

Partiel 2 - Analyse (sur 30 points) (2h00)

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

Exercice 1 : Réactions explosives (5,5 points)

1) Le nitrate d'ammonium $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$, est un engrais azoté. Dans certaines conditions de température ou de pression, il peut malheureusement exploser en se dissociant en dioxygène O_2 , diazote N_2 et eau H_2O , tous gazeux.

- a - Écrire l'équation équilibrée de cette réaction de décomposition.
- b - Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément azote N dans les composés azotés. Justifier chaque détermination.
- c - Montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

2) Le nitrure de sodium solide, Na^+N_3^- , est utilisé pour gonfler les airbags dans les véhicules automobiles. Lors d'un choc, il se décompose en diazote gazeux et en métal sodium Na.

- a - Écrire l'équation équilibrée de cette réaction de décomposition.
- b - Sachant que l'azote prend comme nombre d'oxydation, les nombres 0 et $-I$ dans le nitrure de sodium, montrer, en utilisant les nombres d'oxydation, qu'il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction.

3) Le sodium formé peut, en milieu humide, réagir avec l'eau pour donner du dihydrogène et de l'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation de cette réaction. S'agit-il d'une réaction d'oxydoréduction ?

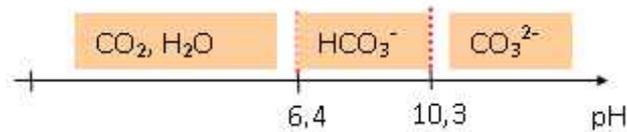
Exercice 2 : Utilisation du plomb (extrait de BTS 2016) (9,5 points)

1. Les canalisations en plomb

Le plomb sous forme de métal a été employé depuis l'antiquité en raison de sa grande malléabilité et ductilité ainsi que d'une relative résistance à la corrosion, en milieu non acide dans l'air et le sol, notamment pour la réalisation de conduites d'eau potable, de plaques de toiture et de gouttières.

Cependant, l'eau en contact avec le plomb peut contenir des ions Pb^{2+} dont la toxicité est reconnue. Or, les ions Pb^{2+} issus de la corrosion d'une paroi de canalisation en plomb peuvent réagir avec les anions carbonate CO_3^{2-} et former du carbonate de plomb solide. La solubilité du carbonate de plomb PbCO_3 formé dépend du pH de l'eau qui circule dans la canalisation. On se propose de prévoir le caractère potable ou non d'une eau en contact avec une canalisation en plomb.

Le diagramme de prédominance, en fonction du pH, des différentes espèces acido-basiques dérivées du dioxyde de carbone, est donné ci-dessous :



- 1) Indiquer l'espèce prépondérante à $\text{pH} = 7,5$.
- 2) Écrire l'équation de la réaction prépondérante de dissolution du carbonate de plomb PbCO_3 dans une eau de pH constant et égal à 7,5.
- 3) On veut déterminer la constante d'équilibre de cette réaction prépondérante K^0 en fonction du produit de solubilité K_s du carbonate de plomb, de la constante d'acidité K_a du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et du produit ionique de l'eau K_e . Pour cela :
 - a - On donne le couple acido-basique $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ de constante K_a . Écrire l'équilibre acido-basique de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- dans l'eau, que l'on notera (1).
 - b - Écrire l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau, que l'on notera (2).
 - c - Écrire l'équilibre de précipitation du carbonate de plomb PbCO_3 , que l'on notera (3).
 - d - Faire la somme algébrique des équations (1), (2) et (3) afin de retrouver l'équation de la réaction prépondérante. En déduire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction prépondérante K^0 en fonction du produit de solubilité K_s du carbonate de plomb, de la constante d'acidité K_a du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et du produit ionique de l'eau K_e . Calculer sa valeur numérique.

On donne $K_a = 5 \cdot 10^{-11}$, $K_s = 8 \cdot 10^{-15}$ et $K_e = 1 \cdot 10^{-14}$.
- 4) En déduire la valeur de la solubilité s du carbonate de plomb à $\text{pH} = 7,5$.
- 5) Calculer la teneur en plomb T_{Pb} (en $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) et conclure sur la problématique étudiée, en se référant aux normes relatives à l'eau potable.

