

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 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 :

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

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

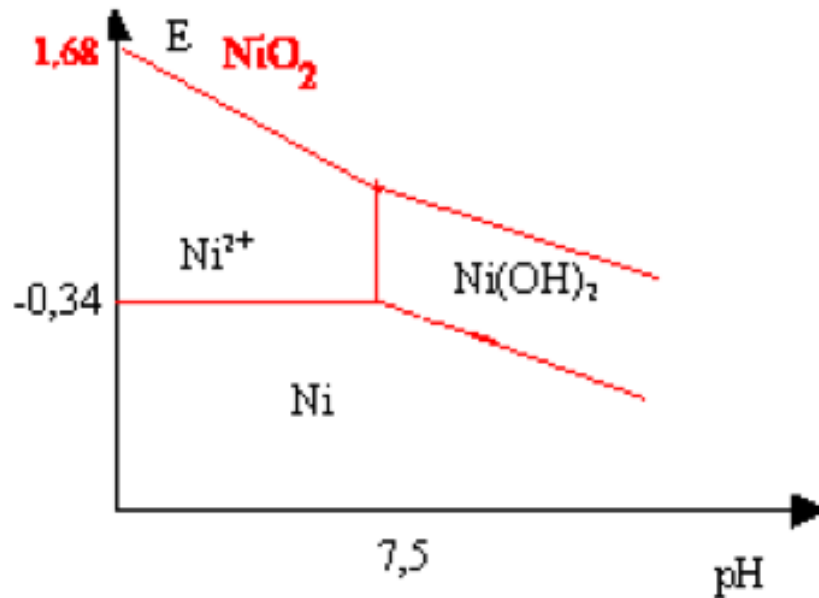
prenons l'opposé du log décimal : $-\log h^2 = -\log[\text{Ni}^{2+}] - \log K_e^2 + \log K_S$

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)

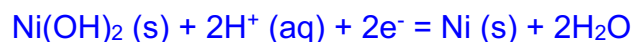


4/ Retrouver l'équation de la droite de numéro ① (cf diagramme) pour $\text{pH} > 7,5$. Pour cela, répondre aux questions suivantes :

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/I , d'équation électronique :



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

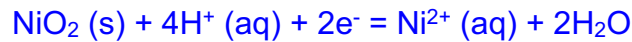
La formule de Nernst correspondante s'écrit alors : $E = E_1^0 + 0,06 \cdot \log h$

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 : Effets dus aux solvants : solvatochromie (7 points)

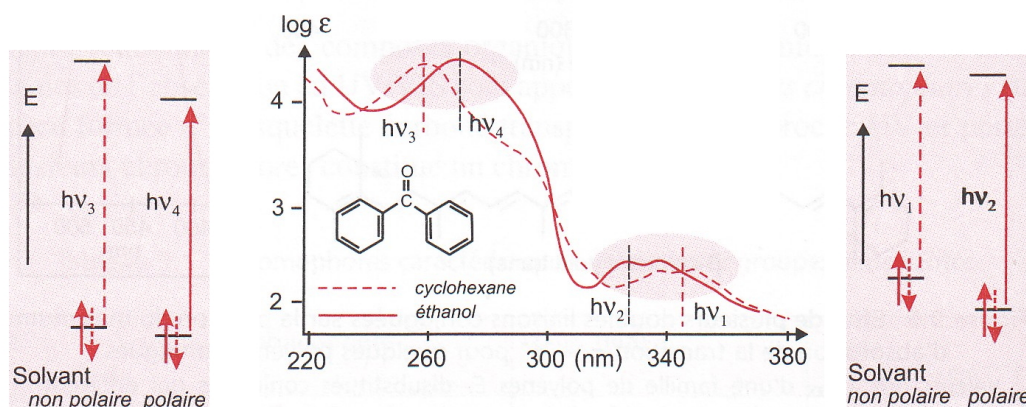
Chaque solvant a une polarité qui lui est propre. Les interactions solvant/soluté ne seront pas les mêmes dépendant du solvant utilisé. La position et l'intensité des bandes d'absorption peuvent varier avec la nature du solvant employé.

1/ On s'intéresse aux spectres de la benzophénone dans le cyclohexane et dans l'éthanol :

a - Indiquer lequel des deux solvants est le plus polaire. (1 point)

Le solvant le plus polaire est l'éthanol

Les diagrammes énergétiques correspondant aux deux pics d'absorbances sont indiqués de part et d'autre des pics du spectres de la benzophénone.



b - Le groupement carbonyle est responsable de l'absorption d'un rayonnement d'énergie $h\nu_1$ à 345 nm. Quel effet de solvant rencontre-t-on lorsque la benzophénone est solvatée avec de l'éthanol ? Expliquer cet effet à l'aide du diagramme énergétique représenté à droite des spectres. (2 points)

On observe un effet hypsochrome car on voit le déplacement de la bande d'absorption de 345 nm à environ 325 nm.

