

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

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

Exercice 1 : Propriétés acido-basiques de la vitamine C (22 points)

La vitamine C, ou acide ascorbique, notée AH_2 , a pour formule topologique :

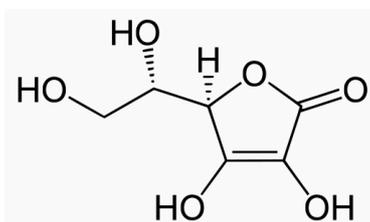


Figure 1 Formule topologique de l'acide ascorbique

Il s'agit d'un diacide, dont les couples sont AH_2/AH^- de $pK_{a1} = 4,2$ et AH^-/A^{2-} de $pK_{a2} = 11,6$.

On donne :

La masse molaire de l'acide ascorbique : $M(AH_2) = (176,1241 \pm 0,0072) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

La masse molaire de l'ascorbate de sodium : $M(AHNa) = (198,1059 \pm 0,0071) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

pH d'une solution S_0 de vitamine C

On introduit un comprimé de vitamine C contenant une masse précise $m_0 = 500 \text{ mg}$ d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 200 \text{ mL}$ (tolérance $0,12 \text{ mL}$).

On ajoute de l'eau distillée, on agite pour dissoudre le comprimé, on complète au trait de jauge et on agite à nouveau pour homogénéiser.

La solution obtenue est nommée S_0 .

- 1) **Calculer la concentration apportée C_0 , en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de la solution S_0 en acide ascorbique. (1 point)**

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m_0}{M(AH_2) \cdot V_0} = \frac{0,500}{176,1241 \times 0,2} = 0,01419 \dots \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- 2) **En déduire l'incertitude de type B sur V_0 et sur $M(\text{AH}_2)$. (1 point)**

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

$$u_B = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$u_B(V_0) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,12}{\sqrt{3}} = 0,069 \dots \text{ mL}$$

$$u_B(M) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,0072}{\sqrt{3}} = 0,0041 \dots \text{ g. mol}^{-1}$$

- 3) **En déduire l'incertitude composée sur la concentration C_0 que l'on notera $u_C(C_0)$. (1 point)**

On rappelle que dans ce cas :

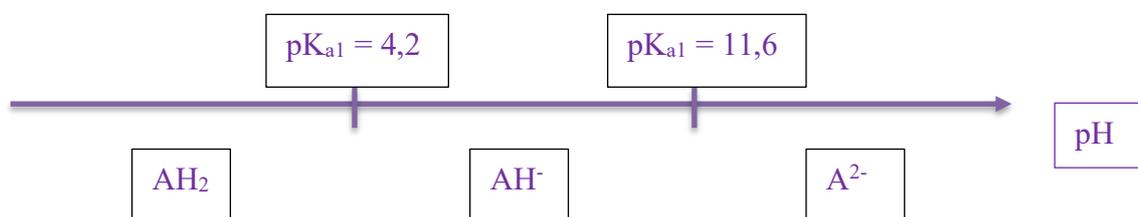
$$u_C(C_0) = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{u_B(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u_B(M)}{M}\right)^2}$$

$$u_C(C_0) = 0,01419 \times \sqrt{\left(\frac{0,069 \dots}{200}\right)^2 + \left(\frac{0,0041}{176,1241}\right)^2} = 0,0000050 \dots \text{ mol. L}^{-1}$$

- 4) **Rendre un résultat de mesure définitif en mmol.L^{-1} , en prenant $k = 2$. (1 point)**

$$C_0 = (0,014195 \pm 0,000010) \text{ mol.L}^{-1} = (14,195 \pm 0,010) \text{ mmol.L}^{-1}$$

- 5) **Tracer le diagramme de prédominance des formes acido-basiques de la vitamine C et expliquer pourquoi l'espèce A^{2-} est nécessairement négligeable dans la solution S_0 à l'équilibre. (2 points)**



La vitamine C étant un acide faible, **on peut être certain que S_0 aura à l'équilibre un pH inférieur ou égal à 7,0**. On voit sur le diagramme qu'on est donc forcément très loin du domaine de prédominance de A^{2-} (au moins 4,6 unités de pH) : cette espèce ne peut donc être que très minoritaire à l'équilibre.

