

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

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

Exercice 1 : Corrosion du fer (10 points)

La corrosion a une importance considérable : un quart de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé ! Les aspects thermodynamiques de la corrosion peuvent être étudiés à l'aide des diagrammes potentiel-pH.

On s'intéresse dans cet exercice à la corrosion du fer. Son diagramme potentiel-pH est représenté en figure 1a dans l'annexe 1.

Celles-ci concernent les différentes espèces.

• **Différentes espèces :**

Au n.o = 0 : Fe (s) ;

Au n.o = + II : Fe²⁺ ;

Au n.o = + III : Fe³⁺, Fe₂O₃ (s).

• **Potentiels redox standards :**

$E_1^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{s})) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$;

▣ On choisit la convention sur la concentration totale :

$C_{\text{tra}} = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ pour tout ion.

1/ Proposer une définition de la corrosion. (1 point)

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant, en pratique l'eau ou le dioxygène de l'air.

2/ Proposer une explication au choix d'une concentration de tracé aussi faible. (1 point)

La corrosion a lieu sous l'effet d'agents extérieurs, comme par exemple l'eau de pluie, et il s'agit d'un phénomène lent. Les ions n'ont donc pas le temps de s'accumuler avant d'être naturellement évacués, ce qui justifie d'utiliser une concentration de tracé très faible.

3/ Remplir la **figure 1a** de l'annexe 1 (à rendre avec la copie) en plaçant correctement les espèces chimiques prises en compte, dans leur domaine respectif d'existence ou de prédominance. (1 point)

4/ Établir l'équation de la droite E₁. Pour cela, vous écrirez, l'équation électronique du couple III/II, ainsi que la formule de Nernst correspondante. (1,5 points)



La formule de Nernst s'écrit : $E = 0,77 + 0,06 \cdot \log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

$\text{pH} \leq 1,8$: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{tra}}/2 = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $E = 0,77 \text{ V}$;

5/ Établir l'équation de la droite E₂. Pour cela, vous écrirez, l'équation électronique du couple II/0, ainsi que la formule de Nernst correspondante. (1,5 points)



La formule de Nernst s'écrit : $E = -0,44 + 0,03 \cdot \log[\text{Fe}^{2+}]$

$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $E = -0,62 \text{ V}$;

6/ On a superposé au diagramme du fer, celui de l'eau (droites obliques de couleur bleue). Placer correctement les espèces chimiques de l'eau dans le diagramme de l'eau (**figure 1a** de l'annexe 1). (0,75 points)

7/ Que montre le diagramme E-pH de l'eau en ce qui concerne le fer métal pour cette concentration de tracé très faible ? (0,75 points)

Le fer métal ne peut pas coexister avec une phase aqueuse, même à cette concentration.

8/ Comment est le métal fer dans la zone d'existence de Fe₂O₃ (lorsqu'il est sous la forme Fe₂O₃) par rapport à l'eau ? Expliquer. (1 point)

Le métal fer est stable.

En fait, le métal a subi une **corrosion uniforme** qui l'a recouvert d'une couche de Fe₂O₃. Cette couche, adhérente et imperméable, empêche tout contact entre le métal et la solution, ce qui interdit la poursuite de l'attaque en profondeur : on dit que **le fer est passivé par la couche d'oxyde Fe₂O₃**.

9/ Indiquer sous le diagramme, dans les cases prévues à cet effet, les domaines de passivité, immunité et corrosion (**figure 1a** de l'annexe 1). Définir ces domaines. (1,5 points)

■ Le domaine d'immunité où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine ;

- Le domaine de corrosion où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal ;

- Le domaine de passivité où une attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.

Exercice 2 : dosage spectrophotométrique de la caféine dans le thé (10 points)

Après extraction de la caféine dans une infusion de thé, on obtient une solution que l'on place dans une cuve d'épaisseur $b = 1,00$ cm, afin d'en faire le spectre, à l'aide d'un spectrophotomètre :

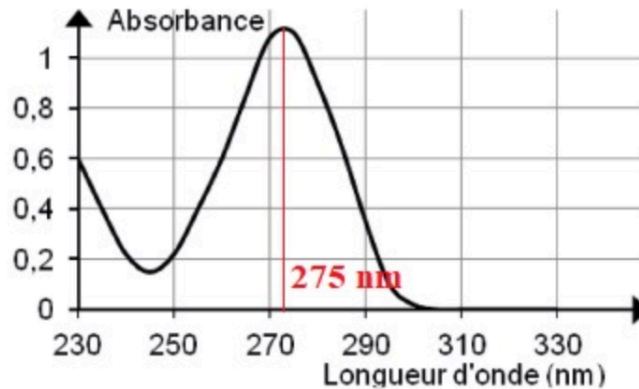


Figure 1 : spectre de la caféine

On dispose, dans le laboratoire, d'acétone dont le spectre est donné ci-dessous :

