

DST 1 - Analyse (sur 21 points) (1h00)

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

Exercice 1 : Étude du diagramme potentiel-pH du nickel (13 points)

On limite le diagramme aux 4 espèces chimiques suivantes :

Solides : Ni ; Ni(OH)₂ ; NiO₂. Et ions : Ni²⁺.

La concentration de tracé est égale à C_{tra} = 0,001 mol.L⁻¹.

Données :

Potentiels standards d'oxydo-réduction :

$E^0(\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni(s)}) = E_1^0 = 0,11 \text{ V}$; $E^0(\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}) = E_2^0 = 1,59 \text{ V}$

Produit de solubilité de Ni(OH)₂ : K_s = 10⁻¹⁶.

1/ Calculer le nombre d'oxydation du nickel dans chaque composé. (2 points)

n.o 0 : Ni (s) ;

n.o + II : Ni²⁺ et Ni(OH)₂ (s) ;

n.o + IV : NiO₂ (s).

2/ a - Écrire l'équilibre de précipitation de Ni(OH)₂. (1 point)

L'équation de précipitation s'écrit : Ni(OH)₂ (s) = Ni²⁺ (aq) + 2HO⁻ (aq)

b - Montrer que le pH de précipitation de Ni(OH)₂ est de 7,5. (2 points)

Il y aura précipitation lorsque le quotient de réaction Q sera égal à la constante de cet équilibre encore appelé produit de solubilité :

$$Q = K_S = [\text{Ni}^{2+}] \cdot \omega^2 \quad \text{or } h \cdot \omega = K_e$$

$$\text{Donc, } K_S = [\text{Ni}^{2+}] \cdot \left(\frac{K_e}{h}\right)^2 \Rightarrow h^2 = [\text{Ni}^{2+}] \cdot \frac{K_e^2}{K_S}$$

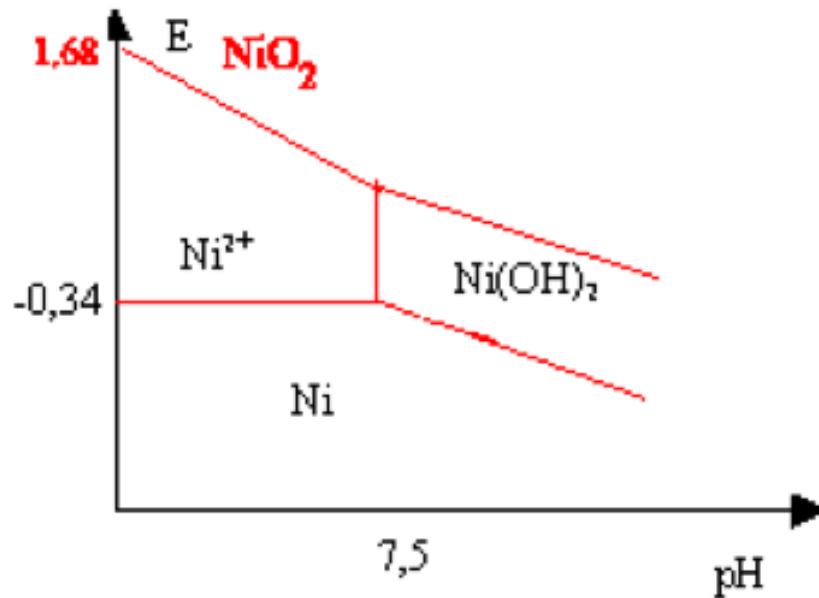
prenons l'opposé du log décimal : $-\log h^2 = -\log[\text{Ni}^{2+}] - \log K_e^2 + \log K_S$

Donc, $2\text{pH} = -\log C_{\text{tra}} + 2\text{p}K_e - \text{p}K_S$ car à la frontière $[\text{Ni}^{2+}] = C_{\text{tra}}$, finalement,

$$\text{pH} = \text{p}K_e - 1/2 \cdot (\text{p}K_S + \log C_{\text{tra}}) = 14 - 1/2 \cdot (16 + \log 10^{-3})$$

D'où la valeur du pH de début de précipitation : $\text{pH} = 7,5$.

3/ Sur le diagramme présenté en annexe, (à rendre avec la copie), indiquer la zone de prédominance de l'ion Ni^{2+} et les zones d'existence des différents solides. (2 points)

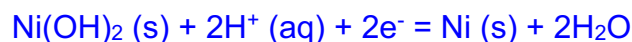


4/ Retrouver l'équation de la droite de numéro ① (cf diagramme) pour $\text{pH} > 7,5$. Pour cela, répondre aux questions suivantes :

a - Donner l'équation électronique du couple $\text{Ni(OH)}_2 (\text{s})/\text{Ni} (\text{s})$. (1 point)

La droite de numéro ① correspond à la droite frontière entre les solides Ni(OH)_2 et Ni, à $\text{pH} \geq 7,5$.