- 6) Écrire l'équation chimique de la réaction prépondérante qui se produit lorsqu'on dissout le comprimé de vitamine C dans l'eau. (1 point)



- 7) Calculer le pH de la solution S_0 (faire un tableau d'avancement), en justifiant soigneusement l'approximation réalisée. (2 points)

	AH_2	+	H_2O	=	AH^-	+	H_3O^+
e.i	C_0		/		0		0
e.f	$C_0 - h$		/		h		h

Cette réaction étant a priori peu avancée, on peut faire l'hypothèse qu'elle ne modifiera la concentration d'acide ascorbique que de manière négligeable (hypothèse classique des acides faibles), soit :

$$K_{a1} = \frac{h^2}{C_0 - h} \approx \frac{h^2}{C_0} \Rightarrow h = \sqrt{K_{a1} \cdot C_0} =$$

$$\sqrt{10^{-4,2} \times 14,195 \cdot 10^{-3}} = 9,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Finalement, $\text{pH} = -\log h = -\log(9,46 \cdot 10^{-4}) = 3,02$

Hypothèse vérifiée car $h = 9,46 \cdot 10^{-4} \ll C_0 = 1,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 8) L'incertitude sur le pH peut être déterminée par la relation $\Delta\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta C_0}{C_0}$. En déduire que l'incertitude sur le pH est négligeable. (1 point)

$$\Delta\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta C_0}{C_0} = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,010}{14,195} = 0,00035$$

Le pH étant déterminé au mieux avec 2 chiffres après la virgule, on constate donc bien que l'incertitude sur le pH soit totalement négligeable.

Dosage de S_0

On souhaite vérifier que le comprimé contient bien $m_0 = 500 \text{ mg}$ d'acide ascorbique, autrement dit que la solution S_0 a bien la concentration C_0 calculée à la question 1).

- 9) Expliquer pourquoi une simple mesure de pH n'est pas satisfaisante pour effectuer cette vérification. (0,5 point)

Lorsqu'on déduit une concentration d'une mesure de pH, la précision n'est que de 2,3 % au mieux, ce qui est tout à fait insuffisant.

Un titrage a une précision de l'ordre de 1%, c'est donc la méthode à utiliser pour déterminer une concentration.

On prélève alors $V_0 = 100$ mL de la solution S_0 et on procède à son dosage, en utilisant la pH-métrie comme méthode de suivi.

Le réactif titrant est une solution S_1 d'hydroxyde de sodium, de concentration précisément connue

$$C_1 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

- 10) Écrire la réaction de dosage se produisant au début du dosage et calculer sa constante d'équilibre K_1^0 . Conclure. (2 points)

On donne $K_e = 10^{-14}$



$$K_1^0 = \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2] \cdot \omega} = \frac{[\text{AH}^-] \cdot h}{[\text{AH}_2] \cdot K_e} = \frac{K_{a1}}{K_e} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-14}} = 10^{9,8}$$

Cette valeur étant supérieure à 10^4 , on peut considérer la réaction comme totale ce qui est cohérent avec l'équation d'une réaction de titrage.

- 11) La courbe de dosage expérimentale $\text{pH} = f(V)$ est représentée ci-après. Exploiter cette courbe pour en déduire le volume équivalent V_e permettant de déterminer la concentration de la solution en acide ascorbique. (0,5 point)

