

## Correction DST 1 - Analyse (sur 40 points) (2h00)

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

### **Exercice 1 : Étude du diagramme potentiel-pH du plomb (25 points)**

Le diagramme E-pH (ou diagramme de Pourbaix) du plomb permet de visualiser les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques en fonction du potentiel électrique (E) et du pH.

Le diagramme (en annexe) présente les principales espèces du plomb dans l'eau :

Au n.o 0 : le métal Pb solide ;

Au n.o + II :  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (s), et le complexe  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  ;

Au n.o + IV :  $\text{PbO}_2$  (s), le complexe  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ .

Données :

Potentiels standards d'oxydo-réduction :

$E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})) = -0,13 \text{ V}$  ;  $E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$  et  $E^0(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0$ .

Produit de solubilité de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  :  $\text{pK}_s = 14,4$ .

### **Partie 1 : Compréhension du diagramme E-pH (8 points)**

**1/ Que représentent l'axe des abscisses et l'axe des ordonnées dans le diagramme E-pH ? (2 points)**

L'axe des abscisses représente le pH, qui varie de 0 (milieu très acide) à 14 (milieu très basique). L'axe des ordonnées représente le potentiel électrique (E), exprimé en volts (V), qui correspond à la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et une électrode de référence standard (comme l'électrode standard à hydrogène).

**2/ Montrer que l'élément Pb à un n.o de + IV dans les composés  $\text{PbO}_2$  et  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$ . (2 points)**

Dans le  $\text{PbO}_2$  :  $\text{no}(\text{Pb}) + 2\text{no}(\text{O}) = 0$  donc  $\text{no}(\text{Pb}) = -2\text{no}(\text{O}) = -2 \times -\text{II} = + \text{IV}$

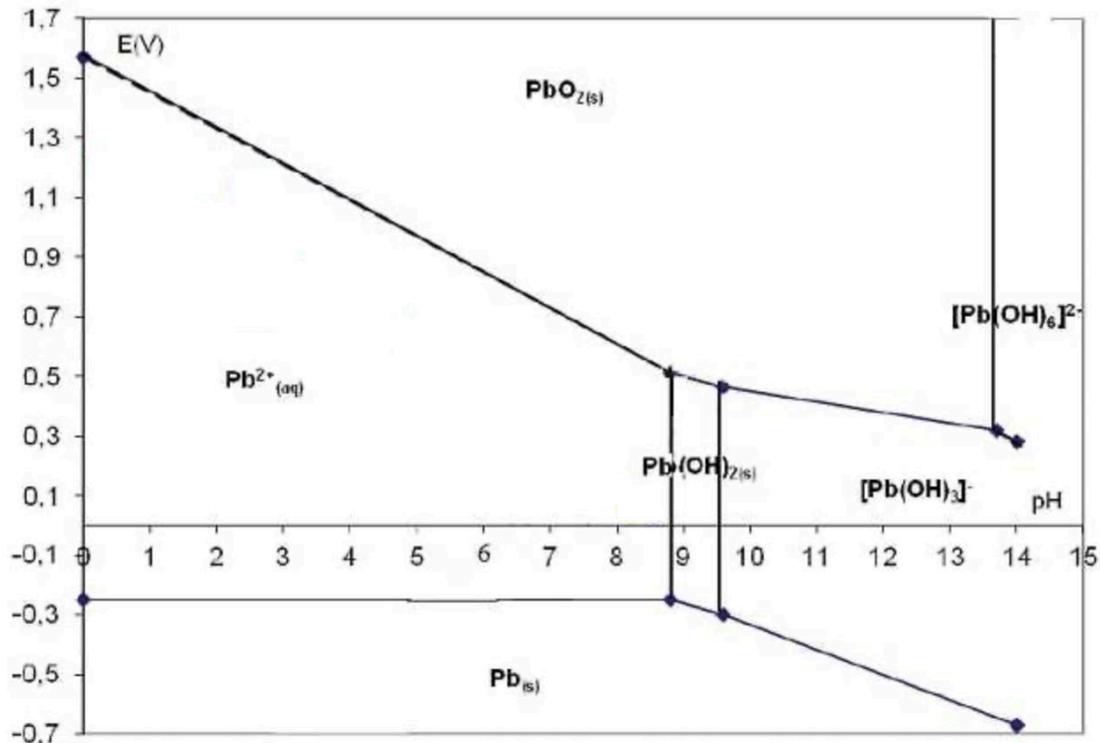
Dans le  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$  :  $\text{no}(\text{Pb}) + 6\text{no}(\text{O}) + 6\text{no}(\text{H}) = - \text{II}$  donc

