

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

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

Problème : Dosage de l'acide lactique pour déterminer la fraîcheur d'un lait

La structure de l'acide lactique a été établie par Johannes Wislicenus en 1873. C'est un acide carboxylique hydroxylé, de formule brute $C_3H_6O_3$.

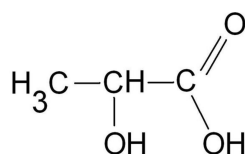


Figure 1 : formule semi-développée de l'acide lactique

L'acide lactique est soluble dans l'eau et considéré comme un acide faible.

On donne :

$$pK_A(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) = 3,9$$

$$\text{Masse molaire de l'acide lactique : } M_{\text{al}} = (90,0779 \pm 0,0037) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

	En présence de certaines bactéries, une partie du lactose est dégradé, entre autres, en acide lactique. Si la quantité d'acide lactique, présente dans le lait est trop grande, il tourne et devient impropre à la consommation. Dans l'industrie, l'acidité d'un lait est donnée en degré Dornic °D. On considère qu'un lait est frais, si son acidité est inférieure à 18 °D, c'est-à-dire si la quantité d'acide lactique est inférieure à 1,8 g pour un litre de lait. (1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait)
---	---

Pour effectuer ce dosage pH-métrique, vous disposez de soude à $C_{\text{NaOH}} \approx 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1^{ère} partie : Étalonnage de la soude :

1/ Pourquoi faut-il étalonner la solution de soude ? (1 point)

Cela permet d'obtenir une détermination précise de sa concentration juste avant son utilisation. Cette étape qui s'appelle un étalonnage, consiste en un dosage du réactif titrant par une solution étalon.

On utilisera pour l'étalonnage l'ion hydrogénéphthalate $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-$, qui est un ampholyte.

Les pK_A des couples auxquels appartient l'ion hydrogénéphthalate ont pour valeurs :

$$\text{pK}_{\text{A1}}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2/\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-) = 2,9$$

$$\text{pK}_{\text{A2}}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-/\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2) = 5,1.$$

On rappelle que le produit ionique de l'eau a pour valeur $\text{pK}_\text{e} = 14,0$

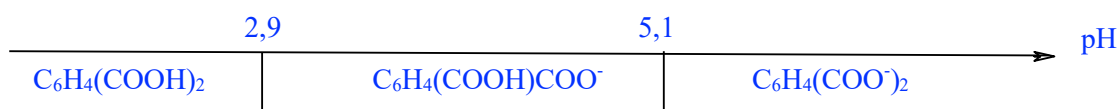
2/ Qu'est-ce qu'un ampholyte ? (0,5 point)

Un ampholyte est une espèce chimique qui présente à la fois un caractère acide et basique.

3/ Donner l'équation de l'étalonnage. (0,5 point)



4/ Tracer le diagramme de prédominance de l'ion hydrogénéphthalate en solution aqueuse en fonction du pH. (1 point)



En pratique, une masse $m = 0,1451$ g d'hydrogénéphthalate de potassium de masse molaire $M = 204,2$ g.mol⁻¹, a été pesée. L'étalonnage avec la soude, suivi par colorimétrie, donne un volume équivalent $V_{\text{eq}} = 12,45$ mL.

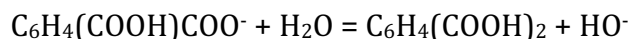
5/ Donner la relation entre les quantités de matière à l'équivalence. En déduire la concentration exacte de soude C_b . (2 points)

À l'équivalence :

$$n = m/M = C_b \cdot V_{\text{eq}}$$

$$C_b = \frac{m}{M \cdot V_{\text{eq}}} = \frac{0,1451}{204,5 \times 12,45 \cdot 10^{-3}} = 0,057 \text{ mol. L}^{-1}$$

À l'équivalence de l'étalonnage, toute la soude a été consommée par l'ion hydrogénéphthalate, donc la réaction prépondérante est donnée par la réaction de cet ion avec l'eau :



