

Correction du Partiel 1 - Analyse **(sur 30 points)** (2h00)

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

Exercice 1 : Qualification d'un pH-mètre (7 points)

Afin de pouvoir utiliser dans de bonnes conditions son pH-mètre, un laboratoire décide de vérifier son pH-mètre. Il va donc procéder à une qualification opérationnelle et de performances de son appareil.

1) Quel autre type de qualification a été réalisé sur cet appareil lors de son achat ? **(0,5 point)**

Qualification d'installation.

2) Dès l'arrivée de l'instrument dans l'établissement, il faut respecter la procédure (en 3 points) suivante : **(1 point)**

- vérifier que l'instrument est **conforme à la commande** et contrôler les documents techniques fournis ;

- lui affecter un **n° d'identification** et l'inscrire dans l'inventaire ;

- procéder à une **qualification d'installation** de cet instrument, c'est-à-dire l'**installer correctement** dans un **environnement adapté** à son utilisation, selon les recommandations indiquées dans la notice du fabricant.

3) La qualification s'effectue de la manière suivante :

- Utilisation de tampons traçables à $\pm 0,01$ unité pH ;

- Étalonnage du pH-mètre avec la solution tampon pH = 7, en ajustant le potentiel à 0 ;

- On note les potentiels donnés par 4 tampons entre pH = 2 et pH = 10 :

pH	E (mV)
2	300
4	180
8	-60
10	-185

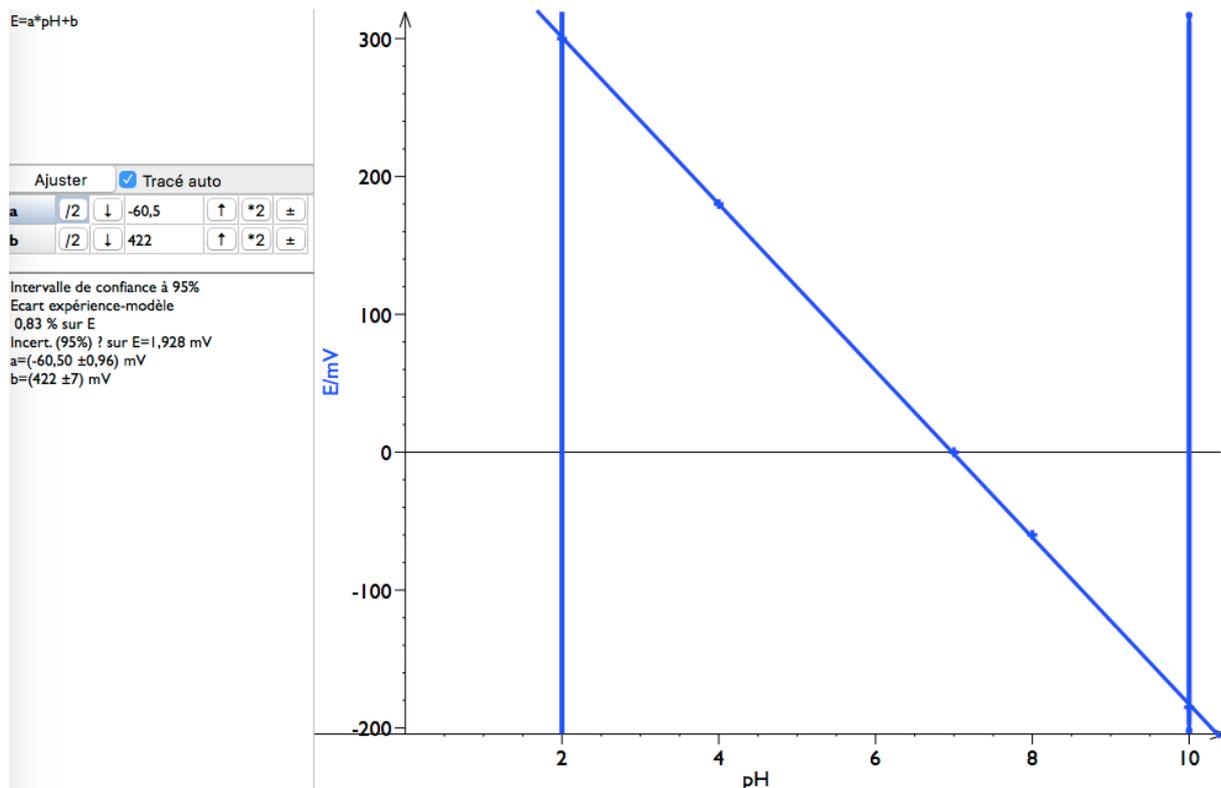
- a - Rappeler la définition d'une solution tampon. **(1 point)**

En chimie, une **solution tampon** est une solution qui maintient approximativement le même pH malgré l'addition de petites quantités d'un acide ou d'une base, ou malgré une dilution modérée.

- b - Quelle est la façon la plus courante de fabriquer une solution tampon de telle façon que son pouvoir tampon soit maximal ? **(1 point)**

Il suffit de mélanger en quantité équimolaire un acide et sa base conjuguée, de cette façon, le mélange aura un pH fixé et égal au pK_A du couple acide/base considéré.

- c - Tracer la courbe $E = f(\text{pH})$ sur papier millimétré. Le graphe devra être correctement légendé. **(2 points)**



- d - Déterminer la pente de la droite obtenue précédemment. **(1 point)**

La pente a pour valeur $60,50$ mV/unité pH

4) Le critère d'acceptation étant l'obtention d'une pente de $95 - 105\%$ de la valeur théorique $59,16$ mV/unité pH à 25°C . Déterminer si le pH-mètre est qualifié. **(2 points)**

Pour que le pH-mètre soit qualifié, il faut que la valeur de la pente rentre dans l'intervalle d'acceptabilité suivant :

$$[0,95 \times 59,16 ; 1,05 \times 59,16] \text{ en mV/unité pH} = [56,20 ; 62,12] \text{ en mV/unité pH}$$

La valeur obtenue dans la question précédente rentre bien dans l'intervalle d'acceptabilité, donc le pH-mètre est qualifié.

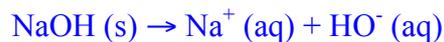
Exercice 2 : pH de solutions d'hydroxyde de sodium (5 points)

L'hydroxyde de sodium NaOH est une base forte en solution aqueuse.

1) Rappeler la définition usuelle d'une base forte en solution aqueuse. **(1 point)**

Une base est une espèce capable d'accepter un ou plusieurs protons H^+ . D'autre part, elle est forte à 25°C, si son $pK_A > 14,0$.

2) Écrire l'équation chimique de la mise en solution aqueuse de l'hydroxyde de sodium solide. **(0,5 point)**



3) Déterminer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium ou soude de concentration $C = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C. On donne $pK_e = 14,0$ à 25°C. **(0,5 point)**

$$pH = 14,0 + \log C = 11,6$$

4) On prépare une solution S d'hydroxyde de soude en dissolvant une masse $m = 2,50 \text{ g}$ de ce solide dans une fiole jaugée $V = 100 \text{ mL}$, et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on dilue 200 fois la solution S, soit S' la solution diluée. On donne $M(Na) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

- a - Calculer la concentration C de la solution S. **(1 point)**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{2,50}{40 \times 0,1} = 0,625 \text{ mol.L}^{-1}$$

- b - En déduire la concentration C' et le pH de S' à 25 °C. **(1 point)**

La concentration C' vaut donc $C' = C/f_d = 0,625/200 = 3,125 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$pH' = 14,0 + \log C' = 11,5$$