D'après le texte du Sénat - Les normes de plomb dans l'eau potable
Rapport de l'OPECST n° 2152 (2002-2003), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, déposé le 18 mars 2003.

<http://www.senat.fr/rap/l02-215-2/l02-215-263.html>

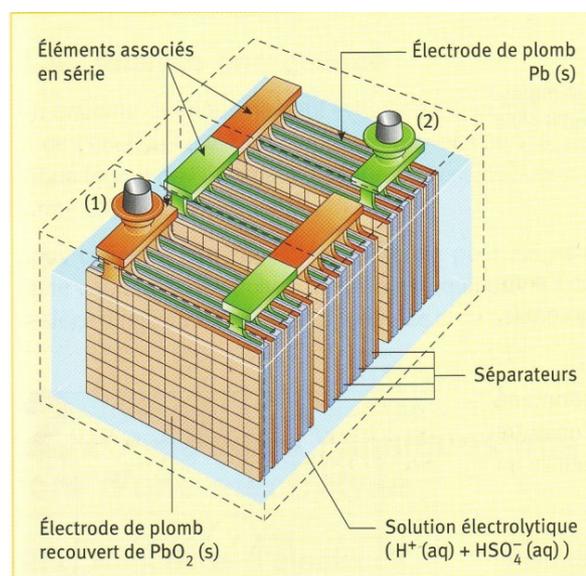
La teneur limite autorisée du plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine a été fixée par la directive du 3 novembre 1998, reprise en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001.

La teneur autorisée en 2003 était de 50 microgrammes par litre ($\mu\text{g/L}$). Elle a été abaissée en deux temps : une valeur transitoire de 25 $\mu\text{g/L}$ à respecter à partir du 24 décembre 2003, et une valeur limite de 10 $\mu\text{g/L}$ à respecter à partir du 24 décembre 2013.

2. L'accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Il a été en effet le premier à avoir mis au point une batterie rechargeable. À l'origine, les accumulateurs étaient situés dans des cuves en verre. Par la suite, on a systématisé l'emploi des cuves en plastique, qui résistent mieux aux chocs.

Les batteries constituent aujourd'hui la principale utilisation du plomb (72 % de la consommation mondiale de plomb). Cette technique, simple et robuste, est également très compétitive et reste à ce jour la principale technique pour les batteries de démarrage des véhicules.



Principe de fonctionnement d'un accumulateur au plomb

L'accumulateur au plomb est assimilé à un ensemble de piles électrochimiques « réversibles » délivrant au total une tension de 12 V.

Chaque pile comporte :

- une électrode constituée d'une lame de plomb ;
- une électrode constituée d'une couche de dioxyde de plomb PbO₂(s) déposée sur un support inerte ;
- un électrolyte constitué d'une solution d'acide sulfurique concentré.

Chaque pile peut être modélisée par la chaîne électrochimique suivante :



1) Les couples rédox mis en jeu dans l'accumulateur au plomb sont donnés ci-dessous :

Pb^{2+}/Pb et $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$.

- a - Écrire la $\frac{1}{2}$ -équation électronique du couple Pb^{2+}/Pb .

- b - Écrire la $\frac{1}{2}$ -équation électronique du couple $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$.

2) Associer à chaque électrode sa polarité (+ ou -), son nom (cathode ou anode) et la réaction électrochimique (réduction ou oxydation) qui s'y déroule lors du fonctionnement de la pile en générateur (décharge).

On donne les potentiels rédox standards $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,15 \text{ V}$ et $E^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,45 \text{ V}$.

3) En déduire l'équation de la réaction bilan, modélisant la décharge de la pile.

Exercice 3 : Validation d'une méthode analytique (15 points)

Une entreprise des industries chimiques et pharmaceutiques fabrique, par voie de synthèse, l'ensemble des intermédiaires et principes actifs pharmaceutiques utilisés pour les analyses à rayons X.

Un incident lors de la fabrication a eu lieu entraînant un risque de pollution d'un produit intermédiaire par un hydrocarbure.

