

Partiel 1 - Analyse (sur 30 points) (2h00)

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

Exercice 1 : Autour de l'ammoniac (extrait aménagé du sujet de BTS Chimiste 2013) (19 points)

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont des propriétés acido-basiques.

Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau	$pK_e = 14,0$
Constante d'acidité du couple H_3O^+/H_2O	$pK_{a1} = 0,0$
Constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3	$pK_{a2} = 9,3$

1/ Préciser le caractère acide ou basique de l'ammoniac.

2/ Ecrire l'équilibre acido-basique de l'ammoniac dans l'eau.

3/ Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration molaire apportée $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela :

- a - Remplir un tableau d'avancement.
- b - Exprimer la constante de basicité K_b en fonction des concentrations des espèces en présence.
- c - Utiliser une approximation pour déterminer la valeur de la concentration en ions hydroxyde. Justifier par la suite votre approximation.
- d - En déduire, finalement, la valeur du pH.

4/ On veut maintenant vérifier la concentration apportée à l'aide d'un dosage pH-métrique. Pour cela on va utiliser un titrateur automatique, tel que celui qui est représenté ci-dessous :



Figure 1 : titrateur automatique Metrohm

Celui-ci n'ayant pas été utilisé depuis longtemps, il est important, avant de l'utiliser de vérifier qu'il fonctionne correctement à l'aide d'une qualification opérationnelle.

- a - **Quel autre type de qualification a été réalisé sur cet appareil lors de son achat ?**
- b - **Compléter l'annexe 1, à rendre avec la copie, pour qualifier ou non le titrateur automatique. Vous concluez directement sur l'annexe, à l'endroit approprié.**

5/ Dans un bécher on introduit $V_b = 20$ mL d'une solution S d'ammoniaque de concentration inconnue C_0 , puis, à la burette automatique, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique dont on connaît parfaitement la valeur et son incertitude associée, $C_a = (0,1000 \pm 0,0020)$ mol/L.

Toute la manipulation est réalisée à 25 °C.

- a - **Écrire l'équation de la réaction de dosage.**
- b - **Calculer la constante K^0 associée à cette réaction. Conclure.**

Le logiciel pilotant le titrateur automatique permet de tracer les courbes présentées ci-dessous, $\text{pH} = f(V_a)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_a} = g(V_a)$ afin de déterminer précisément le volume équivalent.

