

Correction du Contrôle Groupé n° 1 - Analyse (sur 30 points) (2h00)

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

Problème : Étalonnage d'une solution d'hydroxyde de sodium (sur 19 points)

Le mesurande est la concentration en hydroxyde de sodium NaOH dans la solution Z. Il est déterminé par une méthode d'étalonnage par pesée d'une substance étalon acide (hydrogénophthalate de potassium) de grande pureté et détection du point équivalent à l'aide d'un détecteur coloré (BBT).

La procédure de mesure est résumée sur le schéma ci-dessous :

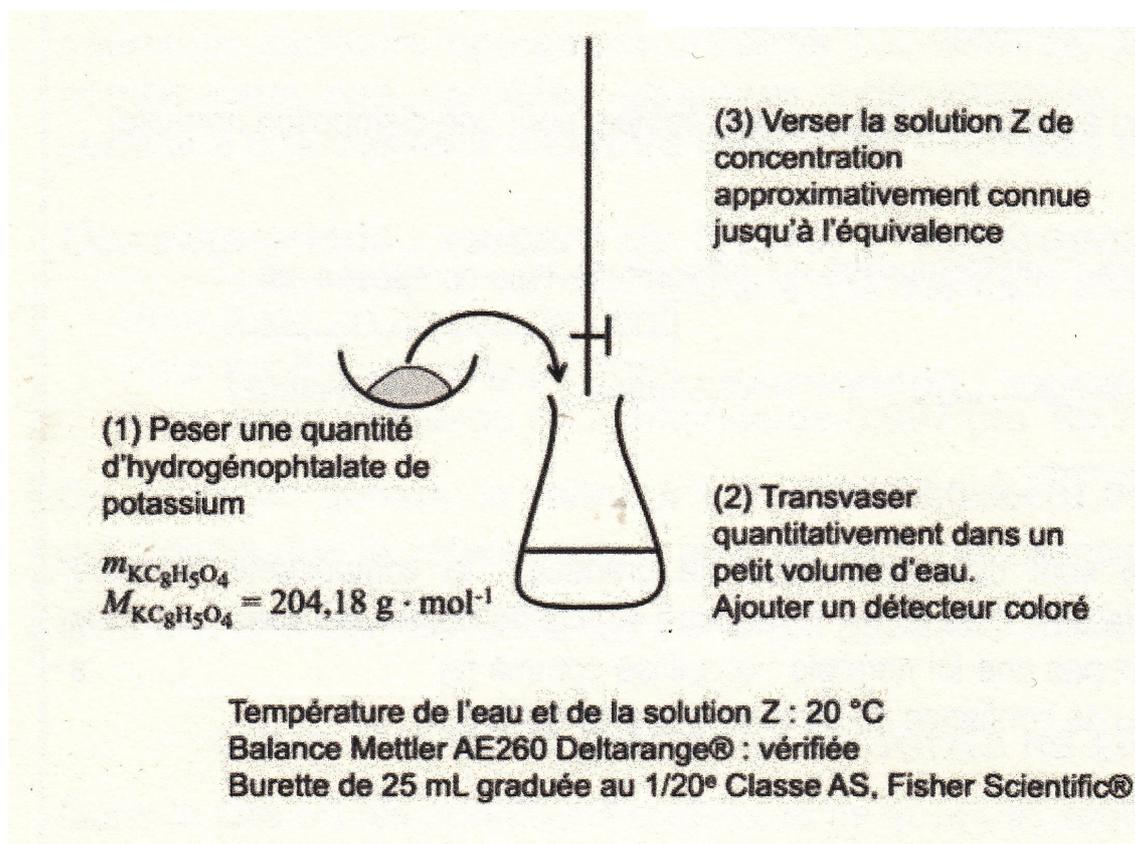


Figure 1 : étapes d'étalonnage

Le modèle mathématique est donné par la fonction de mesure ci-dessous :

$$[\text{HO}^-] = \frac{m_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4 \text{ pesée}} \cdot P_{\text{HPK}}}{M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4} \cdot V_{\text{éq}}}$$

Où

$m_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4 \text{ pesée}}$ représente la masse d'étalon (hydrogénophthalate de potassium) qui a été pesée par l'opérateur pour effectuer l'étalonnage.