6/ Écrire la constante K^0 de l'équilibre précédent, d'une part en fonction des concentrations des espèces chimiques, puis d'autre part en fonction de K_e et de K_{A2} . (2 points)

$$K^0 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2] \cdot \omega}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-]} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2] \cdot \omega \cdot h}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-] \cdot h} = \frac{K_e}{K_{A2}}$$

7/ Montrer que la constante K^0 peut s'écrire sous la forme $K^0 = 10^{-pK_e}/10^{-pK_{A2}}$ et à pour valeur : $K^0 = 1,3 \cdot 10^{-9}$. Que vous inspire cette valeur ? (2 points)

Par définition :

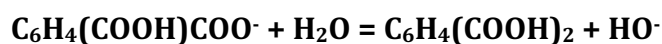
$$pK_e = -\log K_e \Rightarrow K_e = 10^{-pK_e}, \text{ et de la même façon, } pK_{A2} = -\log K_{A2} \Rightarrow K_{A2} = 10^{-pK_{A2}}$$

Ainsi,

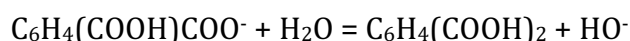
$$K^0 = \frac{K_e}{K_{A2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5,1}} = 1,3 \cdot 10^{-9}$$

La valeur est très faible ce qui implique une réaction quasi nulle.

8/ Remplir un tableau d'avancement pour l'équilibre précédent :



Et en déduire que la valeur du pH à l'équivalence est de 8,9, sachant que la concentration en ion hydrogénéphthalate $C_i = 0,059 \text{ mol.L}^{-1}$. (2 points)



e.i	C_i	Solvant	0	0
e.f	$C_i - \omega$	Solvant	ω	ω

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^0 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{COO}^-]} = \frac{\omega \cdot \omega}{C_i - \omega} \approx \frac{\omega^2}{C_i}$$

$$\omega = \sqrt{K^0 \cdot C_i} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-9} \times 0,059} = 8,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

