



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Problématique : La concentration admissible d'acide phosphorique est de 0,6g/L. Vérifier que le coca cola respecte cette limitation.

Pour répondre à cette problématique vous avez à disposition plusieurs documents.

Document 1 : quelques renseignements sur le coca cola

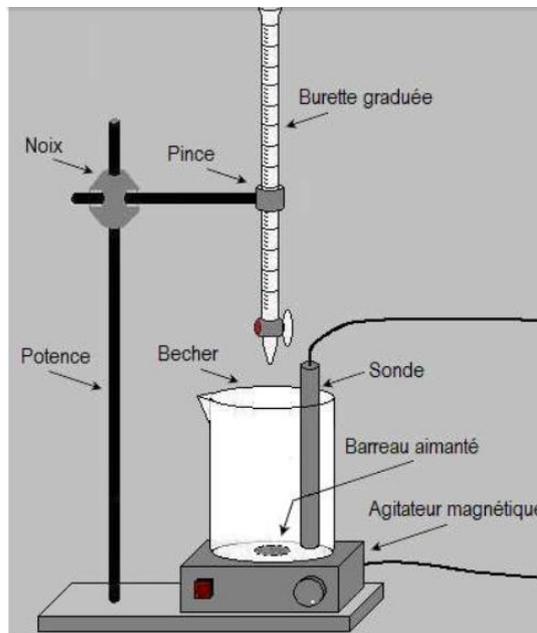
Le coca-cola est une boisson gazeuse contenant plusieurs acides :

- L'acide phosphorique ($pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,15$, $pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,20$, $pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,42$)
- L'acide carbonique $pK_a((H_2O, CO_2), HCO_3^-) = 6,37$ et $pK_a(HCO_3^-, CO_3^{2-}) = 10,32$
- Des acides carboxyliques naturels en quantité minoritaires par rapport aux deux acidités précédentes et dont les pK_a sont voisins de 6.

Donnée supplémentaire : masse molaire du phosphore $M_{H_3PO_4} = (98,00 \pm 0,01)g \cdot mol^{-1}$

Document 2 : Protocole pour réaliser un dosage

- Fixer la burette sur son support : s'assurer de sa stabilité.
- Placer le verre à pied sous la burette.
- Rincer la burette avec de l'eau distillée.
- Rincer deux fois la burette avec la solution de soude. Bien régler le ménisque sur le zéro de la burette (et vérifier l'absence de bulle).
- Rincer le bécher avec de l'eau distillée
- Introduire le réactif dans le bécher à l'aide d'une pipette graduée munie d'une propipette (compléter éventuellement avec de l'eau distillée)
- Rincer l' (les) électrode(s) à l'eau déminéralisée.
- La (les) fixer sur le support à électrodes.
- Régler le pH-mètre en utilisant deux solutions tampon.
- Rincer l' (les) électrode(s).
- Pour le dosage, il est souvent plus sérieux d'effectuer un premier dosage rapide pour apprécier le volume pour lequel s'effectue le saut de pH. Il est même possible d'utiliser l'outil de simulation dozzaqueux pour apprécier l'allure des variations de pH.
- Pour le dosage « précis », il faudra prendre des précautions pour effectuer un nombre suffisant de points de mesure au niveau du saut de pH (pas inférieur à 0,5mL).





CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Mesures et incertitudes (type B)

Type d'erreur	Incertitude associée
Lecture d'une grandeur X sur une règle graduée	$\Delta X = \frac{d}{\sqrt{12}}$
Détermination d'une grandeur X par double lecture sur une règle graduée (cas d'une longueur L obtenue par différence de deux longueurs $L_1 - L_2$)	$\Delta X = \frac{d}{\sqrt{6}}$
Grandeur X obtenue à l'aide d'un instrument dont la tolérance est donnée par le constructeur (cas d'un teslamètre, d'une pipette jaugée, d'une fiole jaugée, ...)	$\Delta X = \frac{t}{\sqrt{3}}$
Mesure d'un volume V en utilisant une burette graduée	$\Delta V = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{d}{\sqrt{6}}\right)^2}$

- d désigne la plus petite graduation de l'instrument de mesure
- t désigne la tolérance de l'instrument de mesure

Formules de propagation des incertitudes

$$c = a + b \text{ ou } c = a - b$$

$$\Delta c = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2}$$

$$c = ab \text{ ou } c = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2}$$

$$c = ka \text{ (} k \text{ constante)}$$

$$\Delta c = k\Delta a$$

Incertitude sur les pipettes graduées

Capacité (mL)	1	2	5	10	20	25
Classe A	0,010	0,010	0,020	0,040	0,060	0,060
Classe B	0,015	0,015	0,030	0,060	0,060	0,090



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

I- Partie 1 : simulation

- 1) En supposant que la concentration d'acide phosphorique dans le coca soit égale à la valeur seuil, estimer le volume V_0 de coca à doser avec une solution de soude centimolaire.
- 2) Effectuer une simulation avec le logiciel dozzaqueux afin d'apprécier la courbe théorique de dosage de l'acide phosphorique.

