

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 (8,5 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 ?
- 2) Dès l'arrivée de l'instrument dans l'établissement, il faut respecter la procédure (en 3 points) suivante :

- vérifier que l'instrument est et contrôler les documents techniques fournis ;
- lui affecter et l'inscrire dans l'inventaire ;
- procéder à une de cet instrument, c'est-à-dire l'..... dans un à son utilisation, selon les recommandations indiquées dans la notice du fabricant.

Recopier sur votre copie la procédure en complétant avec les termes adaptés ci-dessous :

qualification d'installation ; conforme à la commande ; environnement adapté ; n° d'identification ; installer correctement.

- 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.
- b - Quelle est la façon la plus courante de fabriquer une solution tampon de telle façon que son pouvoir tampon soit maximal ?
- c - Tracer la courbe $E = f(\text{pH})$ sur papier millimétré. Le graphe devra être correctement légendé.
- d - Déterminer la pente de la droite obtenue précédemment

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.

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

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

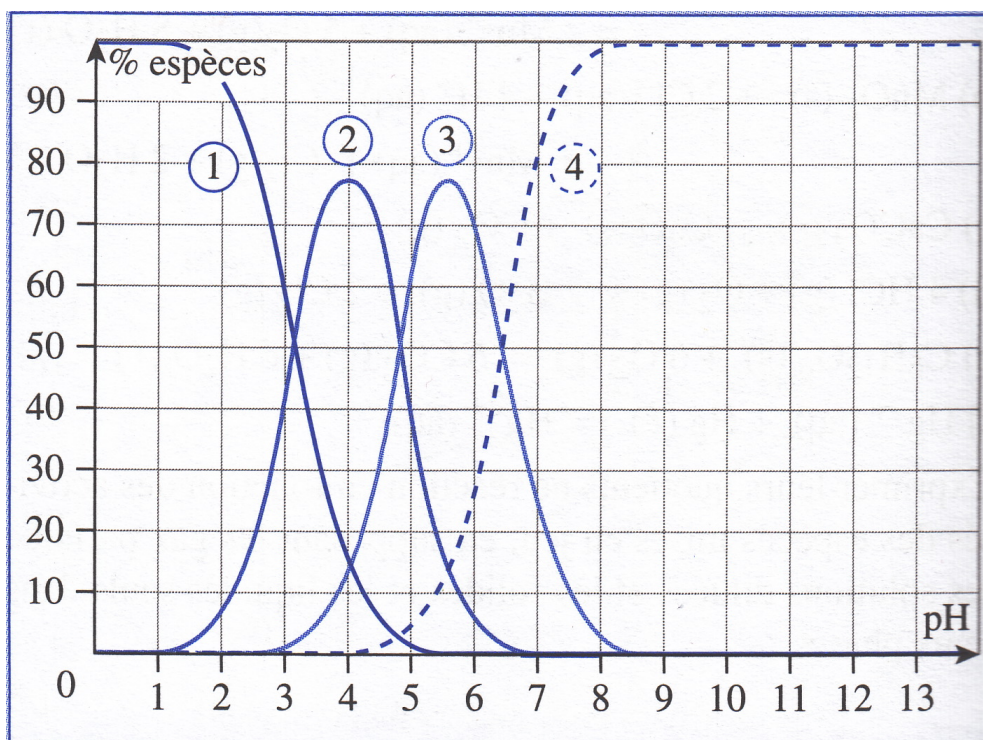
- 1) Rappeler la définition usuelle d'une base forte en solution aqueuse.
- 2) Écrire l'équation chimique de la mise en solution aqueuse de l'hydroxyde de sodium solide.
- 3) Déterminer le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium ou soude de concentration $C = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C. On donne $\text{p}K_e = 14,0$ à 25°C.
- 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 $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

- a - Calculer la concentration C de la solution S.
- b - En déduire la concentration C' et le pH de S' à 25 °C.
- 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 ?

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.
- 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-} .
- 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.
 - b - Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4,0$.
- 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 $d = 0,1 \text{ mg}$. En déduire l'incertitude de type B sur la masse $u_B(m)$.
On donne $u_B(m) = \frac{d}{\sqrt{12}}$

- 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 $u_B(V)$.