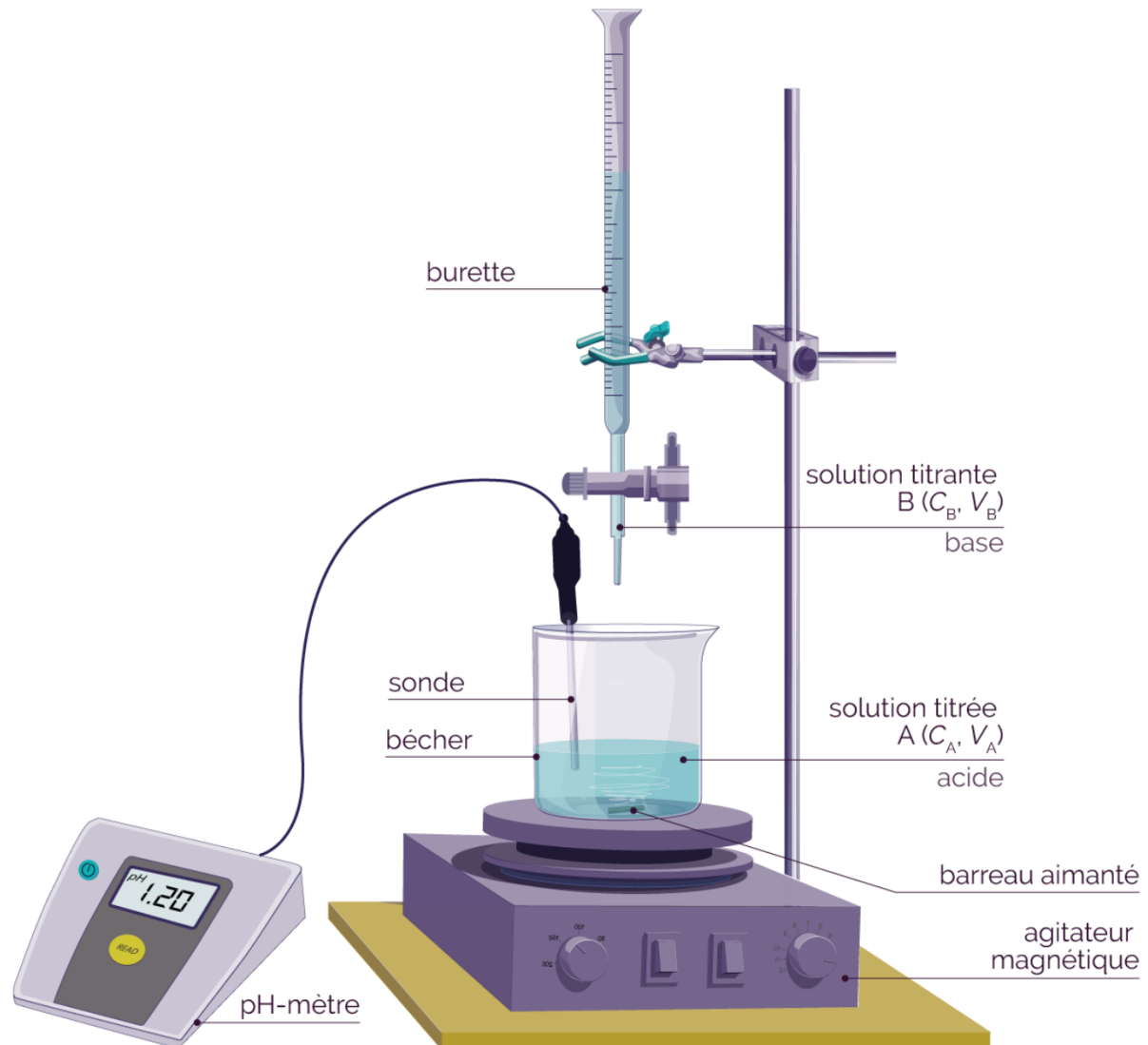
$$\text{pH} = -\log h = -\log \frac{K_e}{\omega} = -\log \frac{10^{-14}}{8,76 \cdot 10^{-6}} = 8,9$$

9/ Donner un indicateur coloré possible pour l'étalonnage (Cf annexe 1). (0,5 point)

La zone de virage de l'indicateur coloré doit contenir la valeur du pH à l'équivalence : la phénolphthaléine convient.

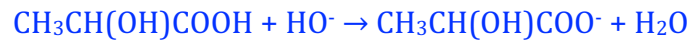
2^{ème} partie : Dosage de l'acide lactique :

10/ Faire un schéma annoté et précis pour le dosage de la soude. (2 points)