$\text{no}(\text{Pb}) = -6\text{no}(\text{O}) - 6\text{no}(\text{H}) - \text{II}$

$\text{no}(\text{Pb}) = -6 \times -\text{II} - 6 \times \text{I} - \text{II} = + \text{IV}$

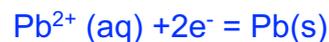
### 3/ Domaines de stabilité :

Identifier les domaines de prédominances des espèces en solutions et d'existence des solides, en plaçant correctement les six espèces citées au début du sujet dans le diagramme de Pourbaix du plomb (en annexe, à rendre avec la copie). (6 points)



## Partie 2 : Calcul électrochimique (12 points)

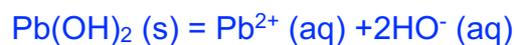
4/ Écrire la demi-équation redox pour le couple rédox  $Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$ . (1 point)



5/ Écrire la relation de Nernst et calculer le potentiel E du couple  $Pb^{2+}(aq)/Pb(s)$  pour une concentration de tracé  $C_{tra}$  en ions plomb  $Pb^{2+}(aq)$  de  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . (1,5 points)

$$E = E^\circ(Pb^{2+}/Pb(s)) + 0,03 \log[Pb^{2+}] = -0,13 + 0,03 \log(10^{-4}) = -0,25 \text{ V.}$$

6/ Écrire l'équation de la réaction de précipitation du dihydroxyde de plomb  $Pb(OH)_2(s)$ . (1 point)



7/ Calculer le pH de début de précipitation de  $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s})$  pour la concentration  $C_1$  en ions  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$ . (2 points)

$$[\text{HO}^-] = (K_s/[\text{Pb}^{2+}])^{1/2} = (10^{-14,4}/10^{-4})^{1/2} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{HO}^-] = 10^{-14}/(6,3 \cdot 10^{-6}) = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L ;}$$

$$\text{pH} = 8,8.$$

8/ À l'aide du diagramme, donner la valeur lue du pH de début de précipitation et vérifier que cette valeur est conforme à la valeur calculée. (0,5 point)

On lit bien  $\text{pH} = 8,8$  sur le diagramme ce qui est cohérent avec la valeur trouvée précédemment.

9/ À l'aide des données, calculer les valeurs des potentiels du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$  pour les pH 0 et 7.

a - Écrire la demi-équation redox pour le couple redox  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ . (1 point)



b - Écrire l'équation de Nernst correspondante, et calculer les potentiels à  $\text{pH} = 0$  et  $\text{pH} = 7$ . (1 point)

$$E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} ; E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V à pH} = 0$$

Et 
$$E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \times 7 = 0,81 \text{ à pH} = 7.$$

c - À l'aide des valeurs obtenues, tracer la droite délimitant les domaines de prédominance du dioxygène gazeux et de l'eau liquide, directement sur le diagramme fourni en annexe. (1 point)

10/ Calculer aussi les valeurs des potentiels du couple  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$  pour les pH de 0 et de 7.

a - Écrire la demi-équation redox pour le couple redox  $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ . (1 point)

