \frac{A_{\text{solution}}}{\epsilon_1^{260\text{nm}} \cdot b} = \frac{0,320}{7000} = 4,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À 280 nm : $A_{\text{solution}} = A_1 + A_2 = \epsilon_1^{280\text{nm}} \cdot b \cdot C_{1\text{sol}} + \epsilon_2^{280\text{nm}} \cdot b \cdot C_{2\text{sol}}$

$$C_{2\text{sol}} = \frac{A_{\text{solution}}}{\epsilon_2^{280\text{nm}} \cdot b} - \frac{\epsilon_1^{280\text{nm}}}{\epsilon_2^{280\text{nm}}} \cdot C_{1\text{sol}} = \frac{0,860}{35000} - \frac{18500}{35000} \times 4,57 \cdot 10^{-5} = 4,08 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

FIN DE L'ÉPREUVE