P_{HPK} représente la pureté en % de l'étalon utilisé.

$M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}$ représente la masse molaire de l'étalon.

$V_{\text{éq}}$ le volume d'hydroxyde de potassium versé à l'équivalence.

1^{ère} partie : Évaluation de l'incertitude de type B et C associée à la masse pesée :

Données : les spécifications de la balance Mettler AE260 Deltarange® sont :

Résolution : 0,1 mg

Linéarité : $\pm 0,2$ mg



Figure 2 : balance Mettler AE260

1/ Calculer l'incertitude de type B associée à la masse, due au défaut de linéarité et à la résolution de la balance, en supposant une distribution rectangulaire. **(1 point)**

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

$$u_B(m_{\text{linéarité}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad \text{et} \quad u_B(m_{\text{résolution}}) = \frac{d}{\sqrt{12}}$$

$$u_B(m_{\text{linéarité}}) = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,12 \dots \text{ mg} \quad \text{et} \quad u_B(m_{\text{résolution}}) = \frac{0,1}{\sqrt{12}} = 0,029 \dots \text{ mg}$$

2/ Bilan intermédiaire : calculer l'incertitude type composée associée à la masse pesée. (1 point)

On rappelle que :

$$u_C(m_{\text{HPK}}) = \sqrt{2x(u_B(m_{\text{linéarité}}))^2 + 2x(u_B(m_{\text{résolution}}))^2}$$

Remarque : le facteur 2 tient compte de la double lecture pour toute pesée (première lecture ajustage du zéro, deuxième lecture lors de la mesure propre)

$$u_C(m_{\text{HPK}}) = \sqrt{2x(0,12 \dots)^2 + 2x(0,029 \dots)^2} = 0,1683 \dots \text{ mg}$$

2^{ème} partie : Évaluation de l'incertitude de type B associée à la pureté de la substance étalon :

D'après le certificat du fournisseur, la pureté de l'hydrogénophthalate de potassium $P_{\text{HPK}} = 99 \%$. La limite d'erreur est donc considérée comme égale à 1 %.

3/ En supposant une distribution rectangulaire, déterminée l'incertitude de type B $u_B(P_{\text{HPK}})$ associée à la pureté. (1 point)

$$u_B(P_{\text{HPK}}) = \frac{1/100}{\sqrt{3}} = 0,00577 \dots$$

3^{ème} partie : Évaluation de l'incertitude de type B et C associée à la masse molaire de la solution étalon

4/ Calculer l'incertitude de type B associée à chaque masse atomique. Pour cela remplir le tableau fourni en annexe 1 (à rendre avec la copie) (1,5 points)

Elément atomique	Données IUPAC	M (g.mol ⁻¹)	Limite d'erreur ± a (g.mol ⁻¹)	Incetitude type (g.mol ⁻¹)
K	39,098 3(1)	39,098 3		0,000 1
C	[12,0096 ; 12,0116]	12,010 6	± 0,001 0	$\frac{0,001 0}{\sqrt{3}}$ = 0,000 58

H	[1,00784 ; 1,00811]	1,007 975	$\pm 0,000 135$	$\frac{0,000 135}{\sqrt{3}}$ $= 0,000 078$
O	[15,99903 ; 15,99977]	15,999 40	$\pm 0,000 37$	$\frac{0,000 37}{\sqrt{3}}$ $= 0,000 21$

5/ Bilan intermédiaire : **calculer l'incertitude type composée associée à la masse molaire.**

a - **Exprimer la masse molaire de l'étalon $M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}$ en fonction des masses molaires de chaque élément atomique, M_K , M_C , M_H et M_O . (1 point)**

$$M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4} = M_K + 8M_C + 5M_H + 4M_O$$

b - **En appliquant la loi de propagation, pour une somme, montrer que $u_c(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4})$ à pour valeur 0,0047 g.mol⁻¹. (1 point)**

