

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

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

Exercice 1 : Dosage de l'acide lactique dans le sang (6 points)

L'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ est présent dans le sang à une concentration de l'ordre de 100 mg/L chez un individu sain au repos. Cette concentration augmente en cas d'effort musculaire intense. Par exemple chez un athlète qui vient de courir un 800 m, la concentration peut dépasser les 2 g/L. Certains athlètes font des analyses sanguines toutes les 2 à 3 semaines. Si à performance égale, la concentration en acide lactique dans le sang diminue, alors l'athlète pourra courir plus vite sans produire plus d'acide lactique.

Il y a deux mois, un athlète a mesuré la concentration en acide lactique de son sang après un 800 m. Elle était de 1,90 g/L. Aujourd'hui il veut se refaire tester dans les mêmes conditions. On lui prélève $V = 1,00 \text{ mL}$ de sang et on en extrait la totalité de l'acide lactique. Cet acide est introduit dans une fiole jaugée de 50,0 mL contenant un peu d'eau distillée. On agite jusqu'à dissolution complète. On complète la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution obtenue.

On réalise le dosage du volume $V_p = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution aqueuse de soude de concentration molaire $C_B = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de solution de soude $V_E = 20,0 \text{ mL}$.

On donne :

La constante d'équilibre de la réaction entre les ions hydroxydes et l'acide lactique :

$$K = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ à } 25^\circ\text{C} ;$$

Le produit ionique de l'eau :

$$K_e = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

1/ Ecrire l'équation de la réaction de dosage. (C2 – Réaliser)

2/ Peut-on considérer que la transformation chimique réalisée lors du dosage est totale ? Justifier. (C3 – Interpréter et valider)

3/ Etablir l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide lactique/ion lactate en fonction de la constante d'équilibre K, puis calculer sa valeur à 25°C . (C2 – Réaliser)

4/ Calculer la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acide lactique/ion lactate. (C2 – Réaliser)

5/ À l'équivalence, établir l'expression de la concentration molaire en acide lactique C_A de la solution S en fonction des données utiles du texte. (C2 – Réaliser)

6/ Etablir l'expression de la concentration massique C_m en acide lactique dans le sang puis la calculer. **(C2 – Réaliser)**

On donne les masses molaires suivantes (en g.mol^{-1}) :

$M(\text{H}) = 1,00$; $M(\text{C}) = 12,0$ et $M(\text{O}) = 16,0$.

7/ L'entraînement subi par l'athlète depuis deux mois lui a-t-il permis d'augmenter son potentiel ? Justifier. **(C3 – Interpréter et valider)**

Exercice 2 : Approche "MSP" avec carte de contrôle pour le dosage du sodium plasmatique (9 points)

On s'intéresse à la concentration en ion sodium dans le plasma sanguin $C_{(\text{Na}^+ ; \text{plasma})}$ que l'on détermine par méthode potentiométrique.

On établit la carte de contrôle des observations individuelles dans le laboratoire d'analyse en utilisant un sérum étalon de contrôle dont la valeur conventionnelle de la concentration et l'incertitude associée sont les suivantes :

$$C_{\text{ref}} = (146,6 \pm 1,6) \text{ mmol.L}^{-1} \quad (k = 2)$$

1/ Que veut dire l'acronyme MSP ? **(C1 – Rechercher et analyser)**

2/ Pourquoi précise-t-on dans la concentration référence que $k = 2$? À quelle grandeur correspond k ? **(C1 – Rechercher et analyser)**

Les données relevées pour l'étalon de contrôle sur une période d'un mois sont indiquées ci-dessous dans le tableau :

jour	$C_{(\text{Na}^+ ; \text{plasma})}$ (mmol.L ⁻¹)	jour	$C_{(\text{Na}^+ ; \text{plasma})}$ (mmol.L ⁻¹)	jour	$C_{(\text{Na}^+ ; \text{plasma})}$ (mmol.L ⁻¹)
2	146	12	144,7	22	144
4	144,8	14	146	24	146,2
6	143,9	16	148	26	143,3
8	147	18	142,5	28	144,2
10	148,8	20	141,4	30	142,2

3/ Calculer la moyenne des valeurs de $C_{(\text{Na}^+ ; \text{plasma})}$, et l'écart-type estimé. Vous donnerez les résultats avec quatre chiffres significatifs. **(C2 – Réaliser)**

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

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

4/ Comment nomme-t-on les limites à $\pm 2s$, et les limites à $\pm 3s$? Les calculer.

(C1 – Rechercher et analyser & C2 – Réaliser)

5/ Établir la carte de contrôle des observations individuelles, c'est-à-dire le graphe suivant : $C_{(Na^+ ; plasma)} = f(\text{jour})$, sur papier millimétré. Vous ajouterez sur le graphe, la ligne centrale ainsi que les limites de surveillance supérieure et inférieure, les limites d'action supérieure et inférieure. **(C2 – Réaliser)**

6/ Déterminer si le processus de mesure est toujours sous contrôle statistique. Utiliser les règles de Westgard (cf tableau en annexe 1). **(C3 – Interpréter et valider)**

7/ Suite à l'établissement de la carte de contrôle précédente, on s'intéresse à un éventuel défaut de justesse du laboratoire ?

- a - Déterminer l'incertitude-type sur C_{ref} que l'on notera $u(C_{ref})$.