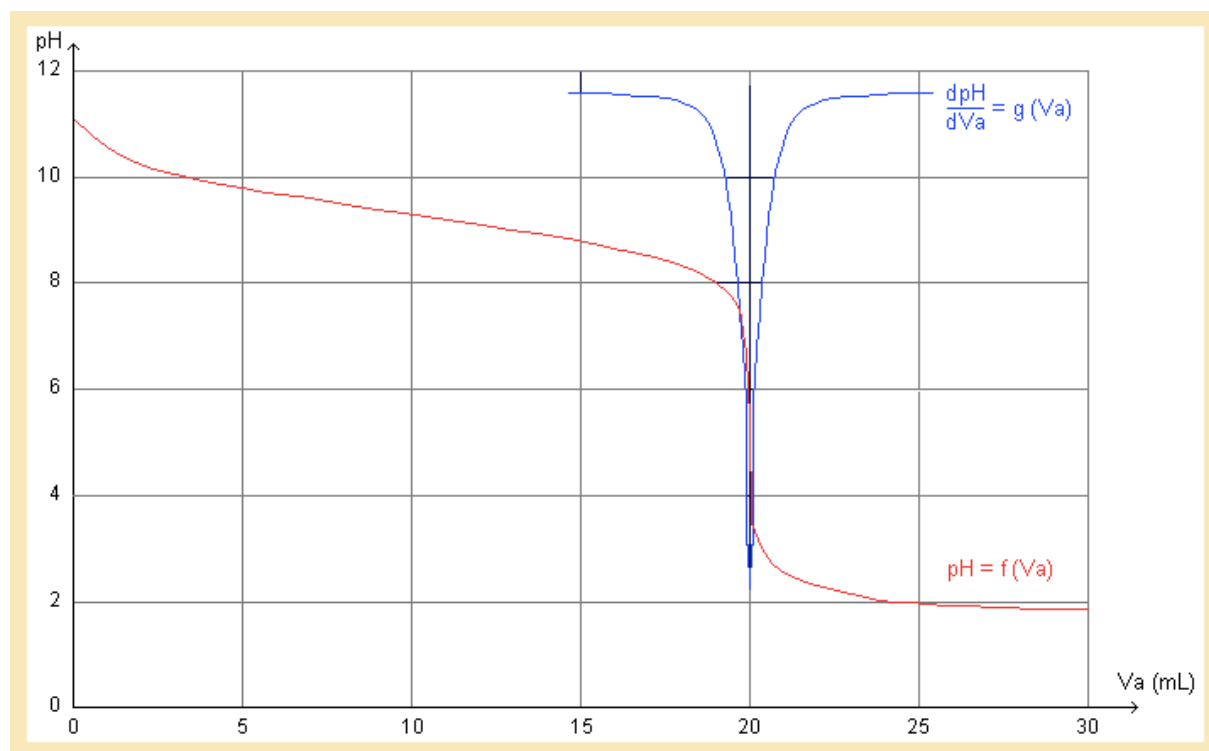


Figure 2 Courbe de dosage pH-métrique $pH = f(V_a)$

- c - Déterminer, d'après le graphe, le volume versé à l'équivalence. En déduire la concentration C_b de la solution d'ammoniac.

Les spécifications du fabricant du titrateur automatique indiquent qu'il y a une incertitude de 3 digits sur le volume affiché sur l'écran en mL, sachant que l'écran peut au maximum afficher 2 chiffres après la virgule.

D'autre part, la prise d'essai a été réalisée à l'aide d'une pipette jaugée de volume $(20,000 \pm 0,040)$ mL.

- d - Déterminer les incertitudes de type B sur les volumes V_e et V_b .

On rappelle que dans le cas où on utilise une loi rectangulaire :

$$u_B(V_e) = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad \text{et} \quad u_B(V_b) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

- e - En déduire l'incertitude composée sur la concentration C_0 . On attend le détail de calcul.

On rappelle que :

$$u_C(C_0) = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{u_B(V_b)}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{u_B(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V_e)}{V_e}\right)^2}$$

6/ Expliquer pourquoi le pH est inférieur à 7 à l'équivalence.

7/ Le client pour lequel on effectue le dosage, impose que celui-ci soit réalisé 10 fois. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

C_0 (mol/L)	0,1000	0,1005	0,0990	0,1002	0,0950
C_0 (mol/L)	0,1001	0,1001	0,1004	0,0988	0,1006

- a - Calculer l'incertitude de type A.

On rappelle que l'incertitude de type A s'exprime de la façon suivante : $u_A(C_0) = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Où s représente l'écart-type sur la moyenne et n le nombre de mesurage.

- b - On veut exprimer le résultat final avec un niveau de confiance de 95 %. **Calculer l'incertitude élargie et écrire correctement le résultat de mesure.** (Seule l'incertitude de type A sera prise en compte ici).

On désire fabriquer un « tampon ammoniacal » de $\text{pH} = 9,3$.

8/ Rappeler la définition d'une solution tampon.

9/ À partir de $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac de concentration molaire $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer le volume V d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à ajouter à cette solution pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 9,3$. (Vous pourrez vous aider en complétant un tableau d'avancement en quantité de matière).

10/ quel indicateur, parmi ceux proposés ci-dessous, conviendrait le mieux si ce titrage pH-métrique était remplacé par un titrage colorimétrique.

- Phénolphthaléine (zone de virage 8,1 – 9,8)
- Hélianthine (zone de virage 3,2 – 4,4)
- Rouge de méthyle (zone de virage 4,2 – 6,2)

Exercice 2 : Étude de l'influence des composés polluants sur le pH des pluies (extrait remanié et complété du BTS chimiste 2009) (11 points)

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau et donne lieu à des équilibres acido-basiques. Un laboratoire d'analyse environnemental, sur décision gouvernementale, doit déterminer le pH des pluies mensuellement.

1/ Étude du diagramme de distribution associé au dioxyde de carbone en solution aqueuse. Dans l'annexe 2, les proportions des différentes espèces issues du dioxyde de carbone en solution, noté (CO_2 , H_2O), en fonction du pH sont représentées par les courbes 1, 2 et 3.

- a - **Écrire les équations formelles successives issues du dioxyde de carbone en solution aqueuse.**

- b - En déduire les deux couples acido-basiques issus du dioxyde de carbone.
- c - Grâce au diagramme, attribuer les trois courbes du diagramme aux différentes espèces carbonées en solution puis donner les valeurs des pK_a associés aux couples concernés. (Vous pourrez rendre directement l'annexe annotée)

2/ On veut calculer le pH d'une eau de pluie sachant que la concentration de dioxyde de carbone dissous (CO_2 , H_2O) est constante et vaut $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'eau est acide : le pH est sans doute voisin de 5 ou 6. En conséquence l'ion CO_3^{2-} sera considéré comme négligeable devant HCO_3^- et CO_2 , H_2O .

- a - Écrire l'équilibre acido-basique du dioxyde de carbone dissous dans l'eau et exprimer la constante d'acidité correspondante en fonction des concentrations des espèces en présences.
- b - En déduire le pH de l'eau de pluie.

3/ Acidité d'une eau de pluie polluée.

La réaction des oxydes d'azote avec l'ozone contenu dans l'atmosphère provoque la formation d'acide nitrique, acide fort.

En supposant que le nuage est « pollué » à une concentration de $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitrique, calculer le pH d'une telle eau polluée. Expliquer alors pourquoi ces pluies sont appelées « pluies acides ».

Afin d'avoir des résultats robustes à présenter aux instances gouvernementales, le laboratoire décide de participer à une Comparaison interlaboratoire.

Lors d'une comparaison INTER-laboratoires (essai d'aptitude), la valeur assignée du matériau d'essai (prélèvement d'eau de pluie) a été déterminé par une analyse robuste à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires ayant participé (273 laboratoires).

La valeur assignée pH_{aptitude} ainsi que son incertitude élargie assignée U_{aptitude} des prélèvements d'eau de pluie est donnée par $(4,15 \pm 0,12)$ avec $k = 2$.

4/ Quel est le premier objectif d'une comparaison INTER-laboratoires ?

5/ Quel est la responsabilité de l'organisateur des essais d'aptitude ?

6/ L'organisateur collecte les valeurs rendues par les laboratoires participants, les enregistre et en fait l'analyse. Pour cela, l'organisateur calcule un score E_n pour chaque laboratoire.

On s'intéresse ici au cas particulier du laboratoire d'analyse environnemental. L'exactitude a été testée dans le laboratoire en utilisant un échantillon de référence (eau).

Le résultat obtenu par le laboratoire est $pH_{\text{labo}} = (4,20 \pm 0,14)$ avec $k = 2$.

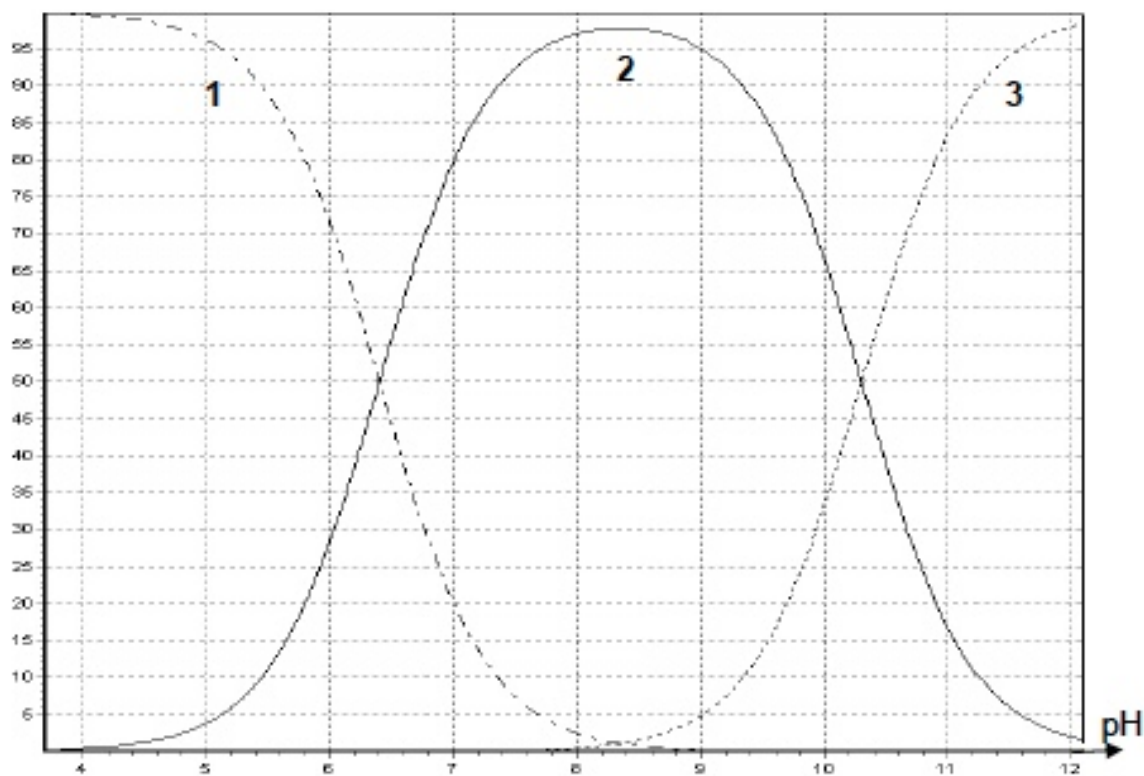
Calculer le score E_n du laboratoire et conclure. (cf tableau en annexe 3).