☞ Faire un premier bilan avec l'examineur à ce stade

II- Partie 2 : Expérimentation

- 3) Réaliser le dosage de la solution de coca décarbonylée et reporter vos mesures sur Regressi. La solution de soude est de concentration : $C_{HO^-} = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

III- Partie 3 : Analyse

- 4) Commenter et interpréter votre courbe de dosage
- 5) En déduire la concentration massique de l'acide phosphorique dans le coca. Commenter.

☞ Faire un deuxième bilan avec l'examineur à ce stade



CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

Corrigé

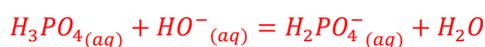
I- Partie 1 : simulation

- 1) Calculons de la concentration molaire $[H_3PO_4]$ à partir de la concentration massique autorisée en acide phosphorique :

$$[H_3PO_4] = \frac{[H_3PO_4]_m}{M_{H_3PO_4}} = \frac{0,6}{3 + 31 + 3 \times 16} \approx 6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Si l'on souhaite utiliser le volume d'une burette (soit 20mL de soude) pour le dosage des deux acidités, il faut typiquement, une première acidité dosé à 5mL.

La première réaction de dosage est :



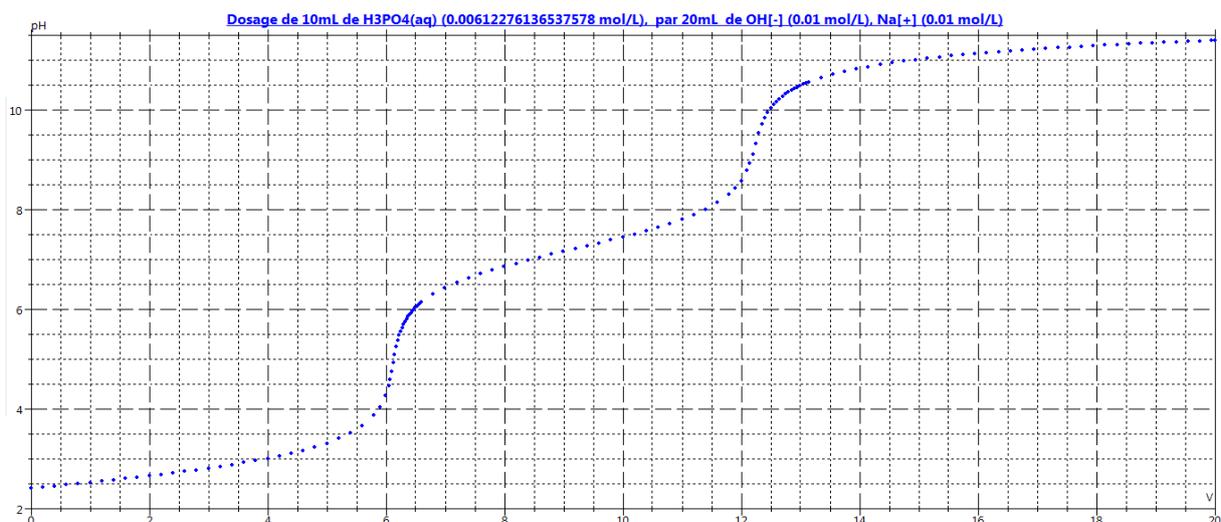
Donc le volume de coca à prendre apriori est :

$$[H_3PO_4]V_0 = [HO^-]V_{eq}$$

Soit :

$$V_0 = \frac{[HO^-]V_{eq}}{[H_3PO_4]} \approx \frac{0,01 \times 5}{6 \times 10^{-3}} \approx 10 \text{ mL}$$

- 2) Avec le logiciel dozzaqueux, on obtient la courbe suivante :