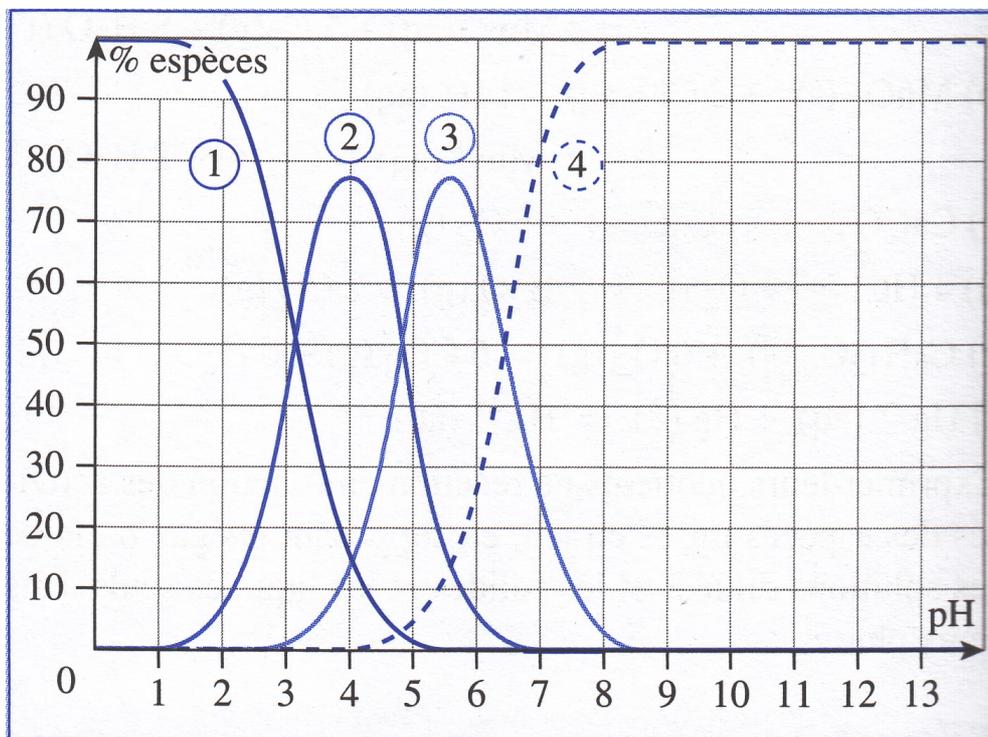
- c - Pourquoi, lorsque l'on calcule le pH d'une solution de base forte, doit-on préciser la température, alors que ce n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit d'un acide fort ? **(1 point)**

Pour une base forte, $pH = pK_e + \log C$, où pK_e dépend de la température, alors que pour un acide fort, $pH = \log C$.

Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide citrique (8,5 points)

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A .

Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.



1) Identifier l'espèce correspondant à chacune des courbes. **(1,5 points)**

La courbe 1 correspond à l'espèce H_3A , la courbe 2 à l'espèce H_2A^- , la courbe 3 à l'espèce HA^{2-} et la courbe 4 à l'espèce A^{3-} .

2) En déduire les constantes pK_{A1} , pK_{A2} et pK_{A3} relatives aux trois couples mise en jeu respectivement H_3A/H_2A^- , H_2A^-/HA^{2-} et HA^{2-}/A^{3-} . **(1,5 points)**

Les pK_A se détermine à l'intersection des courbes, intersection pour lesquelles les espèces sont en proportion égale.

$$pK_{A1}(H_3A/H_2A^-) = 3,2 ; pK_{A2}(H_2A^-/HA^{2-}) = 4,7 ; pK_{A3}(HA^{2-}/A^{3-}) = 6,4 ;$$

3) 250,0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

On donne $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

- a - Calculer la concentration C de la solution. **(1 point)**

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V} = \frac{1,05}{(6 \times 12 + 10 + 8 \times 16) \times 0,25} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

- b - Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à pH = 4,0. **(2 points)**

$$\begin{aligned} [H_3A] &= 15\%C = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; \\ [H_2A^-] &= 78\%C = 1,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \\ [HA^{2-}] &= 15\%C = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; \\ [A^{3-}] &\approx 0\%C \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}; \end{aligned}$$

4) La solution précédente a été préparée grâce à une balance de précision et une fiole jaugée de 250 mL.

- a - Le constructeur de la balance nous indique une résolution $d = 0,1$ mg. En déduire l'incertitude de type B sur la masse $u_B(m)$. **(0,5 point)**

$$\text{On donne } u_B(m) = \frac{d}{\sqrt{12}}$$

$$u_B(m) = \frac{d}{\sqrt{12}} = \frac{0,1}{\sqrt{12}} = 0,0288 \dots \text{ mg}$$

- b - La fiole jaugée utilisée est une fiole jaugée de classe A de volume $(250 \pm 0,15)$ mL. En déduire l'incertitude de type B sur le volume $u_B(V)$. **(0,5 point)**

$$\text{On donne } u_B(V) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$u_B(V) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,0866 \dots \text{ mL}$$

- c - En déduire l'incertitude combinée sur la concentration C, et donner le résultat de mesure, correctement écrit, en mmol.L^{-1} . **(1 point)**