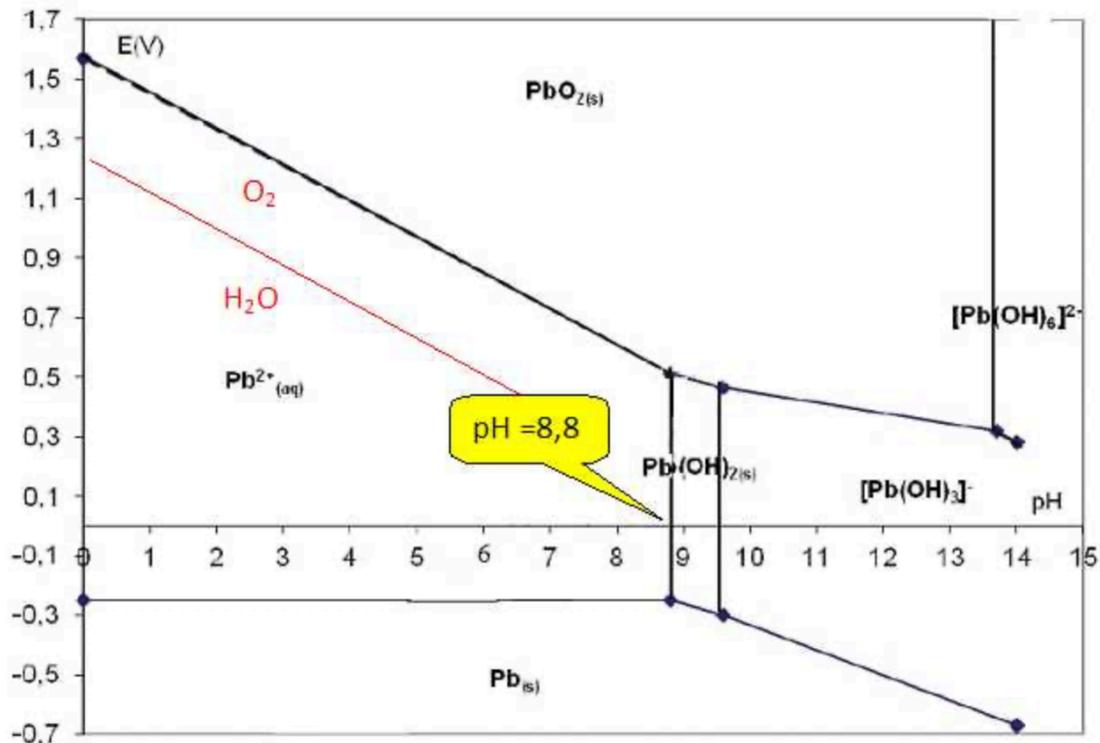


b - Écrire l'équation de Nernst correspondante, et calculer les potentiels à  $\text{pH} = 0$  et  $\text{pH} = 7$ . (1 point)

$$E(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = - 0,06 \text{ pH} ; E(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ à pH} = 0$$

et 
$$E(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = - 0,42 \text{ à pH} = 7.$$

c - À l'aide des valeurs obtenues, tracer la droite délimitant les domaines de prédominance de l'eau liquide et du dihydrogène gazeux, directement sur le diagramme fourni en annexe. (1 point)



### Partie 3 : Interprétation pratique du diagramme E-pH (5 points)

11/ Que peut-on dire de la stabilité du plomb  $Pb(s)$  dans l'eau (dans laquelle de l'oxygène est dissout) à  $pH = 7$  ? Justifier la réponse. (2 points)

A  $pH = 7$ ,  $O_2$  et  $Pb$  appartiennent à des domaines disjoints.  
Le plomb peut être oxydé par le dioxygène dissout.

#### Le plomb chez les romains

« Des canalisations d'eau en plomb étaient assez courantes dans les anciens jours et peuvent encore être présentes dans les vieux bâtiments. Le plomb des conduites peut partiellement se dissoudre dans l'eau circulante. Le plomb peut se lier au carbonate ; ainsi peu de plomb se dissout dans une eau dure. À l'intérieur des conduites, une couche de carbonate de plomb ( $PbCO_3$ ) très peu soluble se forme. Cette couche fournit une couverture protectrice pour les sous-couches de plomb des conduites. Les Romains remplissaient souvent les conduites (en plomb) avec du vin lors des jours fériés, provoquant la dissolution de la couche de carbonate de plomb et la formation de sucre de plomb. En effet, le plomb était réputé avoir des vertus médicales, ou à tout le moins des effets bénéfiques sur le corps.

À Rome, le plomb était aussi souvent rejeté en tant que produit intermédiaire de l'industrie minière de l'argent. La pollution de l'eau contenant des composés au plomb dérivés de minerai de plomb dans l'industrie minière fut tout d'abord mentionné par l'Architecte Vitruvius, en 20 Avant Jésus Christ, lorsqu'il a signalé des effets sur la santé, connus aujourd'hui sous le nom de saturnisme. »

**12/ Relever dans le document ci-dessus les phrases évoquant uniquement un phénomène de passivation. (1 point)**

Cette couche de carbonate de plomb ( $\text{PbCO}_3$ ) fournit une couverture protectrice pour les sous-couches de plomb des conduites.

**13/ Expliquer dans quel objectif « les Romains remplissaient souvent les conduites (en plomb) avec du vin lors des jours fériés ». (1 point)**

Les Romains remplissaient souvent les conduites (en plomb) avec du vin lors des jours fériés, provoquant la dissolution de la couche de carbonate de plomb et la formation de sucre de plomb qu'ils récupéraient pour les effets bénéfiques sur le corps.

**14/ Quel nom donne-t-on à la maladie liée à une intoxication au plomb ? (1 point)**

Le saturnisme.

### **Exercice 2 : Effets dus aux solvants : solvatochromie (15 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/ Qu'appelle-t-on chromophore ? (1 point)**

Un chromophore est un groupement fonctionnel organique insaturé, capable d'absorber dans l'UV proche et le visible.

**2/ Indiquer ce que représente l'effet bathochrome, l'effet hyperchrome. Ces deux effets peuvent-ils avoir lieu en même temps ? (3 points)**

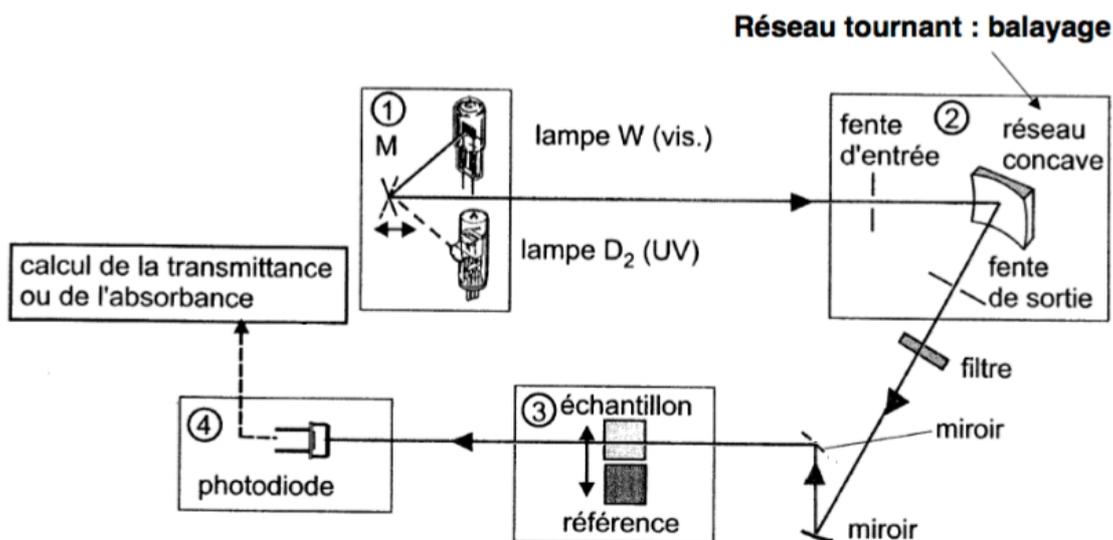
L'effet bathochrome est un déplacement de la bande d'absorption d'un chromophore vers les grandes longueurs d'onde (vers le visible), encore appelé red shift par les anglo-saxons, sans modification de la hauteur de cette bande.

L'effet hyperchrome est une augmentation de la hauteur de la bande d'absorption d'un chromophore sans déplacement de celle-ci.

Oui, ces deux effets peuvent avoir lieu en même temps.

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

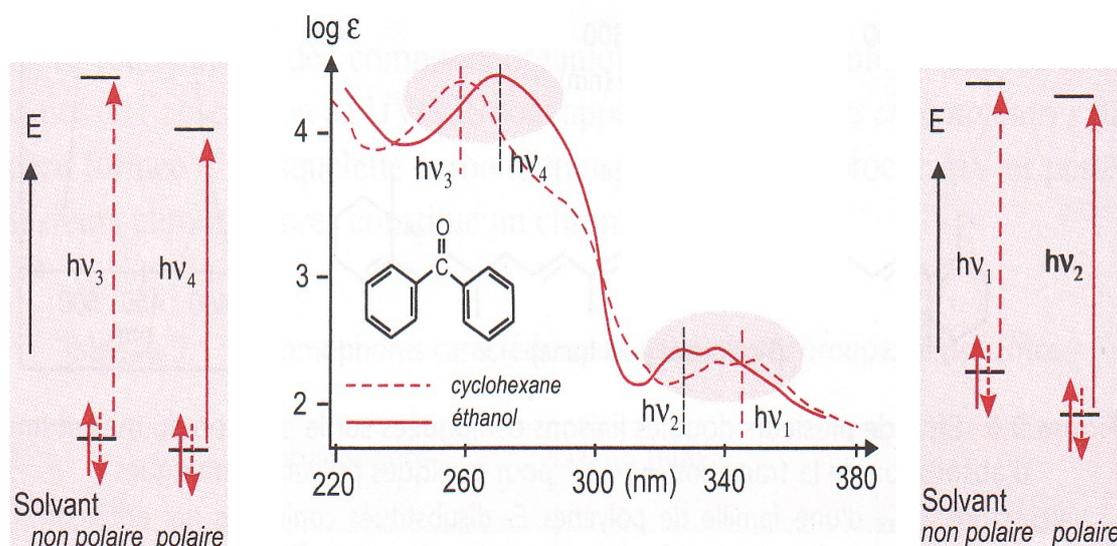
a - Ces spectres ont été obtenus sur un spectrophotomètre mono-faisceau Libra S22. Indiquer directement sur l'annexe 2 (à rendre avec la copie), à quoi correspondent les parties numérotées 1 à 4. (4 points)