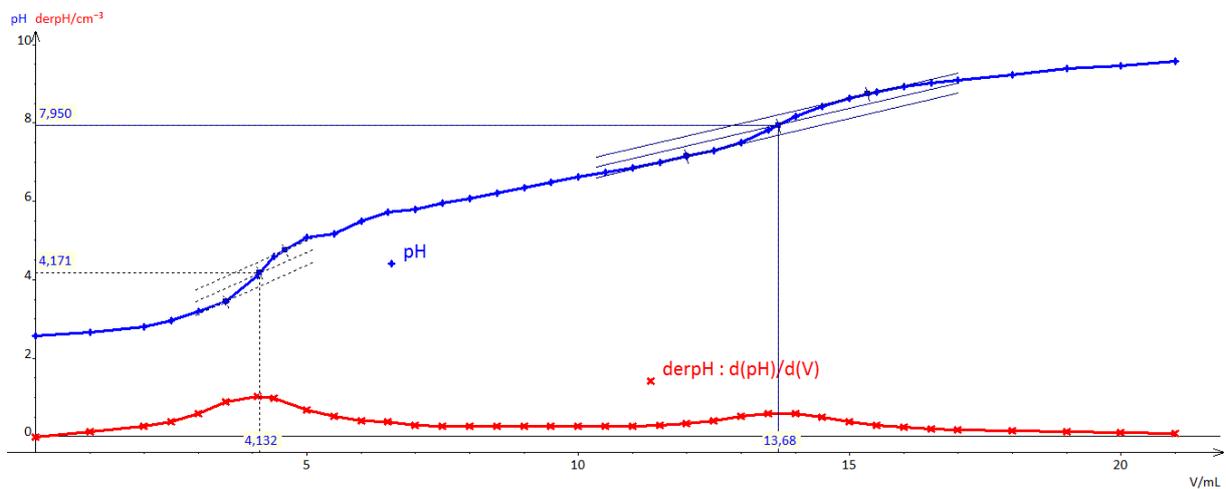


CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

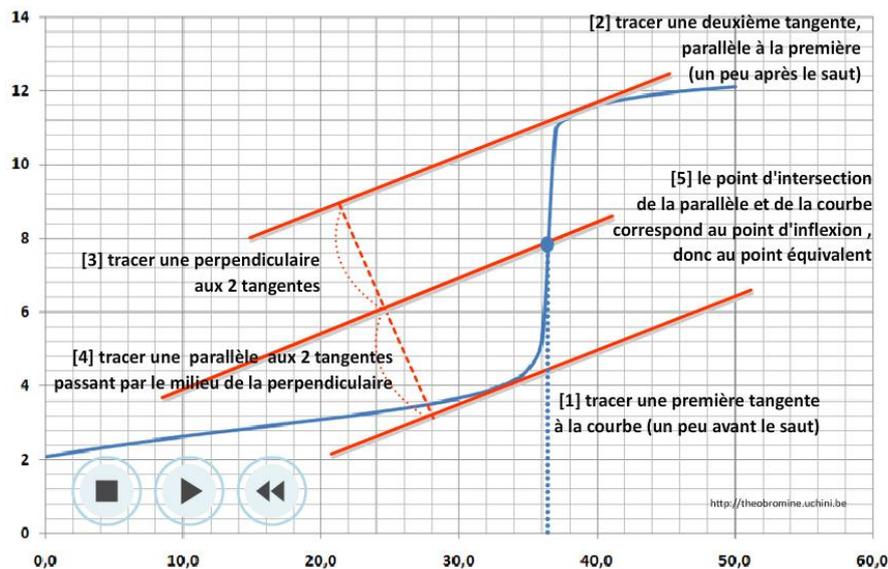
II- Partie 2 : Expérimentation

On prélève alors 10mL de coca-cola que l'on pourra compléter avec de l'eau distillé afin que l'électrode du pH-mètre puisse être entièrement immergée.

3) En reportant directement les points sur Regressi (et en utilisant la méthode des tangente ainsi que la représentation de $\frac{dpH}{dV}$) on trouve :



Voici des petites remarques concernant le repérage de l'équivalence avec la méthode des tangentes :





CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

IV- Partie 3 : Analyse

- 4) On peut apprécier un volume à la deuxième équivalence qui est supérieure au double du volume de la première équivalence. La décarbonylation incomplète et la présence d'autres acides carboxyliques expliquent cette différence.
- 5) La première équivalence permet de connaître la concentration molaire en acide phosphorique :

$$[H_3PO_4] = \frac{[HO^-]V_{eq}}{V_0}$$

Et la concentration massique :

$$[H_3PO_4]_m = \frac{[HO^-]V_{eq}}{V_0} M_{H_3PO_4} \approx 0,40 g \cdot L^{-1}$$

On peut évaluer l'incertitude de ce dosage :

$$\frac{u_{[H_3PO_4]_m}}{[H_3PO_4]_m} = \sqrt{\left(\frac{u_{[HO^-]}}{[HO^-]}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{H_3PO_4}}}{M_{H_3PO_4}}\right)^2}$$

- $\left(\frac{u_{M_{H_3PO_4}}}{M_{H_3PO_4}}\right) \approx \frac{0,01}{98} \approx 0,01\%$
- $u_{V_{eq}}$ n'est pas estimé sur la burette mais plutôt logiciement et l'incertitude est plutôt lié à une incertitude d'encadrement soit $u_{V_{eq}} = \frac{0,2}{\sqrt{12}}$ donc $\left(\frac{u_{V_{eq}}}{V_{eq}}\right) \approx 2\%$
- Le volume de coca prélevé est associé à une incertitude constructeur de la pipette : $u_{V_0} = \frac{0,06}{\sqrt{3}}$
 $\left(\frac{u_{V_0}}{V_0}\right) = \frac{0,06}{10} = 0,3\%$,
- La préparation de la soude (à partir d'une soude molaire) conduit « classiquement » à $\left(\frac{u_{[HO^-]}}{[HO^-]}\right) = 1\%$

Donc une incertitude élargie de (pour 95% de niveau de confiance) : $\Delta[H_3PO_4]_m = 0,02 g/L$

Donc (en début de semaine....) :

$$[H_3PO_4]_m = (0,40 \pm 0,02) g/L$$

La limitation est bien respectée.