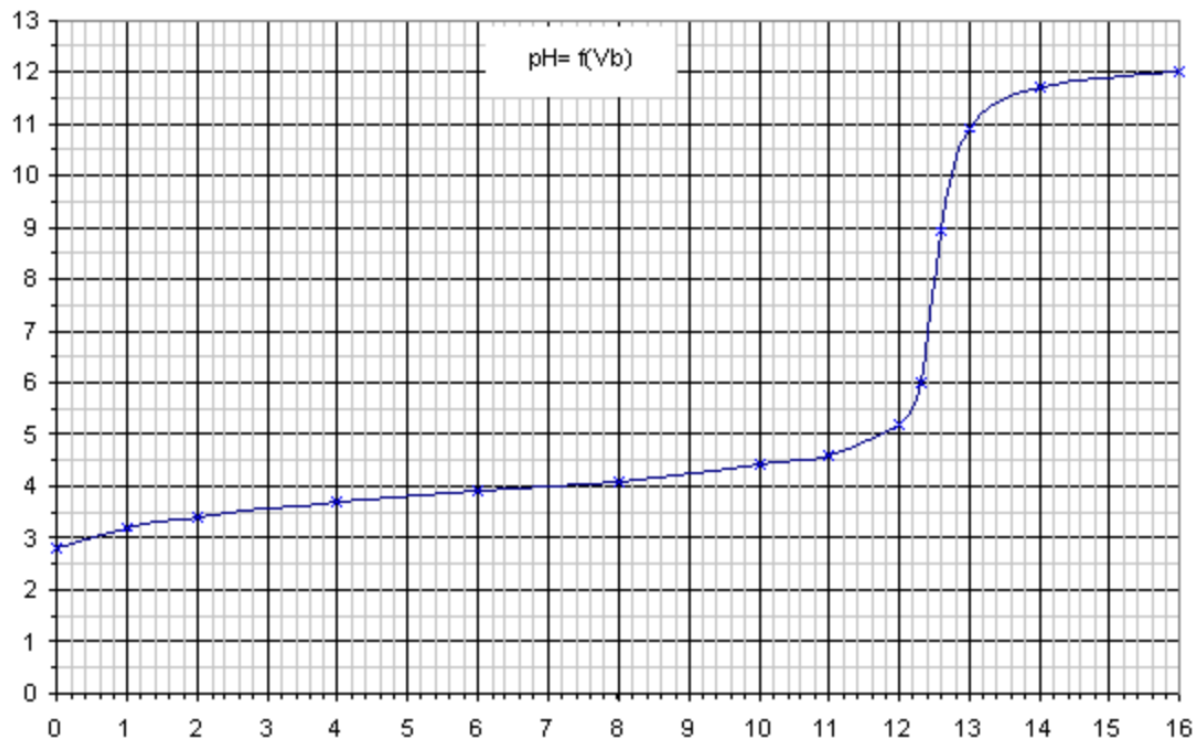


La burette de 25 mL (graduée tous les 0,05 mL) contient la solution titrante de soude étalonnée précédemment. C'est une burette dont la tolérance est de $\pm 0,030$ mL. Le bécher contient $V_{\text{lait}} = 40$ mL de lait auquel, on a rajouté environ 100 mL d'eau distillée.

Le volume de lait a été prélevé avec une pipette jaugée de 40 mL dont la tolérance est de $\pm 0,050$ mL.

11/ Écrire la réaction de dosage. (1 point)

On effectue un dosage pH-métrique et on obtient la courbe de dosage suivante :

**12/ a - Déterminer à l'aide de la courbe précédente le volume à l'équivalence \$V_{eq}\$, et en déduire la concentration molaire dosée en acide lactique \$C_a\$. (1 point)**

Grâce à la courbe, on détermine \$V_{eq} = 12,5\$ mL, d'où la concentration en acide lactique :

$$C_a = \frac{C_b \cdot V_{eq}}{V_a} = \frac{0,057 \times 12,5}{40,0} = 0,0178 \text{ mol. L}^{-1}$$

b - Calculer la concentration massique en acide lactique \$C_{ma}\$. (0,5 point)

$$C_{ma} = C_a \cdot M_{al} = 0,0178 \times 90,0779 = 1,603 \text{ g.L}^{-1}$$

c - En déduire le degré Dornic D, et préciser quel est l'état de fraîcheur du lait ? (1 point)

Sachant que 1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait, alors :

$$D = 10 \cdot C_{ma} = 16,03 \text{ }^\circ\text{D}$$

On constate que $D < 18^\circ\text{D}$, donc le lait est frais.