b - 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.



**c** - 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.

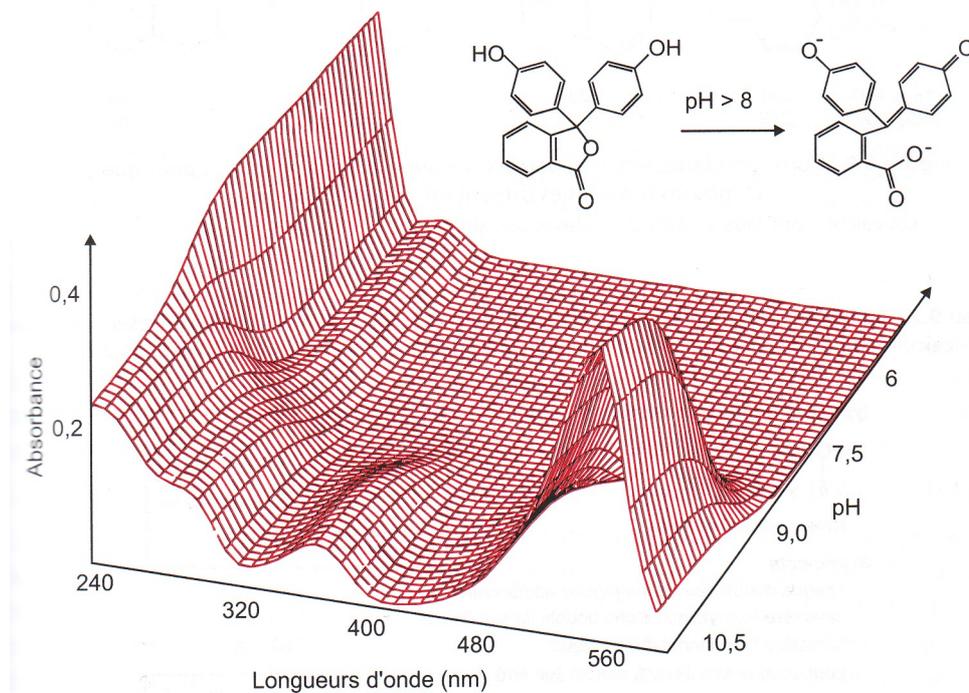
**d** - Les groupements aromatiques sont responsable de l'absorption d'un rayonnement d'énergie  $h\nu_3$  à 260 nm. **Quel effet de solvant rencontre-t-on lorsque la benzophénone est solvatée avec de l'éthanol ? Expliquer cet effet à l'aide du diagramme énergétique représenté à gauche des spectres.**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

4/ 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. (2 points)**

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

On observe l'apparition d'une bande spectrale dans le visible pour un 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 1