L'hydrocarbure est le dodécane ou D12, qui est un fluide caloporteur utilisé lors de la phase de séchage d'un produit intermédiaire : l'acide 2,4,6 triiodo 3-N-méthylcarbamoyl 5-N-méthyl-N-acétylamino benzoïque encore appelé le 188. Il se présente sous la forme d'une poudre fine et jaune. Il s'agit d'un produit intermédiaire nécessaire à la fabrication d'un principe actif : l'acide ioxalgique. Cet incident lors de la fabrication entraîne donc un risque de pollution du 188 par le D12.

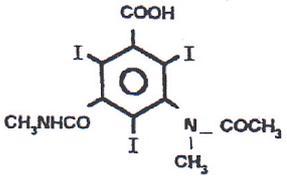
D12 ou Dodécane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$
Hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$
Dichlorométhane	CH_2-Cl_2
188 ou Acide 2,4,6 Triiodo 3-N-méthylcarbamoyl- 5-N-méthyl-N-acétylamino benzoïque	

Fig. 1 : Formules des composés rencontrés

Une méthode analytique de CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) a été développée afin de pouvoir détecter et quantifier l'hydrocarbure en question. Une fois les conditions opératoires optimisées, il faut réaliser une validation de méthode.

Différents paramètres sont à valider tels que :

- * La spécificité ;
- * La linéarité ;
- * La fidélité ;
- * L'exactitude ;
- * Les limite de quantification (LOQ) et de détection (LOD).

I - Étude de la spécificité :

1) Dans quel cas utilise-t-on le terme de spécificité d'une procédure de mesure ?

2) La spécificité est évaluée en injectant les solutions suivantes dans le chromatographe, dans des conditions identiques :

- * Le dichlorométhane seul (solvant) ;
- * La solution D12 dans le dichlorométhane ;
- * La solution 188 non polluée dans le dichlorométhane.

Les chromatogrammes obtenus montrent que le pic de D12 n'interfère avec aucun autre composé présent dans le 188, que peut-on en conclure ?

II - Étude de la linéarité :

Sept solutions étalons de D12 avec des concentrations allant de $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ à $2 \mu\text{g.mL}^{-1}$ sont préparées et injectées 5 fois.

3) Pour préparer la gamme, on pèse une masse de D12, $m = 0,10029 \text{ g}$. On dissout cette masse dans une fiole jaugée de 100 mL à l'aide de dichlorométhane.

- a - Calculer la concentration massique de D12 en $\mu\text{g.mL}^{-1}$, que l'on notera C_m .

- b - Vous disposez au laboratoire de 7 fioles de 10 mL afin de réaliser la gamme d'étalonnage. Recopier et compléter le tableau ci-dessous, en indiquant les volumes à prélever dans la fiole de 100 mL pour réaliser les fioles filles n° i, ainsi que les concentrations exactes.

Fiole n° i	Volume V_i (mL)	Concentration théorique ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentration exacte ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
1		200	
2		100	
3		50	
4		20	
5		10	
6		5	
7		2	

4) Après mesure, on obtient la droite d'étalonnage ci-dessous :