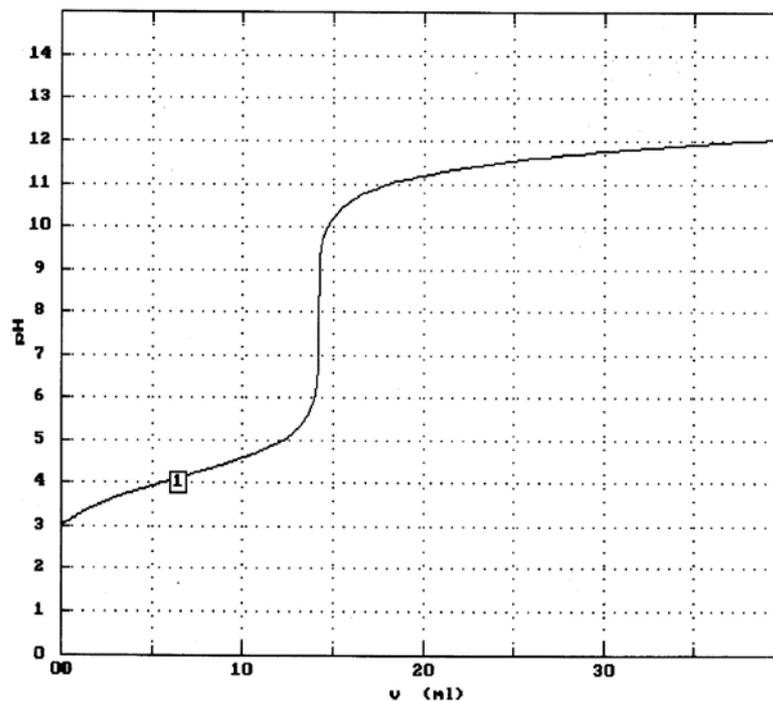


Figure 2 Courbe de dosage pH-métrique $\text{pH} = f(V)$

On peut estimer le volume équivalent $V_e = 14$ mL

- 12) **En déduire la concentration en acide ascorbique. (1 point)**

Par définition, l'équivalence est telle que la quantité de soude apportée (C_1V_e) est égale à la quantité d'acide ascorbique apportée dans le prélèvement (C_0V_0) car la stœchiométrie de la réaction de titrage est de 1:1 :

$$C_0 = \frac{C_1 \cdot V_e}{V_0} = \frac{0,100 \times 14}{100} = 0,0140 \text{ mol.L}^{-1}$$

- 13) Pour vérifier la compatibilité métrologique en répétabilité, on réitère le dosage et on obtient $C_0' = 0,0141 \text{ mol.L}^{-1}$.

a – **Indiquer si la compatibilité des deux valeurs obtenues est vérifiée** (cf annexe 1). On prendra $s_r = 0,00001 \text{ mol.L}^{-1}$. **(0,5 point)**

$$C_0' - C_0 = 0,0141 - 0,014 = 0,0001 > 2,8 \cdot s_r = 0,000028 \text{ mol.L}^{-1}$$

La compatibilité métrologique en répétabilité n'est donc pas vérifiée.

b – On réitère une troisième fois le dosage et on obtient $C_0'' = 0,0138 \text{ mol.L}^{-1}$. **Selon les résultats obtenus, rendre un résultat définitif de mesure en explicitant la démarche. (0,5 point)**

$$C_0' - C_0'' = 0,0141 - 0,0138 = 0,0003 > 3,3 \cdot s_r = 0,000033 \text{ mol.L}^{-1}$$

La compatibilité métrologique en répétabilité n'est donc pas vérifiée, on retiendra donc la valeur médiane :

$$C_0 = 0,0140 \text{ mol.L}^{-1}$$

- 14) **Quel indicateur, parmi ceux proposés ci-dessous, conviendrait le mieux si ce dosage pH-métrique était remplacé par un dosage colorimétrique.**

- Rouge de crésol (zone de virage 7,2 – 8,8)
- Hélianthine (zone de virage 3,2 – 4,4)
- Rouge de méthyle (zone de virage 4,2 – 6,2) **(1 point)**

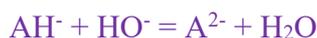
Un indicateur coloré convient pour un dosage acido-basique si sa zone de virage contient le pH du point équivalent.

Ici le pH à l'équivalence vaut $\text{pH}_e = 7,5$.

Le rouge de crésol dont la zone de virage, comprise entre 7,2 et 8,8, est donc l'indicateur coloré qui conviendrait le mieux.

- 15) **Quelle réaction de dosage peut-on écrire après l'équivalence ? Expliquer pourquoi aucun saut de pH n'est décelable pour cette réaction (penser à calculer sa constante d'équilibre K_2^0). (1,5 points)**

À l'équivalence précédente, la solution est équivalente à une solution de AH^- . On continue alors à ajouter de la soude. Il se produit le dosage de la seconde acidité selon la réaction :



Sa constante d'équilibre s'écrit :

$$K_2^0 = \frac{[A^{2-}]}{[AH^-] \cdot \omega} = \frac{[A^{2-}] \cdot h}{[AH^-] \cdot K_e} = \frac{K_{a2}}{K_e} = \frac{10^{-11,6}}{10^{-14}} = 10^{2,4}$$

Cette valeur étant largement inférieure à 10^4 , on peut considérer la réaction comme non quantitative à la deuxième équivalence, on ne passera donc pas brutalement d'une zone où la soude est quasi intégralement consommée à une zone où elle s'accumule.