Le diagramme énergétique correspondant nous permet de constater que dans un solvant polaire, l'état fondamental de la benzophénone est nettement abaissé en énergie, il y a donc stabilisation de cette molécule par le solvant polaire.

Il faudra donc plus d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les courtes longueurs d'onde comparativement à ce qui se passerait dans un solvant non polaire.

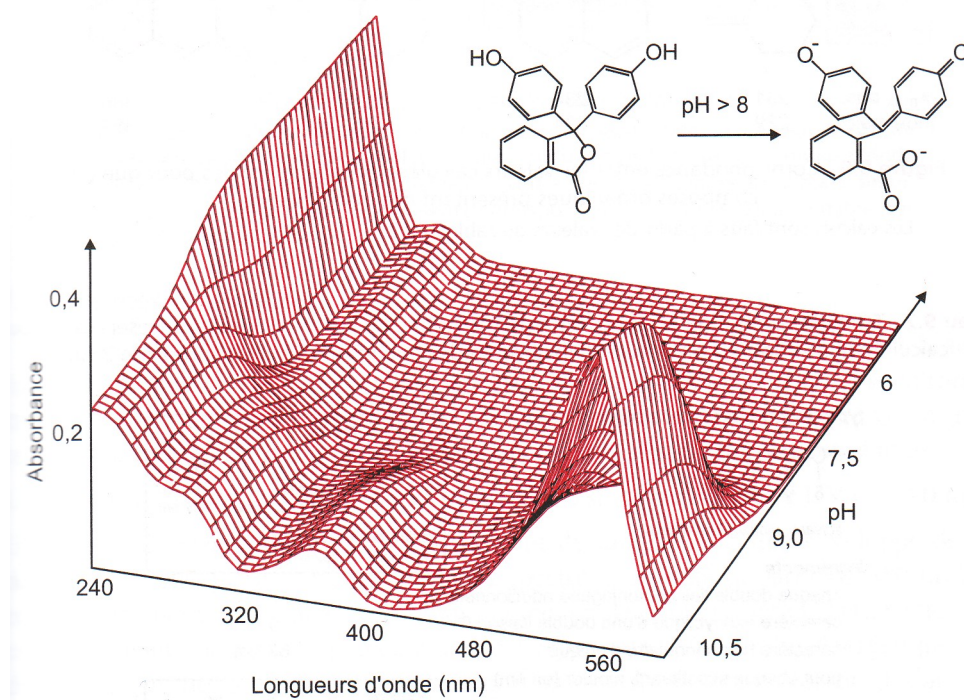
c - Les groupements aromatiques sont responsable de l'absorption d'un rayonnement d'énergie $h\nu_3$ à 260 nm. **Quel effet de solvant rencontre-t-on lorsque la benzophénone est solvatée avec de l'éthanol ? Expliquer cet effet à l'aide du diagramme énergétique représenté à gauche des spectres. (2 points)**

On observe un effet bathochrome car on voit le déplacement de la bande d'absorption de 260 nm à environ 275 nm.

Le diagramme énergétique correspondant nous permet de constater que dans un solvant polaire, l'état excité de la benzophénone est nettement abaissé en énergie, il y a donc stabilisation par le solvant de la forme excitée de cette molécule.

Il faudra donc moins d'énergie pour provoquer la transition électronique concernée, d'où un déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde comparativement au spectre obtenu dans un solvant non polaire.

2/ Le pH du milieu dans lequel est dissous l'analyte peut avoir un effet important sur le spectre. Parmi les composés qui manifestent cet effet de manière spectaculaire, on trouve les indicateurs colorés tel que la phénolphtaléine dont l'effet du pH sur le spectre est représenté ci-dessous :



Quel est l'effet du pH sur l'absorption de la phénolphthaléine ? Estimer à partir de quelle valeur du pH, celle-ci devient colorée ? Indiquer alors sa couleur possible.

Estimer la zone de virage de l'indicateur coloré et indiquer le changement de couleur lorsque le pH passe d'une valeur acide à une valeur basique. (2 points)

Le pH modifie le spectre de la phénolphthaléine donc sa capacité à absorber un rayonnement e.m.

On observe l'apparition d'une bande spectrale dans le visible pour un $\text{pH} > 8$, cela veut dire que la phénolphtaléine devient colorée en rouge clair (rose vif), couleur complémentaire du maximum d'absorbance qui se trouve aux environs de 500 nm.

On peut estimer la zone de virage entre un pH de 8 et 10. La phénolphtaléine passera de l'incolore au rose vif lorsque le pH passe d'une valeur acide à basique.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE