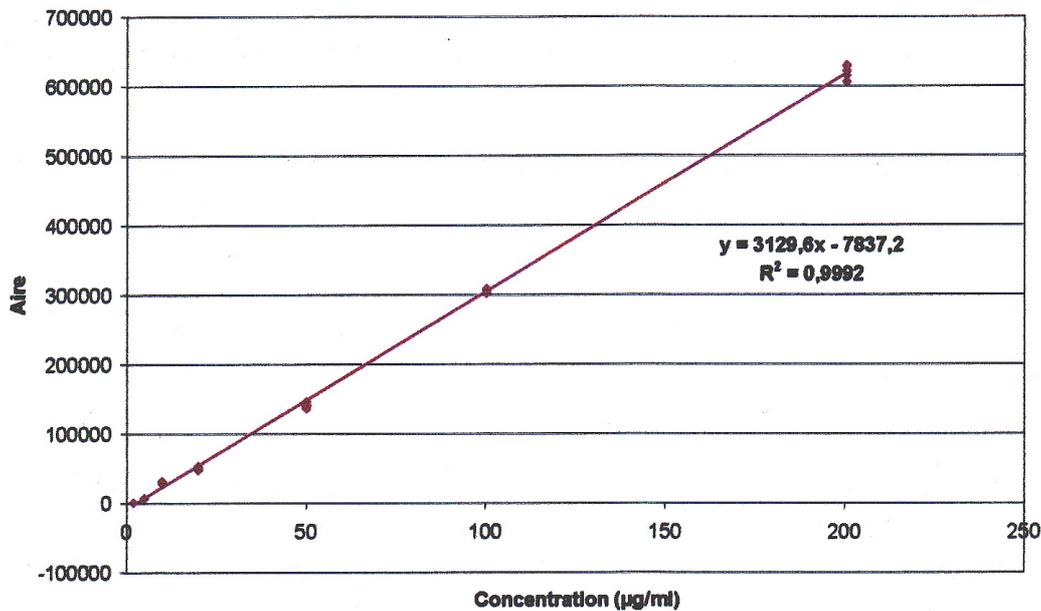


Fig.2 : Courbe d'étalonnage Aire = f(C) pour l'étude de la linéarité

- a - Indiquer quelle est la grandeur mesurée, ainsi que le mesurande.
- b - Définir la linéarité d'un système de mesure.
- c - Indiquer la valeur du coefficient de détermination, et conclure sur la linéarité de la droite obtenue.

5) On désire vérifier la linéarité à l'aide d'un test statistique de Fischer-Snedecor. Les résultats bruts de cette étude sont fournis en annexe 1.

On rappelle que ce test permet de comparer deux variances, la variance expérimentale s_{exp}^2 qui quantifie la dispersion de toutes les valeurs mesurées autour de leur moyenne pour chaque niveau, et la variance s_{def}^2 qui donne une estimation du défaut d'ajustement des valeurs mesurées par rapport à la droite.

La statistique f est donné par le rapport : $f = \frac{s_{\text{def}}^2}{s_{\text{exp}}^2}$

La statistique f obtenue est comparée à la valeur critique (f_{critique}) donnée dans la table de Fisher-Snedecor au niveau de confiance $(1 - \alpha)$, pour k niveau et pour n répétitions :

$$f_{\text{critique}}((1 - \alpha) ; (k - 2) ; (k(n - 1)))$$

Les résultats obtenus permettent de calculer f :

$$f = \frac{s_{\text{def}}^2}{s_{\text{exp}}^2} = -0,20$$

On donne : $f_{\text{critique}}(0,95 ; 5 ; 28) = 2,56$.

- a - En déduire les valeurs de α , k et n, qui permettent de lire dans la table de Fischer-Snedecor la valeur de 2,56.
- b - Comparer f et f_{critique} . Conclure sur la linéarité.

6) On désire effectuer une comparaison de l'ordonnée à l'origine b avec 0, pour cela nous allons effectuer un test de Student, c'est-à-dire calculer la statistique t donnée par le rapport :

$$t = \frac{|b|}{s_b}$$

La statistique t obtenue est comparée à la valeur critique (t_{critique}) donnée dans la table de Student au niveau de confiance $(1 - \alpha/2)$, pour p mesures :

$$t_{\text{critique}}((1 - \alpha/2) ; (p - 2))$$

On donne : $b = - 7837,2$; $s_b = 0,415$ et $t_{\text{critique}}(0,975 ; 33) = 1,69$.

- a - En déduire les valeurs de α et p, qui permettent de lire dans la table de Student la valeur de 1,69.
- b - Calculer t, puis comparer t et t_{critique} . Conclure.

III - Étude de la répétabilité :

La répétabilité est évaluée en injectant 10 fois de suite une solution étalon de D12 à la concentration de $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Les résultats sont donnés en annexe 2.

7) On veut quantifier le défaut de répétabilité

- a - Calculer la moyenne, l'écart-type et le Coefficient de variation en % sur la concentration recalculée.

Données :

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

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

- b - Sachant que pour un CV% inférieur à 10 %, la méthode de mesure est considérée comme répétable, qualifier cette méthode.