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

$$u_c(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}) = \sqrt{(a \cdot u_B(M_K))^2 + (b \cdot u_B(M_C))^2 + (c \cdot u_B(M_H))^2 + (d \cdot u_B(M_O))^2}$$

Où les facteurs a, b, c et d sont des facteurs multiplicatifs appliqués sur la masse molaire des éléments atomiques.

$$\begin{aligned} & u_c(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}) \\ &= \sqrt{0,0001^2 + (8 \times 0,00058)^2 + (5 \times 0,000078)^2 + (4 \times 0,00021)^2} \\ &= 0,0047... \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

4^{ème} partie : Évaluation de l'incertitude de type B et C associée au volume équivalent de la solution Z

La burette de 25 mL (graduée tous les 0,05 mL) contient la solution de soude à étalonner. C'est une burette dont la tolérance est de $\pm 0,030$ mL.

6/ On s'intéresse à évaluer l'incertitude sur le volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

a - La burette utilisée est neuve, on utilise une loi triangulaire. **Indiquer dans quel cas, on utilise ce type de loi. (1 point)**

L'expérience montre que la valeur moyenne possède une très forte probabilité devant les autres.

Les valeurs extrêmes sont très peu probables.

b - 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 triangulaire :

$$u_B(\text{burette}) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad \text{et} \quad u_B(\text{lecture}) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

$$u_B(\text{burette}) = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0,030}{\sqrt{6}} = 0,012 \dots \text{ mL}$$

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

c - Bilan intermédiaire : en déduire l'incertitude composée sur le volume équivalent $u_C(V_{\text{éq}})$. (1 point)

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

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

$$u_C(V_{\text{éq}}) = \sqrt{(0,012 \dots)^2 + 2 \times (0,0144 \dots)^2} = 0,0238 \dots \text{ mL}$$

7/ Incertitude-type composée associée à la concentration en hydroxyde de sodium.

a - En déduire l'incertitude type composée associée à la concentration. (1,5 points)

On rappelle que dans ce cas :

$$u_C(C_{\text{OH}}) = C_{\text{OH}} \cdot \sqrt{\left(\frac{u_C(m_{\text{HPK}})}{m_{\text{HPK}}}\right)^2 + \left(\frac{u_C(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4})}{M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}}\right)^2 + \left(\frac{u_B(P_{\text{HPK}})}{P_{\text{HPK}}}\right)^2 + \left(\frac{u_C(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2}$$

On donne $C_{\text{OH}} = 10,52 \text{ mol.L}^{-1}$, $m_{\text{HPK}} = 0,2547 \text{ g}$ et $V_{\text{éq}} = 10,45 \text{ mL}$

Remarque : Décomposé le calcul numérique en donnant un résultat intermédiaire sous la racine carrée dans lequel, vous donnerez aux 4 termes sous la racine carrée une valeur numérique.

$$u_C(C_{\text{OH}}) = 10,52 \times \sqrt{\left(\frac{0,1683 \dots}{254,7}\right)^2 + \left(\frac{0,0047 \dots}{204,18}\right)^2 + \left(\frac{0,00577 \dots}{0,99}\right)^2 + \left(\frac{0,0238 \dots}{10,45}\right)^2}$$

$$u_C(C_{\text{OH}}) = 10,52 \times \sqrt{4,36 \dots 10^{-7} + 5,33 \dots 10^{-10} + 3,40 \dots 10^{-5} + 5,18 \dots 10^{-6}}$$

$$= 0,066 \dots \text{ mmol/L}$$

b – « Poids » des différentes contributions à l'incertitude type composée. **Comparer les valeurs numériques des 4 termes sous la racine carrée** $\left(\frac{u_C(m_{\text{HPK}})}{m_{\text{HPK}}}\right)^2$, $\left(\frac{u_C(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4})}{M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}}\right)^2$, $\left(\frac{u_B(P_{\text{HPK}})}{P_{\text{HPK}}}\right)^2$ et $\left(\frac{u_C(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2$, **et conclure. (2 points)**

$$\left(\frac{u_C(M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4})}{M_{\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4}}\right)^2 \ll \left(\frac{u_C(m_{\text{HPK}})}{m_{\text{HPK}}}\right)^2 \ll \left(\frac{u_C(V_{\text{éq}})}{V_{\text{éq}}}\right)^2 < \left(\frac{u_B(P_{\text{HPK}})}{P_{\text{HPK}}}\right)^2$$

On peut donc conclure que l'incertitude sur la masse pesée, ainsi que sur la masse molaire de l'étalon sont totalement négligeables dans la détermination de l'incertitude-type composée associée à la concentration molaire en hydroxyde de sodium.