(C2 – Réaliser)

- b - Calculer le biais du laboratoire $\Delta = |C_{(Na^+ ; plasma)} - C_{ref}|$ et comparer-le à une limite L donnée par $3u(C_{ref})$ et conclure. **(C2 – Réaliser & C3 – Interpréter et valider)**

Exercice 3 : Aspect expérimental d'un dosage acide-base (12 points)

Un lait frais ne contient pas d'acide lactique. En vieillissant, le lactose présent dans le lait se transforme en acide lactique, noté par la suite HA.

On dose l'acide lactique, considéré comme le seul acide présent dans le lait étudié, par une solution de soude de concentration $C_b = (5,00 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève un volume $V_a = 48,0 \text{ mL}$ (précis à 5 % près) de lait que l'on place dans un bécher et on suit l'évolution du pH en fonction de volume V_b de soude versé.

1/ Dans quel récipient place-t-on les 48,0 mL de la solution pour la titrer ? Donner son nom et le schématiser. **(C1 – Rechercher et analyser)**

2/ Avec quel instrument ajoute-t-on la solution de soude ? Donner son nom et le schématiser. **(C1 – Rechercher et analyser)**

3/ Quelle(s) électrode(s) est ou sont nécessaire(s) à la mesure du pH d'une solution aqueuse ? **(C1 – Rechercher et analyser)**

4/ Faire un schéma du dispositif expérimental. **(C2 – Réaliser)**

5/ Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange. Quelles caractéristiques doit présenter cette réaction pour être adaptée à un dosage ? **(C2 – Réaliser)**

On obtient les valeurs données dans le tableau suivant :

$V_b(\text{mL})$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10	11	11,5	12	12,5	13	14	16
pH	2,9	3,2	3,6	3,9	4,2	4,6	4,9	6,3	8,0	10,7	11,0	11,3	11,5

6/ Retrouver la valeur du pH initial. Pour cela :

- a - Écrire la réaction de l'acide HA avec l'eau : **(C2 – Réaliser)**

- b - On donne $pK_a(\text{HA}(\text{aq})/\text{A}^-(\text{aq})) = 3,9$. Sachant que la concentration en acide HA est $C_a = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$, vérifier que la valeur du pH initial est bien de 2,9.
(C2 – Réaliser & C3 – Interpréter et valider)

7/ En utilisant un diagramme de prédominance, déterminer quelle est, entre HA et A^- l'espèce chimique prédominante au début du dosage. **(C2 – Réaliser)**

8/ D'après le tableau de valeur pour quelle valeur de pH, HA et A^- sont-elles présentes en quantités égales ? Justifiez votre réponse en utilisant la relation entre pH et pK_a .
(C3 – Interpréter et valider)

Le tracé du graphe représentant l'évolution du pH en fonction du volume de soude versé montre que l'équivalence acide base est atteinte pour un volume de soude versé :
 $V_b = 12,0 \text{ mL}$.

9/ En déduire la quantité de matière d'acide lactique $n(\text{HA})$ présente dans le volume V_a de lait. **(C2 – Réaliser)**

10/ Le volume V_b a été mesurée avec une burette de classe A de 25 mL dont la tolérance est de $\pm 0,030 \text{ mL}$. Déterminer l'incertitude de type B sur le volume V_b .
(C2 – Réaliser)

On rappelle que dans ce cas, on utilise une loi rectangulaire et donc : $u_B(V_b) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Il est possible de réaliser ce dosage en utilisant un indicateur coloré.

11/ Parmi les indicateurs suivants, lequel est le plus adapté (les valeurs indiquées entre parenthèses délimitent les pH de la zone de virage). Justifier votre réponse.
(C1 – Rechercher et analyser)

a. Hélianthine (3,1-4,4) ; b. Rouge de méthyl (4,2-6,2) ; c. Rouge de phénol (6,8-8,4).

On considère qu'un lait frais a une concentration en acide lactique inférieure à $1,8 \text{ g.L}^{-1}$.

12/ Déterminer la concentration molaire en acide lactique C_a ainsi que son incertitude composée $u_C(C_a)$. Exprimer le résultat de mesure correctement.

(C2 – Réaliser)

On rappelle que :

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

13/ En déduire la masse d'acide lactique présente dans un litre de ce lait ainsi que son incertitude combinée, puis élargie en prenant $k = 2$? Conclure ?

(C2 – Réaliser & C3 – Interpréter et valider)

Donnée : masse molaire de l'acide lactique : $M(\text{HA}) = 90,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Comparaison interlaboratoire pour le dosage du plomb dans une eau d'alimentation. (3 points)

Lors d'une comparaison INTER-laboratoires (essai d'aptitude), l'écart-type s_{aptitude} a été déterminé par une analyse robuste à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires ayant participé (45 laboratoires).

L'essai est « multi-méthodes ».

Pour un niveau de concentration de l'ordre de $20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, l'écart-type obtenu, toutes méthodes confondues, est : $s_{\text{aptitude}} = 2,4 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

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

(C1 – Rechercher et analyser)

2/ Qu'entend-on par essai « multi-méthodes » ? Quel est l'objectif ?

(C1 – Rechercher et analyser)

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

On s'intéresse ici au cas particulier d'un laboratoire X. L'exactitude a été testée dans le laboratoire X en utilisant un échantillon de référence (eau), dont la concentration en plomb (valeur assignée) a été déterminée en calculant la moyenne des résultats de tous les laboratoires : $\rho_{\text{aptitude}} = 18,38 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Le résultat obtenu par le laboratoire X est $\bar{\rho}_{\text{labo}} = 18,7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$.

Calculer le score z du laboratoire X et conclure. (cf tableau en annexe 2).

(C2 – Réaliser & C3 – Interpréter et valider)

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1 : 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 2 : 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