13/ À l'aide de la question précédente, montrer que le degré Dornic peut s'exprimer sous la forme littérale : (0,5 point)

$$D = 10 \cdot C_b \cdot \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{lait}}} \cdot M_{\text{al}}$$

D'après la question précédente, $D = 10 \cdot C_{\text{ma}} = 10 \cdot C_a \cdot M_{\text{al}} = 10 \cdot C_b \cdot \frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{lait}}} \cdot M_{\text{al}}$

14/ On s'intéresse à évaluer l'incertitude sur le degré Dornic obtenu précédemment.

a - Calculer l'incertitude de lecture sur le volume à l'équivalence : $u_B(\text{lecture})$, et de l'incertitude de la burette $u_B(\text{burette})$. (1 point)

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

$$u_B(\text{burette}) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad u_B(\text{lecture}) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

$$u_B(\text{burette}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,030}{\sqrt{3}} = 0,0173 \dots \text{ mL}$$

$$u_B(\text{lecture}) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{0,05}{\sqrt{12}} = 0,0144 \dots \text{ mL}$$

b - En déduire l'incertitude composée sur le volume équivalent $u_B(V_{\text{éq}})$. (0,5 point)

On rappelle que l'incertitude composée se calcule par la relation :

$$u_B(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(u_B(\text{burette}))^2 + (u_B(\text{lecture}))^2}$$

$$u_B(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(0,0173 \dots)^2 + (0,0144 \dots)^2} = 0,0225 \dots \text{ mL}$$

c - Calculer les incertitude de type B suivantes :

$u_B(V_{\text{lait}})$, et $u_B(M_{\text{al}})$. (1 point)

On rappelle que dans le cas où on utilise une loi rectangulaire : $u_B = \frac{a}{\sqrt{3}}$

$$u_B(V_{\text{lait}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,050}{\sqrt{3}} = 0,0289 \dots \text{ mL}$$

$$u_B(M_1) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,0037}{\sqrt{3}} = 0,00214 \dots \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d - En déduire l'incertitude type composé sur le degré Dornic D. (1 point)

On rappelle que dans ce cas :

$$u_c(D) = D \cdot \sqrt{\left(\frac{u_B(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V_{lait})}{V_{lait}}\right)^2 + \left(\frac{u_B(M_{al})}{M_{al}}\right)^2}$$

Avec $u_B(C_b) = 0,0001 \text{ mol.L}^{-1}$

$$u_c(D) = 16,03 \dots \times \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,057}\right)^2 + \left(\frac{0,0225 \dots}{12,50}\right)^2 + \left(\frac{0,0289 \dots}{40,00}\right)^2 + \left(\frac{0,00214 \dots}{90,0779}\right)^2}$$

$$= 0,042 \text{ } ^\circ\text{D}$$

e - Écrire correctement le résultat de mesure sur D. On prendra $k = 2$ comme facteur d'élargissement. **(0,5 point)**

$$D = (16,03 \pm 0,08) \text{ } ^\circ\text{D} \quad \text{avec } k = 2$$

15/ On recommence le dosage précédent, et on obtient cette fois-ci un degré Dornic qui a pour valeur : $D_2 = 16,35 \text{ } ^\circ\text{D}$. **Étudier la compatibilité métrologique et conclure.**

(Cf annexe 2). **(1 point)**

On donne $s_r = 0,15 \text{ } ^\circ\text{D}$.

$$D_2 - D = 16,35 - 16,03 = 0,32 \text{ } ^\circ\text{D} < 2,8 \times 0,15 = 0,42 \text{ } ^\circ\text{D}$$

La compatibilité métrologique en répétabilité est vérifiée, On peut donc calculer la moyenne des deux valeurs obtenues :

$$\bar{D} = \frac{D + D_2}{2} = 16,19 \text{ } ^\circ\text{D}$$

3^{ème} partie : Ce lait maintenu une semaine en dehors du réfrigérateur peut-il être consommé ?

