

Correction du DST 4 - Analyse
(sur 20 points)
(1h00)

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

Exercice 1 : Neutralisation d'une eau de chaux (6,5 points)

La chaux est un corps solide de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Il se décompose, dans l'eau, en ions Ca^{2+} et HO^- . À 25°C , une solution aqueuse de chaux, saturée, dont la concentration en ions Ca^{2+} vaut : $[\text{Ca}^{2+}] = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

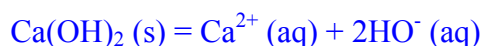
1) Calculer la concentration massique $C_{(\text{Ca}^{2+})}$ en ions Ca^{2+} (à exprimer en mg.L^{-1}).

(1 point)

$$C_{(\text{Ca}^{2+})} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot M(\text{Ca}) = 1,26 \cdot 10^{-2} \times 40 = 0,504 \text{ g.L}^{-1}$$

Finalement, $C_{(\text{Ca}^{2+})} = 504 \text{ mg.L}^{-1}$

2) Écrire l'équation de la réaction de dissociation de la chaux dans cette solution. **(1 point)**



3) Déterminer la concentration molaire en ions HO^- et en déduire le pH de cette solution.

(2 points)

$$\text{La solubilité s'écrit : } s = [\text{Ca}^{2+}]$$

$$\text{Or } [\text{HO}^-] = 2s = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

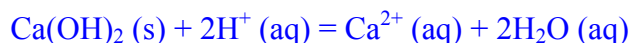
D'où la valeur du pH :

$$h = \frac{K_e}{\omega} = \frac{10^{-14}}{2,52 \cdot 10^{-2}} = 3,97 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log h = 12,4$$

4) On veut neutraliser $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$ de cette solution avec de l'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

- a - Écrire l'équation de la réaction de neutralisation. **(1 point)**



- b - Calculer le volume V d'acide chlorhydrique nécessaire. **(1,5 points)**

Aux vues de l'équation, il faut deux fois plus de quantité de matière en ions H^+ , qu'en ions Ca^{2+} , donc :

$$n(\text{H}^+) = 2n(\text{Ca}^{2+}) \text{ soit } [\text{H}^+].V = 2[\text{Ca}^{2+}].V_{\text{solution}}$$

$$V = 2 \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \cdot V_{\text{solution}} = 2 \frac{1,26 \cdot 10^{-2}}{0,05} \times 50 = 25,2 \text{ mL}$$

Données :

Masses molaires atomiques :

$$M(\text{Ca}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Produit ionique de l'eau, à } 25^\circ \text{C} : K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Exercice 2 : Méthode de titrage par précipitation des ions chlorure dans une eau par les ions argent et étude de la sélectivité. (13,5 points)

Pour qu'une eau soit propre à la consommation, elle doit répondre à un certain nombre de critères qui ont été codifiés. En particulier, le taux d'ions chlorure ne doit pas dépasser 250 mg / L.

Une quantité excessive d'ions chlorure dans l'eau lui donne une saveur désagréable et peut entraîner la corrosion des canalisations d'eau chaude. La norme NF 90 014 fixe la méthode de dosage des ions chlorure qui doit être utilisée pour analyser l'eau.

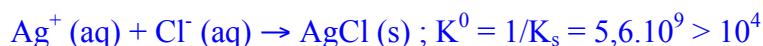
Le principe de la méthode est le suivant :

Les ions chlorure sont dosés en milieu neutre ($\text{pH} = 7$) par une solution de concentration connue en nitrate d'argent (AgNO_3) en présence de chromate de potassium. La fin du dosage est indiquée par l'apparition d'une teinte rouge caractéristique de la formation d'un précipité de chromate d'argent. On dit que l'équivalence est atteinte.

Données :

- Masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Ag : 107,9 ; N : 14,0 ; O : 16,0 ; Cl : 35,5
- $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$

1) Écrire la réaction de titrage. Montrer que celle-ci est quantitative. **(1 point)**



La réaction est donc bien quantitative.

2) Déterminer la solubilité s du chlorure d'argent. En déduire les concentrations des ions Ag^+ et Cl^- dans une solution saturée de chlorure d'argent. **(2 points)**

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \text{ donc } K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Donc finalement, $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Lors du dosage de $V_1 = 100 \text{ mL}$ de l'eau à analyser, l'équivalence est obtenue après avoir versé $v = 6 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C = 2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- a - Traduire l'équivalence de cette réaction en précisant les quantités d'ions Ag^+ et Cl^- qui ont été mises en présence. **(1 point)**

$$\text{À l'équivalence, } n(\text{Ag}^+)_{\text{versé}} = n(\text{Cl}^-)_{\text{présent}}$$

- b - Calculer la concentration molaire volumique en ions chlorure de l'eau. **(1 point)**

$$C \cdot V = C(\text{Cl}^-) \cdot V_1$$

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{C \cdot V}{V_1} = \frac{2,82 \cdot 10^{-2} \times 6}{100} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

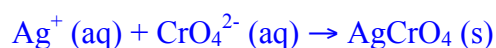
- c - Cette eau est-elle propre à la consommation ? Justifier et commenter le résultat annoncé. **(1,5 points)**

$$C_{\text{m}(\text{Cl}^-)} = [\text{Cl}^-] \cdot M(\text{Cl}) = 1,69 \cdot 10^{-3} \times 35,5 = 0,060 \text{ g.L}^{-1}$$

Cette valeur étant inférieure à la valeur donnée dans la norme, on peut donc conclure que cette eau est propre à la consommation.

4) La fin du dosage est indiquée par l'apparition d'une teinte rouge caractéristique de la formation d'un précipité de chromate d'argent AgCrO_4 . Écrire l'équation correspondante, et expliquer pourquoi les ions Ag^+ ne réagissent plus avec les ions Cl^- . **(1,5 points)**

A la fin du dosage, tous les ions Cl^- ont été consommés préalablement par les ions Ag^+ , ces derniers ne peuvent donc plus réagir avec les ions Cl^- , puisqu'il n'y en a plus !
Les ions Ag^+ vont donc réagir avec les ions CrO_4^{2-} selon la réaction d'équation :



5) Le laboratoire qui a réalisé le dosage précédent cherche à savoir si la méthode de mesure est sélective pour les ions Chlorure. Pour cela il réalise une série de mesure sur trois bouteilles de marque différente avec et sans ajout d'un composé supposé interférent. Les résultats obtenus sont les suivants :

Bouteille n°	Valeurs avec ajout d'un composé supposé interfèrent		Valeurs sans ajout d'un composé supposé interfèrent	
1	60	61	62	59
2	55	53	56	50
3	78	81	79	81

- a - Rappeler quel est l'intérêt du test utilisant le z-score dans le cadre de la sélectivité d'une méthode de mesure ? **(1 point)**

Le test utilisant le score z permet de définir, a priori, un certain nombre de composés susceptibles d'interférer, en raison de leur ressemblance avec l'analyte.

- b - Compléter le tableau fourni en annexe 1 et calculer les différences d_1 , d_2 et d_3 entre les moyennes avec ajout et sans ajout. **(1,5 points)**

Cf annexe 1.

- c - En déduire la moyenne des moyennes des différences, ainsi que l'écart-type sur la moyenne des moyennes. **(1 point)**

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} = 0,5 \text{ mg. L}^{-1} \quad \text{et} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n - 1}} = 0,707 \text{ mg. L}^{-1}$$

- d - Conclure sur la sélectivité en calculant le z-score (Cf annexe 2). **(1 point)**

Le z-score est donné par :

$$z = \frac{\bar{d}}{s} = \frac{0,5}{0,707} = 0,707$$

$z < 2$: la méthode peut donc être considérée comme sélective aux ions chlorure à 95 % de confiance.

Données :

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

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

Le z-score est donné par :

$$z = \frac{\bar{d}}{s}$$

6) En fait la méthode de mesure est spécifique aux ions chlorures. Quelle est la différence

entre spécificité et sélectivité d'une méthode de mesure ? **(1 point)**

La spécificité n'est qu'un cas particulier de la sélectivité, ce terme s'applique lorsque la méthode de mesure ne concerne qu'un seul composé, en l'occurrence ici les ions chlorure.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1

Bouteille n°	Valeurs avec ajout d'un composé supposé interfèrent		moyenne des valeurs sans ajout	Valeurs sans ajout d'un composé supposé interfèrent		moyenne des valeurs avec ajout
1	60	61	60,5	62	59	60,5
2	55	53	54	56	50	53
3	78	81	79,5	79	81	80

Toutes les valeurs et moyennes sont en mg/L.

Calcul des différences entre les moyennes :

$$d_1 = 0 \text{ mg/L}$$

$$d_2 = 1 \text{ mg/L}$$

$$d_3 = 0,5 \text{ mg/L}$$

ANNEXE 2

■ Interprétation du z-score :

- Si $|z| \leq 2$: on peut considérer, avec un risque de 5 % de fausse conclusion, que l'influence du composé ajouté est négligeable sur le résultat d'analyse ;
- Si $|z| > 2$: on peut considérer, avec un risque de 5 % de fausse conclusion, que le composé ajouté a une influence sur le résultat d'analyse.