On rappelle que :

$$\frac{u_C(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u_B(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V)}{V}\right)^2}$$

$$\begin{aligned} u_C(C) &= C \cdot \sqrt{\left(\frac{u_B(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V)}{V}\right)^2} \\ &= 0,02 \cdot \sqrt{\left(\frac{2,88 \cdot 10^{-5}}{1,05}\right)^2 + \left(\frac{8,66 \cdot 10^{-2}}{250}\right)^2} = 6,95 \dots \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned}$$

d'où le résultat de mesure : $C = (0,020\ 000 \pm 0,000\ 007) \text{ mol.L}^{-1}$

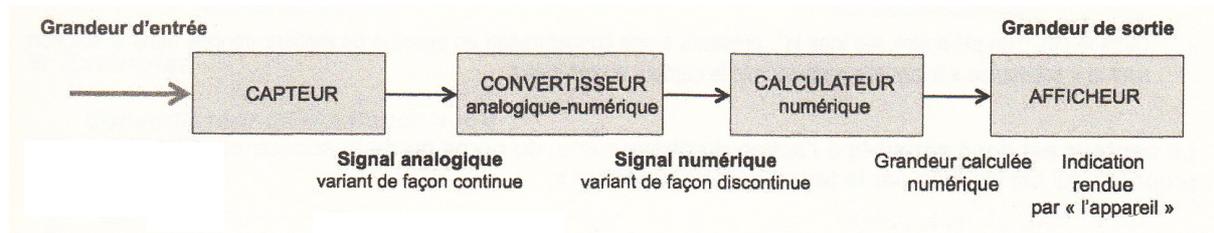
$$C = (20,000 \pm 0,007) \text{ mmol.L}^{-1}$$

- d - Que peut-on dire de l'incertitude combinée sur la concentration C ? **(0,5 point)**

L'incertitude combinée sur la concentration C étant très faible : elle est souvent négligée.

Exercice 4 : Dosage pHmétrique de l'acide phosphorique du Coca-Cola® (9,5 points)

La chaîne de mesure pH-métrique peut être schématisée par le synoptique suivant :



1) Recopier sur votre copie, le synoptique ci-dessus, et compléter les cases. **(1 point)**

Avant d'effectuer le dosage, on réalise tous les deux jours des mesures de pH avec deux solutions étalons à pH = 4 et pH = 9.

Les données relevées pour le tampon pH = 9 sur une période d'un mois sont indiquées ci-dessous dans le tableau :

jour	valeur de pH	jour	valeur de pH	jour	valeur de pH
1	9,02	13	8,99	23	8,95
3	9,08	15	9,01	25	8,96
7	9,00	17	9,12	27	8,99
9	9,07	19	8,95	29	9,00
11	8,98	21	8,96	31	9,08

2) Calculer la moyenne des valeurs de pH, l'écart-type, les limites de surveillance supérieure et inférieure ($\pm 2s$), et les limites d'action supérieure et inférieure ($\pm 3s$). **(1 point)**

On rappelle que le calcul de la moyenne et de l'écart-type sur une grandeur x , obéissant à une loi normale, sont données par les relations suivantes :