5^{ème} partie : Évaluation de l'incertitude de type A sur la concentration :

Le mesurage de la concentration en NaOH a été effectué 10 fois en conditions de répétabilité. Les valeurs mesurées obtenues sont indiquées dans le tableau suivant :

Essai n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_{OH} (mmol/L)	10,53	10,49	11,00	10,04	10,14	10,29	10,70	10,87	10,44	10,68

8/ Indiquer en une phrase comment est évaluée une incertitude de type A ? (1 point)

Elle est évaluée à partir de l'étude statistique d'une série de valeurs mesurées sous des conditions de répétabilité.

9/ Donner la moyenne $\overline{C_{\text{OH}}}$ et l'écart-type expérimental s. (1 point)

$$\overline{[\text{HO}^-]} = \frac{\sum_{i=1}^{10} C_i}{10} = 10,518 \text{ mmol/L}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \overline{C})^2}{10-1}} = 0,3065... \text{ mmol/L}$$

10/ En déduire l'incertitude de type A, $u_A(\overline{C_{\text{OH}}})$. (1 point)

$$u_A = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,3065...}{\sqrt{10}} = 0,09695... \text{ mmol/L}$$

6^{ème} partie : Évaluation de l'incertitude-type combinée de la concentration en hydroxyde de sodium, ainsi que son incertitude élargie :

11/ Calculer l'incertitude-type combinée. **(1 point)**

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

$$u_C(C_{OH}) = \sqrt{(u_A(C_{OH}))^2 + (u_C(C_{OH}))^2}$$

$$u_C(C_{OH}) = \sqrt{(0,09695 \dots)^2 + (0,066 \dots)^2} = 0,117 \dots \text{ mmol/L}$$

12/ Étant donné que l'on a réalisé 10 mesures, on va utiliser la loi de Student, pour déterminer l'incertitude élargie.

a – En utilisant la table fournie en annexe 2, déterminer le coefficient t de Student pour un intervalle de confiance à hauteur de 95 %. **(0,5 point)**

Le degré de liberté se détermine par $\nu = n - 1 = 9$, on lit donc dans la table $t = 2,262$

b – Calculez l'incertitude élargie U. **(0,5 point)**

$$U = t \times u_C(C_{OH}) = 2,262 \times 0,117 \dots = 0,26529 \dots \text{ mmol/L}$$

c – Exprimer le résultat de mesure de la concentration en hydroxyde de sodium. **(1 point)**

$$C_{OH} = (10,52 \pm 0,27) \text{ mmol/L} \quad \text{pour } t = 2,262$$

Exercice : Quelques questions sur les acides et les bases (sur 13 points)

1/ Définition du pH et ordre de grandeur.

a – Donner la définition du pH en milieu aqueux et diluée. **(0,5 point)**

$$\text{pH} = -\log h$$

b – Voici un certain nombre de solutions courantes : **(3,5 point)**

① eau de mer ; ② eau distillée ; ③ sang humain ; ④ jus de citron ; ⑤ vin ; ⑥ urine et ⑦ suc gastrique (estomac).

Attribuer à chacun le bon pH : 2 ; 2,2 ; 3,5 ; 6 ; 6,5 ; 7,3 ; 8.