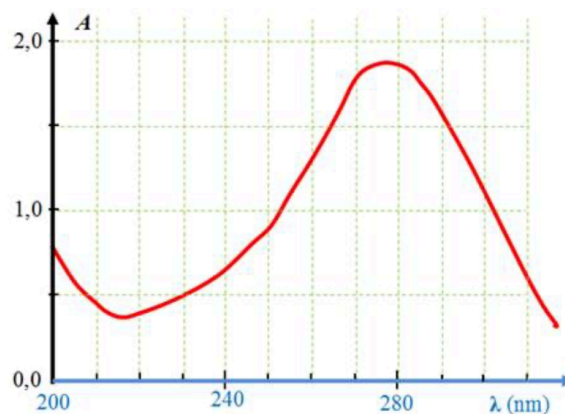


Figure 2 : spectre de l'acétone

1/ A-t-on utilisé l'acétone, comme solvant de la caféine, pour obtenir le spectre de la figure 1 ? Justifier votre réponse. (1 point)

On ne peut pas utiliser l'acétone comme solvant pour la caféine, car ce solvant absorbe dans le même domaine de longueur d'onde que la caféine. Le solvant étant par définition en plus grande quantité que la caféine dans la solution, le spectre de la caféine sera complètement « noyé » dans celui de l'acétone.

2/ Le dichlorométhane est un solvant incolore et l'absorbance de la caféine est quasiment nulle pour des longueurs d'onde supérieures à 330 nm, indiquer si la caféine est une espèce colorée dans le dichlorométhane. Si c'est le cas, donner sa couleur. (1 point)

La caféine n'absorbe pas dans le visible, le solvant utilisé étant incolore, alors la solution de caféine sera elle aussi incolore.

3/ Quel type de cuve doit-on utiliser pour faire le spectre de la figure 1 ? Justifier votre réponse. (1 point)

Étant donné que la caféine n'absorbe pas pour des longueurs d'onde supérieures à 330 nm, alors le seul type de cuve envisageable est en quartz.

4/ Les mesures sont effectuées sur un appareil monofaisceau de type Libra S22, dont un synoptique est présenté en annexe 2.

Indiqué à quoi correspondent les parties ① ② ③ et ④ directement sur l'annexe 2 (à rendre avec la copie) (2 points)

5/ On mesure l'absorbance de la solution de caféine à la longueur d'onde $\lambda = 275$ nm. Expliquer quelles sont les deux raisons essentielles pour lesquelles, on a choisi cette longueur d'onde de travail. (2 points)

Pour obtenir un maximum de sensibilité, les mesures d'absorbance s'effectuent à la longueur d'onde maximale parce que la variation d'absorbance par unité de concentration y est la plus grande.

De plus, le maximum de la courbe d'absorption est souvent « aplati », ce qui limite les écarts à la loi de Beer et réduit les incertitudes liées à la difficulté de reproduire exactement la même longueur d'onde.

6/ L'absorbance A mesurée étant de 0,42. Déterminer la concentration molaire C en caféine. (1 point)

Donnée : Coefficient d'absorption molaire de la caféine à 275 nm, donné par la littérature scientifique :

$$\varepsilon(\lambda) = 6500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon.b.C$, donc :

$$C = \frac{A}{\varepsilon.b} = \frac{0,42}{6500 \times 1,00} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

7/ Cette méthode ne donnera pas un résultat très précis sur la détermination de la concentration molaire. Expliquer pourquoi ? (1 point)

Il n'est pas possible de savoir si la mesure de A réalisée se trouve dans la zone de validité de la loi de Beer-Lambert.

La littérature donne des valeurs de coefficient d'absorption molaire dont on ne connaît pas les conditions de détermination (température et l.o essentiellement).

8/ Sachant que la norme de la concentration en caféine à ne pas dépasser est de 100 mg.L⁻¹. Le sachet de thé utilisé pour l'infusion est-il conforme ? (1 point)