10 binômes d'étudiants de 1MC décident de doser à nouveau le lait qui est resté en dehors du réfrigérateur pendant une semaine.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-dessous :

binômes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V_{eq} (mL)	17,0	17,0	15,0	15,0	16,2	15,7	15,5	15,4	16,5	17,2
D (°D)	21,82	21,82	19,25	19,25	20,79	20,15	19,90	19,77	21,18	22,08

16/ Calculer le degré Dornic du binôme n° 5. **(0,5 point)**

$$D = 10 \times 0,057 \cdot \frac{16,2}{40,0} \cdot 90,0779 = 20,79 \text{ °D}$$

17/ a - Calculer la moyenne $\bar{D}$ et l'écart-type expérimental s de la série de mesure. **(1 point)**

À l'aide d'une calculatrice, on obtient : $\bar{D} = 20,601 \text{ °D}$ et $s = 1,084 \text{ °D}$

b - Déterminer l'incertitude de type A, c'est-à-dire l'écart-type sur la moyenne $u_A(D)$. **(0,5 point)**

$$u_A(D) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{1,084}{\sqrt{10}} = 0,34 \text{ °D}$$

c - Écrire correctement le résultat de mesure sur $\bar{D}$. On prendra $k = 2$ comme facteur d'élargissement. Peut-on boire ce lait ? **(1 point)**