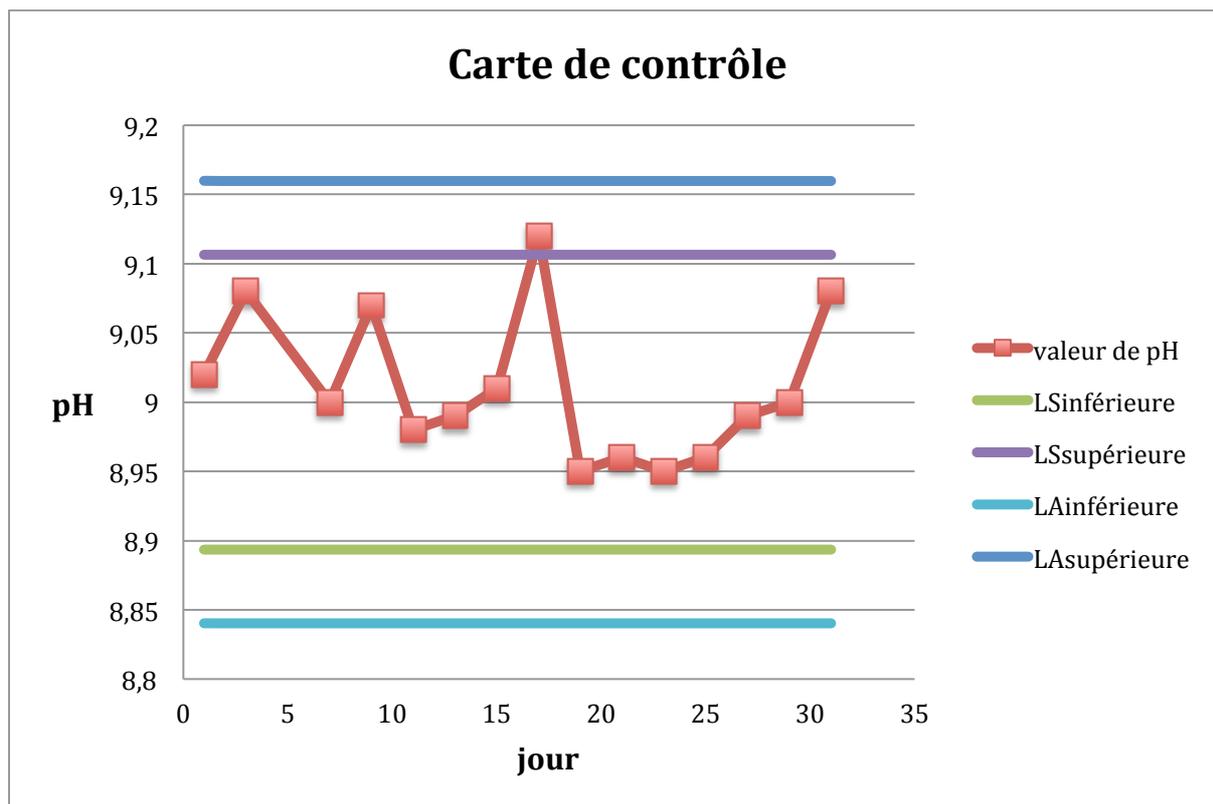
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{et} \quad s = \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$\overline{\text{pH}} = \frac{\sum_{i=1}^{15} \text{pH}_i}{15} = 9,01 \dots \quad \text{et} \quad s = 0,0532 \dots$$

$$LS_{\text{inférieure}} = \text{pH}_{\text{ref}} - 2s = 8,8935 \dots \quad \text{et} \quad LS_{\text{supérieure}} = \text{pH}_{\text{ref}} + 2s = 9,1064 \dots$$

$$LA_{\text{inférieure}} = \text{pH}_{\text{ref}} - 3s = 8,8402 \dots \quad \text{et} \quad LA_{\text{supérieure}} = \text{pH}_{\text{ref}} + 3s = 9,1597 \dots$$

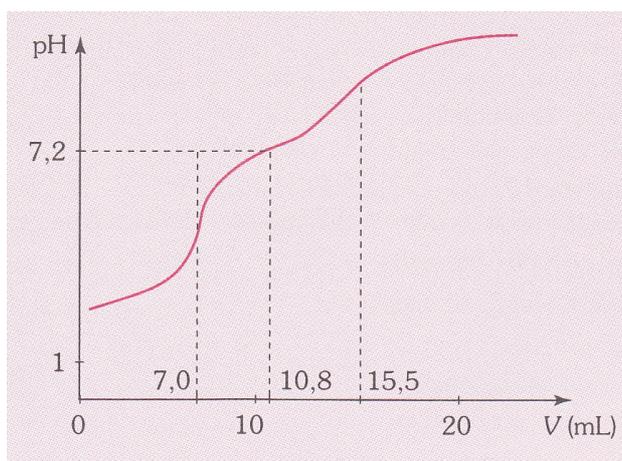
3) Établir la carte de contrôle des observations individuelles, sur papier millimétré, et déterminer si le processus de mesure est toujours sous contrôle statistique. Utiliser les règles de Westgard (cf tableau en annexe). **(2,5 points)**



À l'aide des règles de Westgard, on a eu sur 1 mois une alerte d'avertissement 1_{2s} car la valeur du jour 17 est éloignée de la référence de plus de 2 écarts-type, mais étant donné que cela ne s'est pas reproduit, on peut considérer le processus comme étant toujours sous contrôle statistique. À surveiller, néanmoins, dans l'avenir...

Après avoir dégazé le Coca-Cola® par un chauffage à reflux, on dose $V_a = 25$ mL de solution par de la soude étalon à la concentration $C_b = 0,020$ mol.L⁻¹.

