

**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)<sub>2</sub> ; NiO<sub>2</sub>. Et ions : Ni<sup>2+</sup>.

La concentration de tracé est égale à C<sub>tra</sub> = 0,001 mol.L<sup>-1</sup>.

Données :

Potentiels standards d'oxydo-réduction :

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

Produit de solubilité de Ni(OH)<sub>2</sub> : K<sub>s</sub> = 10<sup>-16</sup>.

**1/ Calculer le nombre d'oxydation du nickel dans chaque composé.**

**2/ a - Écrire l'équilibre de précipitation de Ni(OH)<sub>2</sub>.**

**b - Montrer que le pH de précipitation de Ni(OH)<sub>2</sub> est de 7,5.**

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

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

**a - Donner l'équation électronique du couple Ni(OH)<sub>2</sub> (s)/Ni (s).**

**b - En déduire la formule de Nernst correspondante.**

**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.**

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

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.

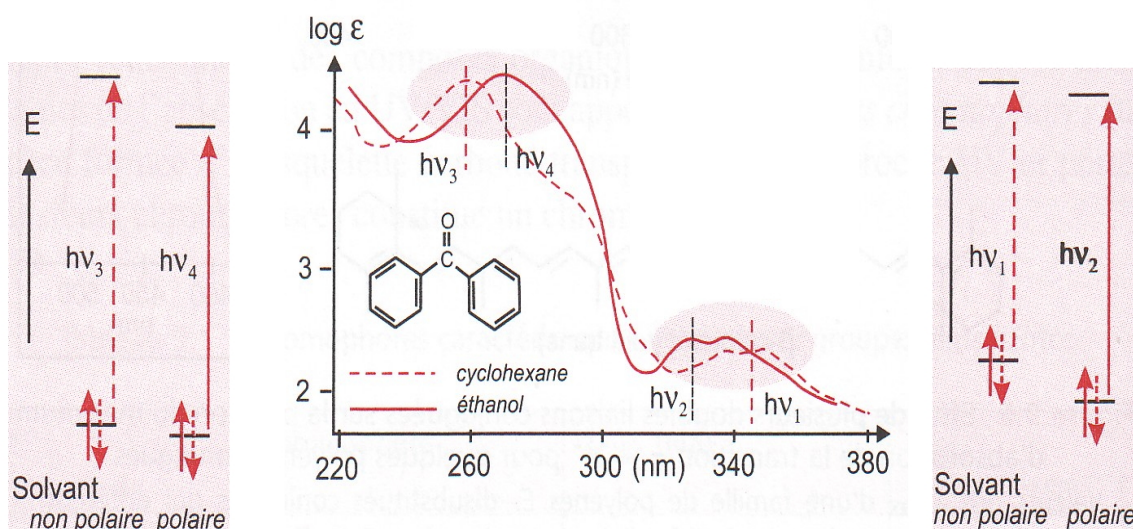
**Exercice 2 : Effets dus aux solvants : solvatochromie (7 points)**

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.**

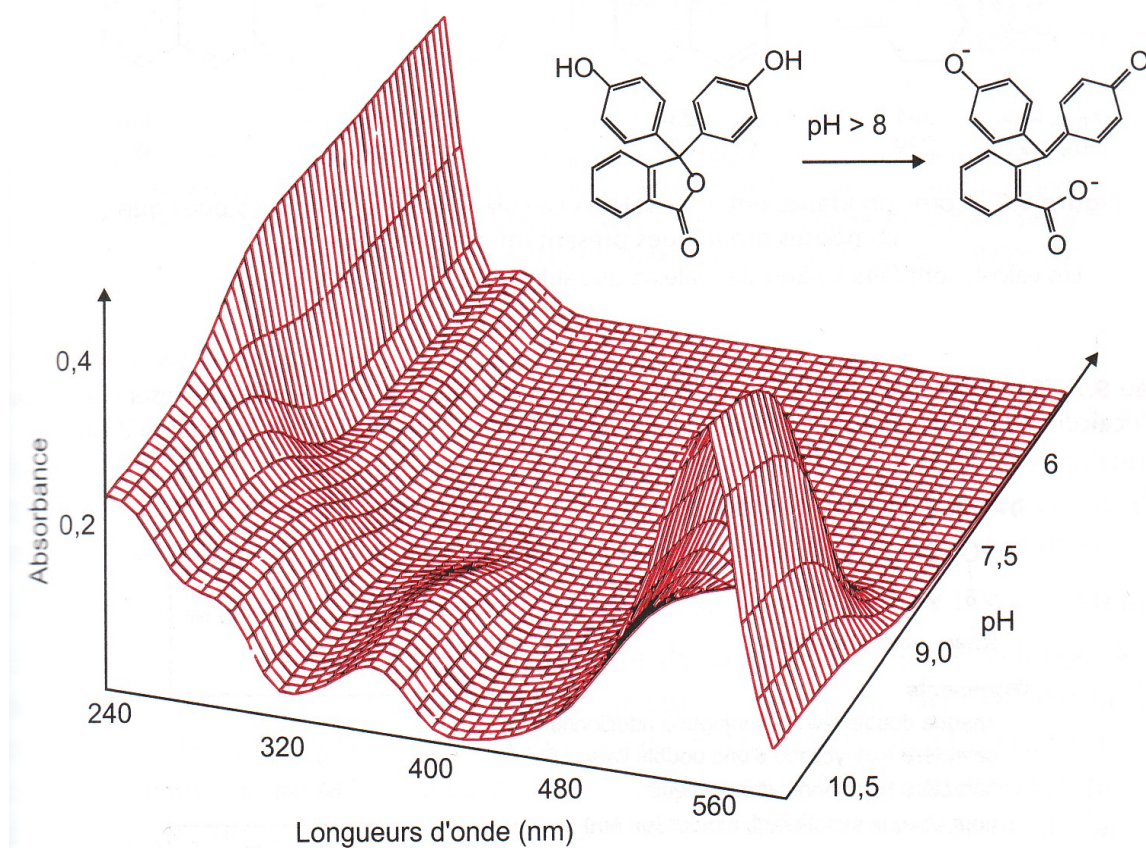
Les diagrammes énergétiques correspondant aux deux pics d'absorbances sont indiqués de part et d'autre des pics du spectres de la benzophénone.