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

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

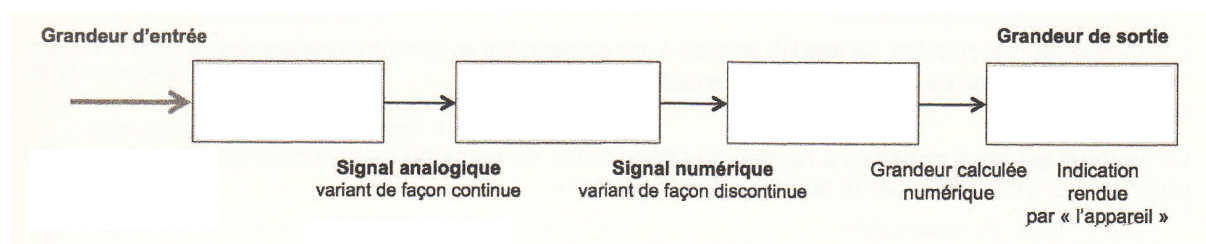
On rappelle que :

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

- d - Que peut-on dire de l'incertitude combinée sur la concentration C ?

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.

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	9,00	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	9,03

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 ($\pm 3s$).

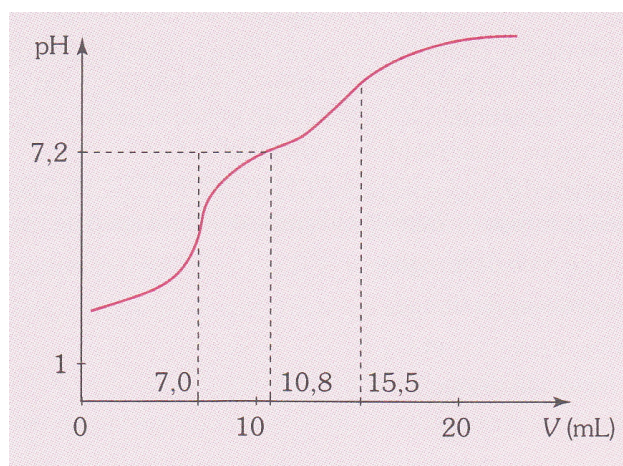
On rappelle que le calcul de la moyenne et de l'écart-type sur une grandeur x, obéissant à une loi normale, sont données par les relations suivantes :

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

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).

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

On obtient la courbe ci-dessous :



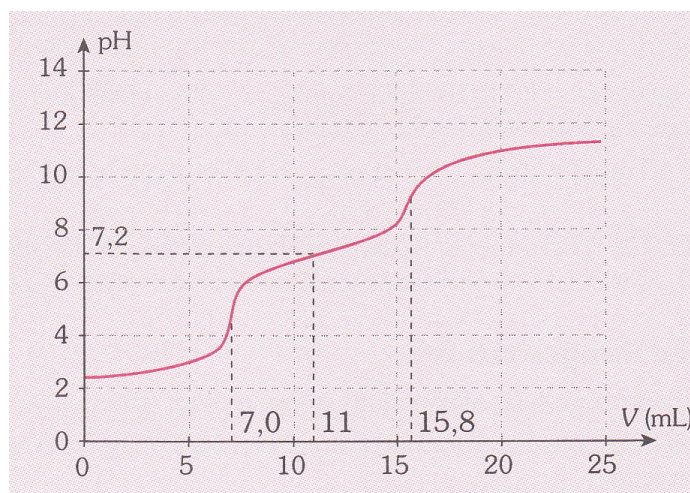
4) Pourquoi faut-il préalablement dégazer ?

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.

6) Quelle particularité de la courbe est en contradiction avec nos hypothèses ?

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

La figure ci-dessous donne le titrage de l'acide phosphorique $C_a = 6,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ par une soude ayant vieilli à l'air donc s'étant carbonatée (NaOH , $C_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ + Na_2CO_3 , $C_2 = 0,2 \cdot 10^{-2}$ mol.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 ?

8) Or ce phénomène est observé même avec de la soude fraîchement préparée. Quelle autre raison peut-on envisager ?

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