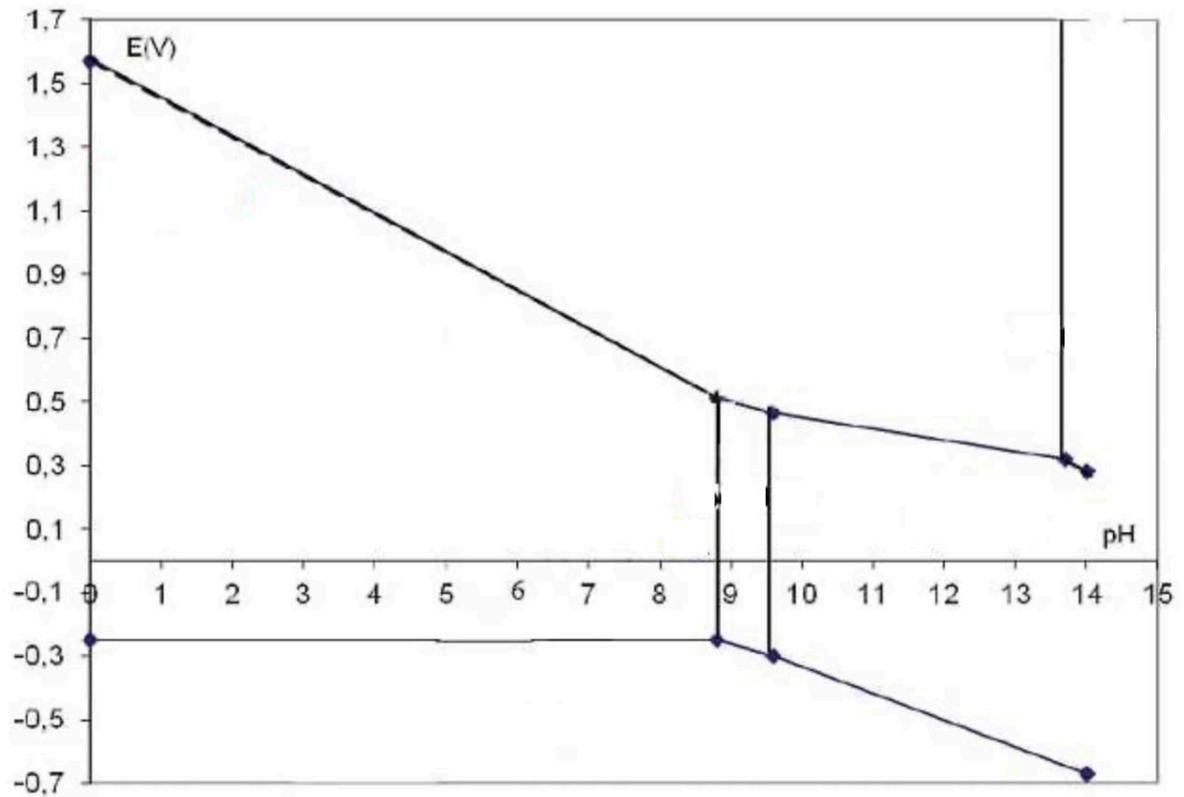


Fig.1 : diagramme E-pH du plomb à compléter

## ANNEXE 2

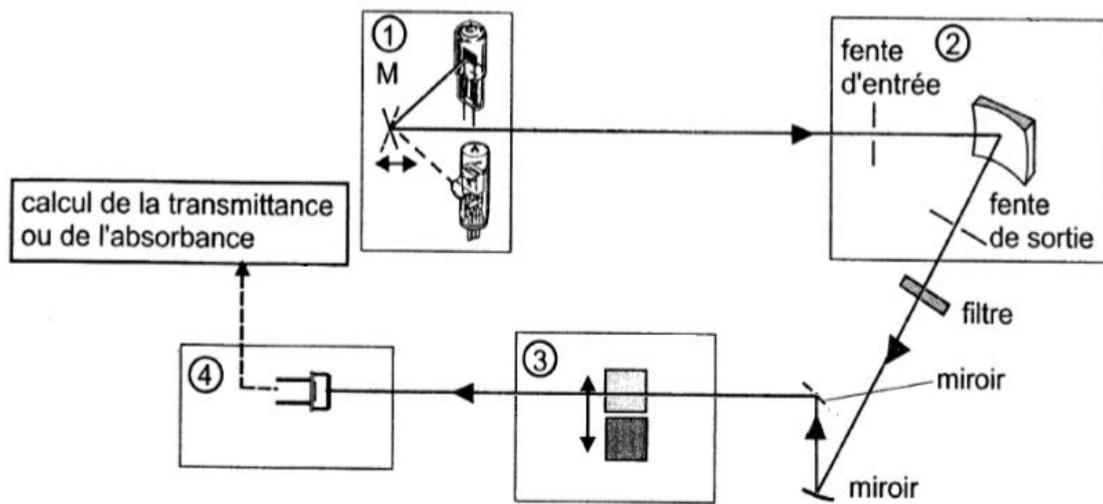


Fig. 2 : Synoptique d'un spectrophotomètre mono-faisceau