- Le suc gastrique (substance secrétée par l'estomac) contient de l'acide chlorhydrique et joue un rôle important dans la digestion, $\text{pH} = 2$;

- Le jus de citron est lui aussi très acide ; il contient de l'acide citrique, $\text{pH} = 2,2$;
- Le vin : $\text{pH} = 3,5$ (variable selon le type et l'âge du vin), il est obtenu par fermentation du jus de raisin. Il est riche en alcool et contient un peu d'acide acétique ;
- L'urine à $\text{pH} = 6$ est composée essentiellement d'eau, de sels minéraux et de matières organiques conduisant à un léger caractère acide ;
- L'eau distillée est très légèrement acide ($\text{pH} = 6,5$). La distillation a permis de récupérer l'eau vapeur débarrassée de la plupart des sels minéraux peu volatils mais contenant toujours le CO_2 (acide) qui s'y était dissous (en provenance de l'air) ;
- Le sang humain est à pH tamponné de 7,3 à 7,4 à 37°C ;
- L'eau de mer : $\text{pH} = 8$. Elle est riche en sels minéraux et substances organiques en suspension.

2/ Cas du solvant ammoniac liquide.

La réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac liquide NH_3 , s'écrit



a – Quels sont les couples mis en jeu ? (2 points)

Couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$

b – Comment qualifie-t-on NH_3 et pourquoi ? (1 point)

NH_3 est un amphotère acido-basique car il se comporte comme un acide et comme une base.

3/ Étude de l'éthanol.

Pour l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, on mesure $\text{pK}_a = 15,9$

a – Quelle est la base conjuguée ? Calculer son pK_b . (1 point)

On donne $\text{pK}_e = 14$.

On peut écrire l'équation formelle : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$

L'ion éthanolate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ est donc la base conjuguée de l'acide éthanol.

Etant donné que $\text{pK}_e = \text{pK}_a + \text{pK}_b$ alors $\text{pK}_b = \text{pK}_e - \text{pK}_a = 14 - 15,9 = -1,9$

b – Etant donné la valeur du pK_b , comment qualifie-t-on l'ion éthanolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$? (1 point)

Comme $\text{pK}_b < 0$, il s'agit d'une base forte dans l'eau.

4/ K_a successifs d'un polyacide.

L'EDTA (EthylèneDiamineTétraAcétique acide) noté H_4Y a pour pK_a successifs :
 $pK_{a1} = 2,0$; $pK_{a2} = 2,7$; $pK_{a3} = 6,2$ et $pK_{a4} = 10,3$;

a – Tracer le diagramme de prédominance de l'EDTA, en plaçant correctement les différentes espèces H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} et Y^{4-} sur le diagramme. (2 points)



b – En déduire sous quelle(s) espèce(s) majoritaire(s) existe l'EDTA en solution pour un $pH = 4,5$? Même question pour un $pH = 10,3$? (2 points)

Pour $pH = 4,5$ ($pH > pK_{a2} + 1$ et $pH < pK_{a3} - 1$), l'espèce H_2Y^{2-} est majoritaire.

Pour $pH = 10,3$ nous avons $[HY^{3-}] = [Y^{4-}]$, les autres espèces étant négligeables.

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 1

Incertitude de type B associée à chaque masse atomique

À partir des données de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les incertitudes sont directement données dans le cas de l'élément potassium K, où à calculer à partir de la limite d'erreur en considérant une distribution rectangulaire :

Elément atomique	Données IUPAC	M (g.mol ⁻¹)	Limite d'erreur ± a (g.mol ⁻¹)	Incertitude type (g.mol ⁻¹)
K	39,098 3(1)	39,098 3		0,000 1
C	[12,0096 ; 12,0116]	12,010 6	± 0,001 0	
H	[1,00784 ; 1,00811]	1,007 975	± 0,000 135	
O	[15,99903 ; 15,99977]	15,999 40	± 0,000 37	

Annexe 2

Table de Student

Student t Table						
Degrees of Freedom	Confidence Interval					
	80% $t_{,90}$	90% $t_{,95}$	95% $t_{,975}$	98% $t_{,99}$	99% $t_{,995}$	99.73% $t_{,9985}$
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	235.800
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	19.207
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	9.219
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	6.620
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.507
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.904
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.530
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.277
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.094
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.975
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.850
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.764
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.694
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.636
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.586
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.544
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.507
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.475
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.447
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.422
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.330
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.270
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.199
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.310

On rappelle que le degré de liberté se détermine par $v = n - 1$