Donnée : masse molaire de la caféine : $M = 194 \text{ g.mol}^{-1}$

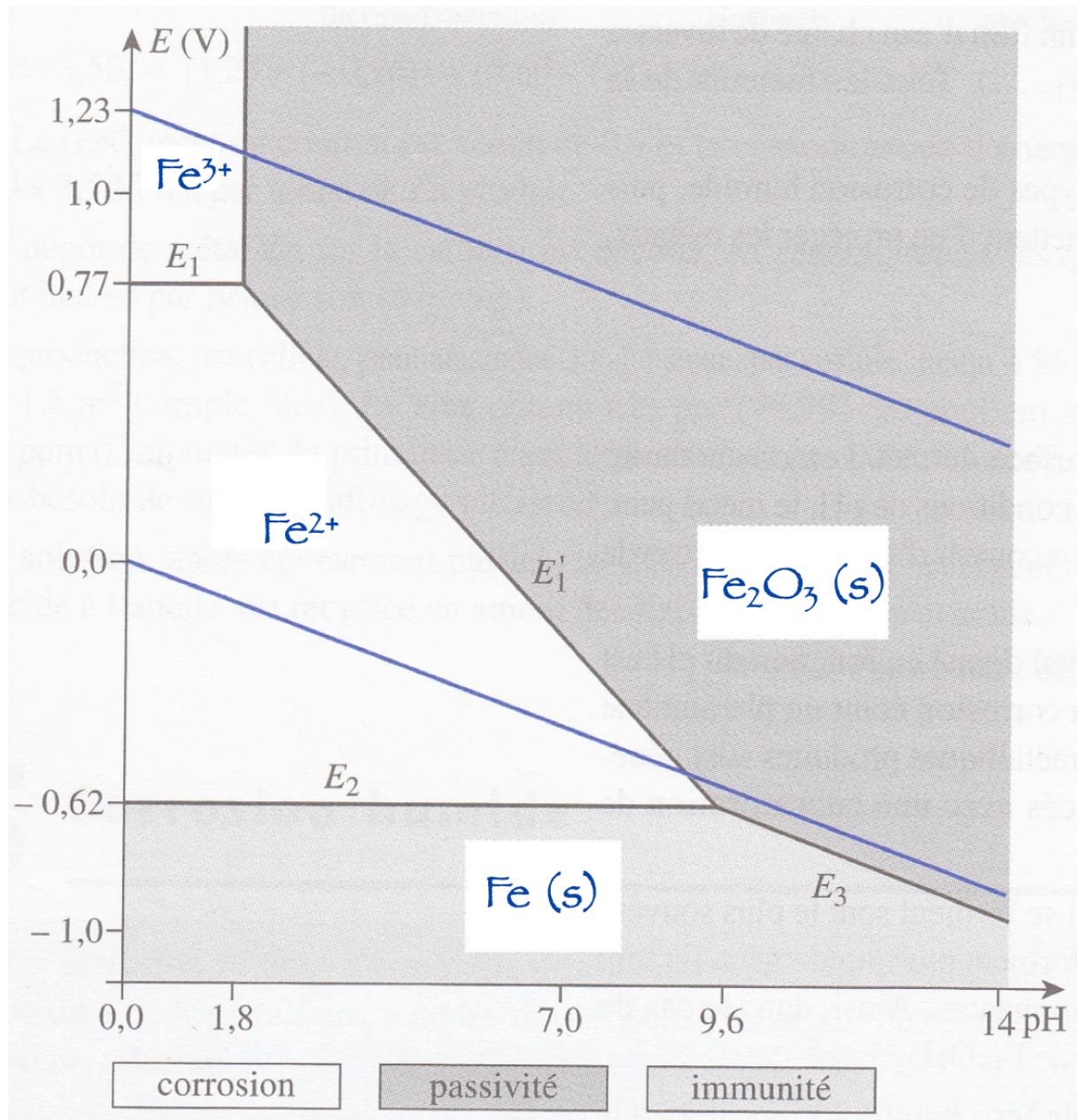
$$C_m = C.M = 6,5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \times 194 \text{ g.mol}^{-1} = 0,0125 \text{ g.L}^{-1} = 12,5 \text{ mg.L}^{-1} < 100 \text{ mg.L}^{-1}$$

Le sachet de thé est donc bien conforme.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1

Fig.1a : diagramme E-pH du fer en superposition avec celui de l'eau



ANNEXE 2

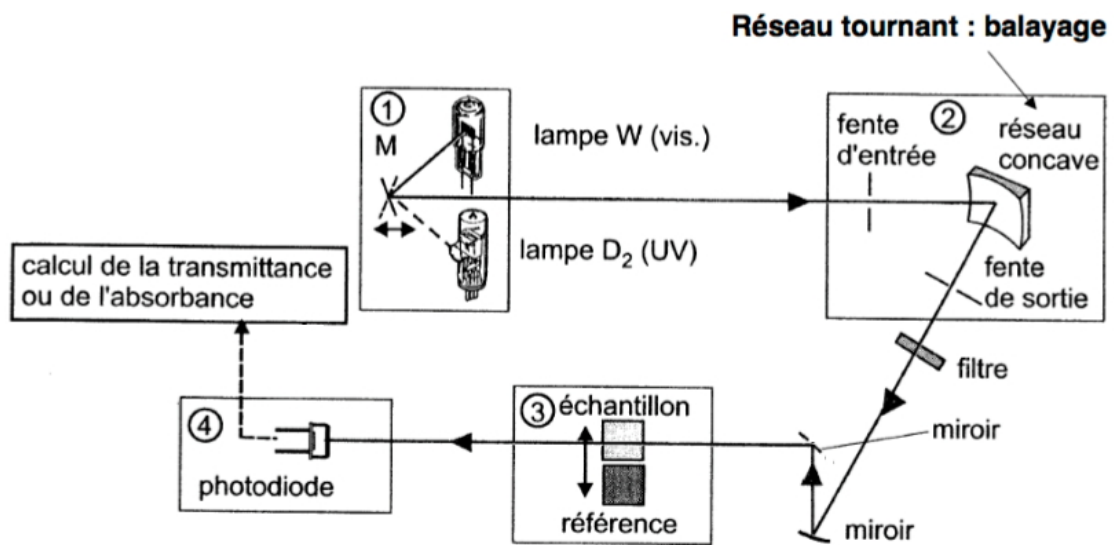


Fig.2a : Synoptique d'un spectrophotomètre monofaisceau