Pour déterminer l'équation de cette droite, étudions le couple II/0, d'équation électronique :



b - En déduire la formule de Nernst correspondante. (1 point)

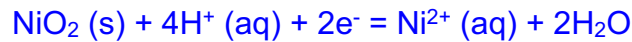
La formule de Nernst correspondante s'écrit alors : $E = E_1^0 + 0,06 \cdot \log h$

D'où l'équation de la droite ① : $E = 0,11 - 0,06 \cdot \text{pH}$

5/ Démontrer que la pente de la droite numéro ② est deux fois plus grande, en valeur absolue, que celle de la droite numéro ①. (2 points)

La droite de numéro ② correspond à la droite frontière entre le solide NiO_2 et l'ion Ni^{2+} , à $\text{pH} \leq 7,5$.

Pour déterminer l'équation de cette droite, étudions le couple IV/II, d'équation électronique :



La formule de Nernst correspondante s'écrit alors : $E = E_2^0 + 0,03 \cdot \log \frac{h^4}{[\text{Ni}^{2+}]}$

Or pour $\text{pH} \leq 7,5$ l'élément nickel de n.o + II, se trouve sous la forme d'ions Nickel Ni^{2+} de concentration C_{tra} :

$$E = E_2^0 + 0,03 \cdot \log h^4 - 0,03 \cdot \log C_{\text{tra}} = 1,59 - 0,03 \cdot \log 10^{-3} - 0,12 \cdot \text{pH}$$

D'où l'équation de la droite ② : **$E = 1,68 - 0,12 \cdot \text{pH}$**

6/ Indiquer la ou les espèce(s) qui est (sont) instable(s) dans l'eau, en justifiant votre réponse. (2 points)

Donnée : On rappelle que le domaine de l'eau est délimité par deux droites parallèles de pente $-0,06$ V/unité pH et coupant l'axe des ordonnées respectivement à $0,00$ V et $1,23$ V.

Si on superpose le diagramme de stabilité de l'eau, on constate que l'eau aérée présente un seul domaine disjoint avec l'élément nickel sous la forme NiO_2 , donc seul NiO_2 est instable dans l'eau.

Exercice 2 : Spectrophotométrie UV-Visible (8 points)

À l'aide d'un spectrophotomètre, on réalise une série de mesure d'absorbance A de solutions de violet cristallisé, à la longueur d'onde $\lambda = 580$ nm. La cuve a une épaisseur $b = 1$ cm. On obtient les résultats suivants en fonction de la concentration massique C_m des solutions :

C_m (mg.L ⁻¹)	0,6	1,5	2,4	3,0	4,5	6,0
A	0,095	0,25	0,42	0,515	0,775	1,04

Données : violet cristallisé $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3$; $M = 408,19$ g.mol⁻¹.

1/ Définir la transmittance T et l'absorbance A d'une solution, en fonction des puissances lumineuses fournies par la source lumineuse P_0 et reçues par le détecteur P. (1 point)

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

Où P représente la puissance lumineuse transmise par l'échantillon absorbant, et P_0 , la puissance lumineuse incidente.

2/ Énoncer la loi de Beer-Lambert ; expliciter tous les termes et donner leurs unités. (2 points)

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Où ε représente le coefficient d'absorption molaire s'exprimant classiquement en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$,

b la longueur du chemin optique en cm,

C la concentration molaire de l'espèce absorbante en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3/ Quel sont les deux critères de choix de la longueur d'onde à laquelle s'effectue les mesures ? (1 point)

Pour obtenir un maximum de sensibilité, les mesures d'absorbance s'effectuent à la l.o d'un pic d'absorption 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 l.o.

4/ Montrer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour cette série de solutions, pour cela vous calculerez les rapports $\frac{A}{C_m}$. (1 point)

Pour montrer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée, il faut vérifier que le rapport

$$\frac{A}{C_m} = \frac{\varepsilon \cdot b}{M} \text{ soit une constante :}$$

C_m ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,6	1,5	2,4	3,0	4,5	6,0
A	0,095	0,25	0,42	0,515	0,775	1,04
$\frac{A}{C_m}$ ($\text{mg}^{-1} \cdot \text{L}$)	0,158	0,167	0,175	0,172	0,172	0,173

On peut dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée puisque le rapport est sensiblement constant.

5/ Déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire du violet cristallisé. (1,5 points)

On utilise la moyenne du rapport précédent $\left\langle \frac{A}{C_m} \right\rangle = 0,1695 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L}$.

L'expression littérale du coefficient d'absorption molaire s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{M}{b} \cdot \left\langle \frac{A}{C_m} \right\rangle = \frac{408,19 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ cm}} \cdot 0,1695 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} = 169,5 \text{ g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Finalement, $\varepsilon = 69190 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

6/ La mesure de l'absorbance d'une solution de violet cristallisé de concentration inconnue, réalisée dans ces conditions, donne $A_{\text{inc}} = 0,531$. **Calculer la concentration molaire C_{inc} et la concentration massique C_{m} de cette solution. (1,5 points)**

D'après la loi de Beer-Lambert : $C_{\text{inc}} = \frac{A_{\text{inc}}}{\epsilon \cdot b} = \frac{0,531}{69190 \times 1}$

Finalement, $C_{\text{inc}} = 7,67 \mu\text{mol.L}^{-1}$, et $C_{\text{m}} = 3,13 \text{ mg.L}^{-1}$

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE