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 1 : À RENDRE AVEC LA COPIE
Fiche de qualification du titrateur automatique

Chemetall	TABLEAU DE SUIVI DE VERIFICATION OU D'ETALONNAGE DES BURETTES DIGITALES, TITRETTES		REFERENCE MAT UPS 6 20 39
Fréquence: 2 fois par an	Numéro de la burette: 02U2927		En cas d'étalonnage de la burette, volume moyen mémorisé :
	Référence : UPS LU 6 20 39 H		
	Nettoyage de la burette :		Résultats antérieurs vérifiés
	Vérification : X		Ordre de process
	Balance utilisée UPS LU 6 20 128		
	Dernière vérification de la balance :		7/5/2018
Date 7/6/2018	Visa VA	Réactif utilisé : CH4N2S 0,1 M	
		Masse volumique du réactif (kg/L) : 1,001	
		Température: 20+ / -1°C : 20,4 °C	
Pour une chute de burette Vo=25 ml de réactif,			
		X en g	
		X1	24,9838
		X2	25,0231
		X3	24,9611
		X4	25,0027
		X5	24,9964
		X6	24,9624
		X7	24,9810
		X8	24,9523
		X9	25,0081
		X10	25,0006
		Moyenne:	m =
		Volume moyen:	Vm =
		Ecart-type:	s=
Calcul de l'exactitude:			
Exactitude $E = (V_m - V_0) / V_0 \times 100$		Tolérance: Inférieure à 0,2	
Calcul du Coefficient de Variation:			
Coefficient de Variation $CV = 100 \times s / V_m$		Tolérance: Inférieure à 0,1	
		Décision:	
		Acceptée	
		A réétalonner	
		Déclassée	
Lorsque les résultats sont en dehors des limites fixées reprendre les échantillons conservés afin de remonter jusqu'à l'origine de la défaillance			

Annexe 2 : À RENDRE AVEC LA COPIE
Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dérivées de (CO_2 , H_2O)



Annexe 3 : SCORE E_n ♦ Score E_n - Écart normalisé

Le score E_n prend en compte :

- l'incertitude associée à la valeur assignée
 - l'incertitude associée à une valeur mesurée $s(y)$ obtenue dans le laboratoire lui-même et non pas S_{aptitude}
 - le facteur d'élargissement (ici 2 pour un niveau de confiance d'environ 95 %), déjà intégré dans le calcul des incertitudes élargies.
- En conséquence, $|E_n|$ est comparé à 1.

$$E_n = \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{\sqrt{U_{\text{fidélité}}^2 + U^2(y_{\text{aptitude}})}} \cdot D$$

$$= \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{\sqrt{U_{\text{fidélité}}^2 + U^2(y_{\text{aptitude}})}}$$

$$|E_n| \leq 1$$

Performance du
laboratoire acceptable.
Exactitude correcte

$$|E_n| > 1$$

Signal d'avertissement
ou d'action selon le
facteur d'élargissement
utilisé (2 ou 3)

Avec : $U^2(y_{\text{aptitude}}) = (2u(y_{\text{aptitude}}))^2$: carré de l'incertitude élargie (facteur 2) associée à la valeur assignée.

$U_{\text{fidélité}}^2 = (2u(y))^2 = (2s(y))^2$: carré de l'incertitude élargie (facteur 2) associée à une valeur mesurée dans le laboratoire.