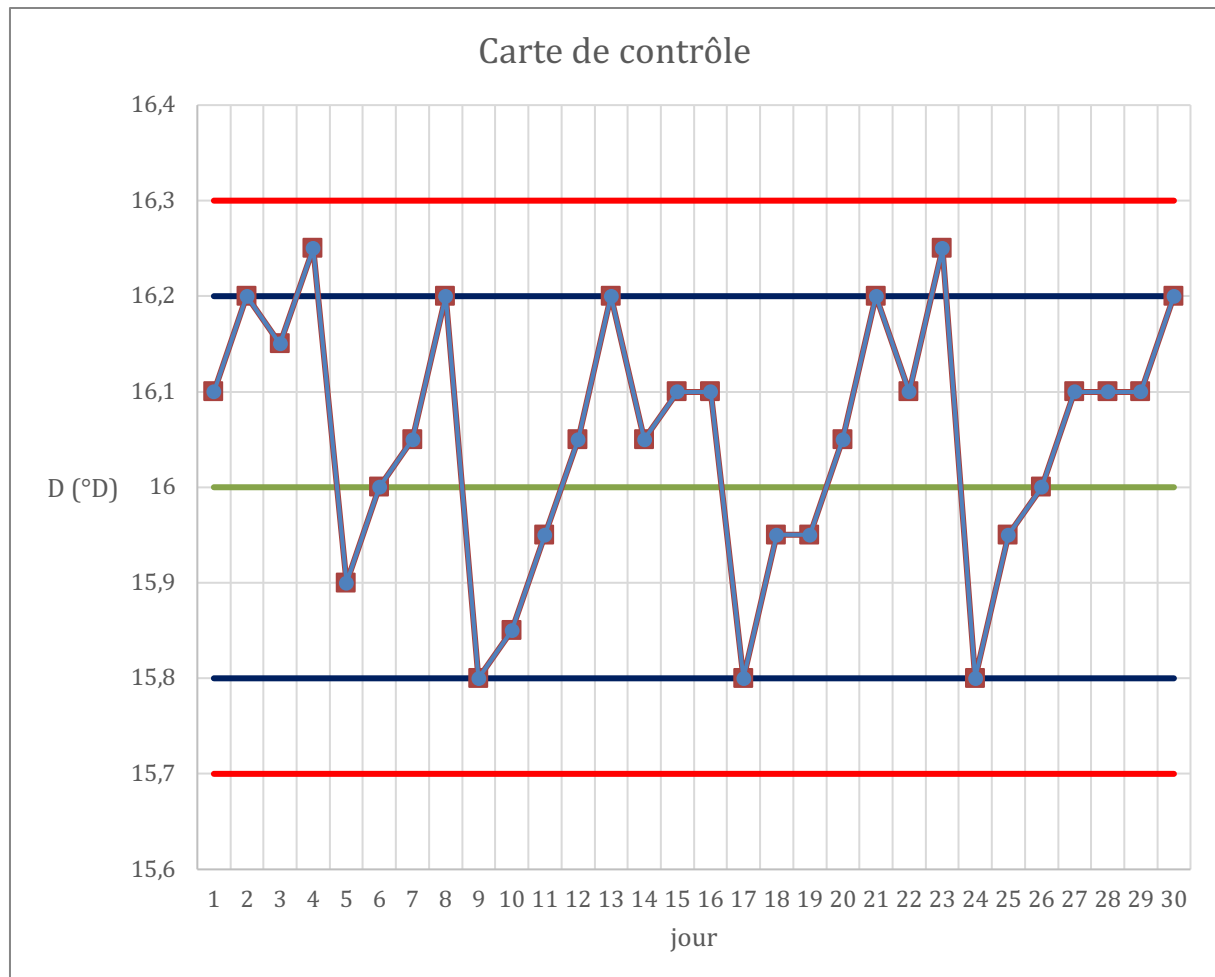
$$\bar{D} = (20,6 \pm 0,7) \text{ °D}$$

Un lait maintenu une semaine hors du réfrigérateur n'est plus consommable.

4^{ème} partie : Contrôle mensuel du degré Dornic du lait mesuré en laboratoire à l'aide d'une carte de contrôle et contrôle interlaboratoire ?

18/ On obtient la carte de contrôle des observations individuelles ci-dessous.

On donne $s = 0,1 \text{ } ^\circ\text{D}$



a - Indiquer à quoi correspondent les lignes horizontales. (0,75 points)

La ligne horizontale en trait vert correspond à la référence (degré Dornic de référence à $16 \text{ } ^\circ\text{D}$).

Les lignes horizontales en bleues correspondent aux limites de surveillance inférieure et supérieure (situées à 2 écarts-type de la valeur référence).

Les lignes horizontales en rouges correspondent aux limites d'action inférieure et supérieure (situées à 3 écarts-type de la valeur référence).

b - Vérifier par calcul, les valeurs des lignes horizontales. (1 point)

$L_{\text{surveillance inf}} = 16 - 2 \times 0,1 = 15,8 \text{ °D}$ et $L_{\text{surveillance sup}} = 16 + 2 \times 0,1 = 16,2 \text{ °D}$

$L_{\text{action inf}} = 16 - 3 \times 0,1 = 15,7 \text{ °D}$ et $L_{\text{action sup}} = 16 + 3 \times 0,1 = 16,3 \text{ °D}$.

c - Que pouvez-vous dire du contrôle effectué sur un mois ? Conclure. (Cf annexe 3). (1 point)

On observe deux règles d'avertissement 1_{2s} , c'est-à-dire 1 valeur éloignée de la référence de plus de 2 écarts-type au 4^{ème} jour et 23^{ème} jour.

On observe une règle d'avertissement 4_{1s} , c'est-à-dire que l'on observe au moins 4 valeurs consécutives situées du même côté de la référence et éloignées d'un écart-type.

Du 1^{er} au 4^{ème} jour.

Néanmoins, on peut conclure que sur un mois, nous avons une bonne exactitude des mesures, c'est-à-dire que les valeurs de degrés Dornic obtenues sont comprises dans l'intervalle $[D_{\text{ref}} - 2s ; D_{\text{ref}} + 2s] = [15,8 ; 16,2] \text{ °D}$ à 95 % de confiance.

Le laboratoire décide d'évaluer ses performances vis-à-vis d'autres laboratoires de même type en participant à une étude inter-laboratoires.