IV - Étude de la reproductibilité :

La reproductibilité est évaluée en injectant 3 fois de suite des solutions étalon de D12 aux concentrations de 5, 10 et $20 \mu\text{g.mL}^{-1}$, et ce sur 3 jours différents Jour 2, Jour 3 et Jour 4. Les résultats sont donnés en annexe 3.

8) Conclure sur la reproductibilité, sachant que pour un CV% inférieur à 10 %, la méthode de mesure est considérée comme reproductible.

V - Étude de l'exactitude :

Les résultats obtenus pour la répétabilité sont utilisés pour déterminer l'exactitude de la méthode (cf annexe 4).

Les limites d'acceptabilité doivent être comprises entre 80 et 120 %.

9) Comment sont calculés les rendements ? Conclure sur l'étude de l'exactitude.

VI – LOD et LOQ :

9) Définir la limite de détection (LOD) et la limite de quantification (LOQ) d'une procédure analytique.

10) La limite de détection peut être établie en utilisant la courbe d'étalonnage réalisée lors de l'étude de la linéarité. On rappelle que son expression est donnée par :

$$\text{LOD} = 3,3 \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{a}$$

La limite de quantification peut être établie en utilisant la courbe d'étalonnage réalisée lors de l'étude de la linéarité. On rappelle que son expression est donnée par :

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{a}$$

Où σ_{n-1} est l'écart-type du facteur de réponse, et a représente la pente de la droite d'étalonnage.

Sachant que l'écart-type du facteur de réponse est de 905, calculer les valeurs de LOD et LOQ.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1 : RÉSULTATS BRUTS DE L'ÉTUDE DE LA LINÉARITÉ

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Aire
200,58	630721,7
200,58	607166,5
200,58	629708,9
200,58	615910,5
200,58	622664,1
100,29	308579,8
100,29	308818,5
100,29	309359,3
100,29	306964,3
100,29	303328,5
50,145	140315,7
50,145	137183,4
50,145	141270,1
50,145	141716,7
50,145	146525,6
20,058	50017,8
20,058	53882,9
20,058	49643,2
20,058	48254,6
20,058	49028,6
10,029	28785,3
10,029	32418,4
10,029	28852,3
10,029	32363
10,029	29650,3
5,0145	7301,1
5,0145	8294,8
5,0145	7080,9
5,0145	8249,7
5,0145	6995,3
2,0058	1639,6
2,0058	1561,7
2,0058	1614,1
2,0058	1533,6
2,0058	1587,7

ANNEXE 2 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DE LA RÉPÉTABILITÉ

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Aire	Concentration recalculée ($\mu\text{g/ml}$)
10,028	16675,8	7,833
10,028	17088,6	7,965
10,028	17988	8,252
10,028	17849,8	8,208
10,028	18342,4	8,365
10,028	18136,5	8,299
10,028	17897,4	8,223
10,028	18045,8	8,270
10,028	18259,3	8,339
10,028	17863	8,212

Remarque : la concentration des solutions est recalculée grâce à la droite d'étalonnage établie lors de l'étude de la linéarité du Jour 1 :

pende : $a = 3129,6 \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$.

ordonnée à l'origine : $b = - 7837,2$.

ANNEXE 3 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DE LA REPRODUCTIBILITÉ

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration recalculée ($\mu\text{g/ml}$)	% CV
5	17.218 16.747 15.965	3.80
10	8.101 7.983 7.820	1.77
20	4.948 4.793 4.878	1.60

ANNEXE 4 : RÉSULTATS DE L'ÉTUDE DE L'EXACTITUDE

L'étude de l'exactitude est réalisée grâce aux données brutes de l'étude de la répétabilité.

Concentration théorique ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration recalculée ($\mu\text{g/ml}$)	Rendement (en %)
10,028	7,833	78,11
10,028	7,965	79,42
10,028	8,252	82,29
10,028	8,208	81,85
10,028	8,365	83,42
10,028	8,299	82,76
10,028	8,223	82,00
10,028	8,270	82,47
10,028	8,339	83,15
10,028	8,212	81,89

81,74	Moyenne
1,68	Ecart type
2,05	% CV