On obtient la courbe ci-dessous :



4) Pourquoi faut-il préalablement dégazer ? **(0,5 point)**

Il faut éliminer le CO₂ présent dans le Coca-Cola® qui est lui aussi acide.

5) En admettant que l'acide phosphorique ($pK_{A1} = 2,1$; $pK_{A2} = 7,2$; $pK_{A3} = 12,4$) soit le seul acide présent, et que la soude soit pure, déduire la concentration du Coca-Cola® en acide phosphorique. **(1 point)**

On utilise pour cela le 1^{er} saut de pH :

$$C_a V_a = C_b V_{e1}$$

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{e1}}{V_a} = \frac{0,020 \times 7,0}{25} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

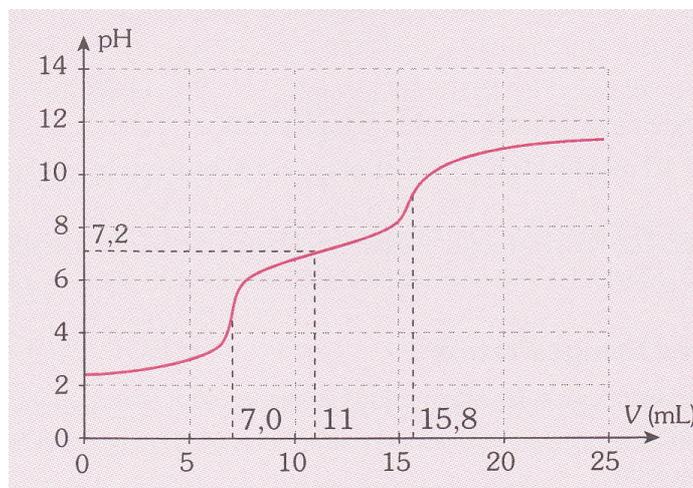
6) Quelle particularité de la courbe est en contradiction avec nos hypothèses ? **(1 point)**

Au seconde saut de pH, on devrait lire $V_{e2} = 2V_{e1} = 14 \text{ mL}$, or sur la courbe le volume est à $15,5 \text{ mL}$.

D'autre part, on devrait avoir $\text{pH} = pK_{A2}$ à la seconde $\frac{1}{2}$ -équivalence pour un volume $V_{e1} + \frac{1}{2}V_{e1} = 7,0 + 3,5 = 10,5 \text{ mL}$, ce qui n'est pas le cas puisque l'on observe un volume à $10,8 \text{ mL}$.

7) On se propose de chercher l'hypothèse défailante par simulation.

La figure ci-dessous donne le titrage de l'acide phosphorique $C_a = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une soude ayant vieilli à l'air donc s'étant carbonatée (NaOH , $C_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $C_2 = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



Écrire la réaction de la soude avec le CO_2 et à l'aide d'un tableau d'avancement retrouver la concentration des ions carbonate utilisée pour la simulation. Que conclure ? **(2 points)**



d'où le tableau d'avancement en concentration (exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

espèces	HO^-	CO_2	CO_3^{2-}	H_2O
e.i	0,020	C	0	/
e.f	$0,020 - 2C$	0	C	/

On trouve $C = 0,002 \text{ mol.L}^{-1}$

La présence de carbonate permet bien le décalage observé précédemment. Il suffirait d'une soude ayant légèrement plus vieilli pour une quasi-superposition des courbes expérimentales et simulées.

8) Or ce phénomène est observé même avec de la soude fraîchement préparée. Quelle autre raison peut-on envisager ? **(0,5 point)**

On peut envisager la présence de CO_2 résiduelle (ce qui reviendrait à transformer in situ une partie de la soude en carbonate).

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE : RÈGLE DE WESTGARD

Règles d'avertissement		Règles d'action	
1_{2s}	1 valeur éloignée de la référence de plus de 2 écarts-type	1_{3s}	1 valeur éloignée de la référence de plus de 3 écarts-type
4_{1s}	4 valeurs consécutives du même côté de la référence et éloignées de plus de 1 écart-type	2_{2s}	2 valeurs consécutives du même côté de la référence et éloignées de plus de 2 écarts-type
10_x	10 valeurs consécutives situées du même côté de la référence	R_{4s}	2 valeurs consécutives éloignées l'une de l'autre de plus de 4 écarts-type