19/ Les résultats obtenus par les laboratoires participants sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

numéro laboratoire	Degré Dornic (°D)	Z-score
1	16,1	0,55
2	15,7	1,97
3	16	0,08
4	16,05	0,24
5	15,95	0,39
6	16,2	1,18
7	16,1	0,55
8	16,1	0,55
9	15,8	1,34
10	15,85	1,03
11	16,1	0,55
12	16,2	1,18

a - Calculer la moyenne et l'écart-type estimé des degrés Dornic. (1 point)

À l'aide de la calculatrice, on obtient : $D_{\text{moy}} = 16,0125 \text{ °D}$ et $s = 0,1583 \text{ °D}$

b - Calculer le z-score pour le laboratoire n° 9 puis conclure sur l'étude inter-laboratoires (Cf annexe 4). (0,75 point)

$$z = \frac{D_9 - D_{\text{moy}}}{s} = \frac{15,8 - 16,0125}{0,1583} = 1,34$$

Conclusion : Tous les z-score sont en dessous de 2 => tous les laboratoires ont une exactitude correcte.

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 1

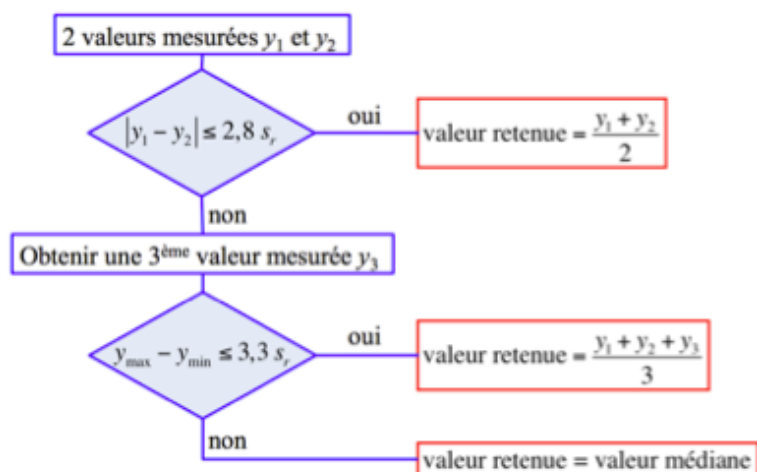
Table d'indicateurs colorés

indicateur	teinte acide	zone de virage	teinte basique
vert de malachite	jaune	0,1 – 2,0	vert
jaune d'alizarine R	rouge	1,9 – 3,3	jaune
hélianthine	rouge	3,1 – 4,4	jaune
bleu de bromophénol	jaune	3,0 – 4,6	bleu
rouge d'alizarine S	jaune	3,7 – 5,2	violet
vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
rouge de méthyle	rouge	4,2 – 6,2	jaune
bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
rouge de crésol	jaune	7,2 – 8,8	rouge
phénol-phtaléine	incolore	8,2 – 10,0	rose
rouge d'alizarine S	violet	10,0 – 12,0	jaune
jaune d'alizarine R	jaune	10,1 – 12,1	violet
vert de malachite	vert	11,5 – 13,2	incolore
carmin d'indigo	bleu	11,6 – 14,0	jaune

Zone de virage et teintes de quelques indicateurs colorés acido-basiques.

Annexe 2

Logigramme de compatibilité en répétabilité



Logigramme de compatibilité en répétabilité à 2 ou 3 valeurs

Utilisation du logigramme

- Si, pour des raisons matérielles, il n'est pas possible de réaliser un troisième essai alors que celui-ci serait nécessaire, la moyenne ne sera pas effectuée et un résultat sera rendu pour l'un des essais.
- Ce logigramme ne peut, en aucun cas, être utilisé pour des numérations sur une suspension.

ANNEXE 3 : 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

ANNEXE 4 : SCORE z

Le score z traduit l'erreur de mesure en nombre d'écarts-type : $z = \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{S_{\text{aptitude}}} = \frac{D}{S_{\text{aptitude}}}$ Remarque : la valeur limite $z = 2$ correspond à $D = 2 \cdot S_{\text{aptitude}}$ pour un niveau de confiance d'environ 95 % soit un risque d'environ 5 % de rejet à tort.	$ z \leq 2$	Performance du laboratoire acceptable. Exactitude correcte
	$2 < z \leq 3$	Signal d'avertissement
	$ z > 3$	Performance du laboratoire incorrecte. Signal d'action