**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.**

**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/ 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 phénolphtaléine ? 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.

FIN DE L'ÉPREUVE

## ANNEXE

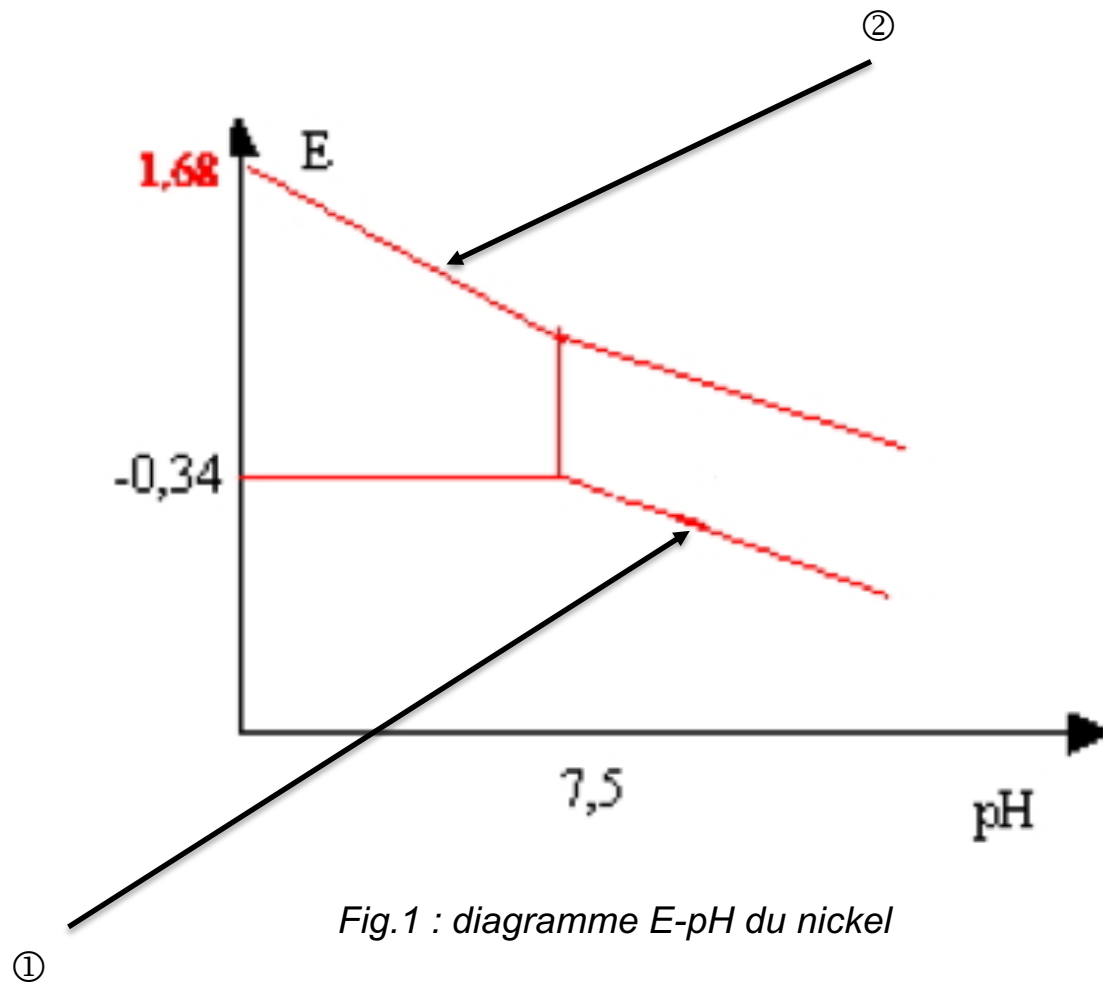


Fig.1 : diagramme E-pH du nickel