Comprimé de vitamine C tamponnée

La vitamine C existe en comprimé, sous forme tamponnée, réalisé en mélangeant une masse m_1 d'acide ascorbique AH_2 et m_2 d'ascorbate de sodium $AHNa$.

Un comprimé de vitamine C tamponnée, de masse 500 mg en principe actif, est dissous dans $V_0 = 100$ mL d'eau distillée. La solution obtenue a un pH égal à 4,4.

- 16) **Rappeler la définition d'une solution tampon. (1 point)**

Une solution tampon est une solution pour laquelle son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d'ions H_3O^+ ou HO^- apportées par des acides ou des bases pouvant être forts ;
- par dilution modérée.

- 17) Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce comprimé. Pour cela :

a – **Exprimer les concentrations $[AH_2]$ et $[AH^-]$ en fonction de leur masse respective, du volume V_0 et de leur masse molaire respective. (1 point)**

$$[AH_2] = \frac{m_1}{M(AH_2) \cdot V_0} \quad \text{et} \quad [AH^-] = \frac{m_2}{M(AH^-) \cdot V_0}$$

b – **Donner la relation entre pH, pK_{a1} et les concentrations $[AH_2]$ et $[AH^-]$. En déduire une relation entre m_1 et m_2 . (1 point)**

Données : On sait que lorsqu'on dissout l'acide ascorbique AH_2 et sa base conjuguée l'ion ascorbate AH^- , le pH du couple est voisin de pK_{a1} : on considérera que $pH = pK_{a1} = 4,2$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} \text{ alors } [\text{AH}_2] = [\text{AH}^-] \text{ donc } \frac{m_1}{M(\text{AH}_2)} = \frac{m_2}{M(\text{AH}^-)}$$

$$m_1 = \frac{M(\text{AH}_2)}{M(\text{AH}^-)} \cdot m_2 = \frac{176,1241}{198,1059} \times m_2 \quad \Rightarrow \quad m_1 = 0,889 \cdot m_2 \quad (1)$$

c – Sachant qu'un comprimé de masse « 500 mg en principe actif » contient une quantité de vitamine C telle que si toutes les formes acido-basiques sont converties en AH_2 , la masse de AH_2 est alors de 500 mg. **Déterminer une deuxième relation entre m_1 et m_2 .** (Écrire une relation entre quantités de matière). **(0,5 point)**

Si la quantité de matière totale $n_1 + n_2$ étant convertie en AH_2 (principe actif), cela représenterait une masse $m = 500$ mg, ce qui s'exprime par :

$$\frac{m_1}{M(\text{AH}_2)} + \frac{m_2}{M(\text{AH}^-)} = \frac{m}{M(\text{AH}_2)} \quad \Rightarrow \quad m_1 = m - \frac{M(\text{AH}_2)}{M(\text{AH}^-)} \cdot m_2$$

d – **Déterminer alors la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce comprimé.** **(1 point)**

$$m_1 = m - \frac{M(\text{AH}_2)}{M(\text{AH}^-)} \cdot m_2 = 0,5 - 0,889 \cdot m_2 \quad (2)$$

On obtient alors $m_2 = 0,281$ g et $m_1 = 0,250$ g

Exercice 2 : Qualification d'une burette (8 points)

La burette utilisée pour réaliser les dosages précédents doit être qualifiée opérationnellement.

1/ Quel autre type de qualification a été réalisé sur la burette lors de son achat ?
(0,5 point).

Qualification d'installation.

2/ La burette utilisée est une burette de $(25,00 \pm 0,03)$ mL, graduée au 1/100^{ème}.

Le tableau 1 ci-dessous donne les valeurs d'erreur à ne pas dépasser pour l'étude de la justesse et de la fidélité de la burette :

	Volume (mL)	Justesse écart à la moyenne (mL)	Fidélité écart-type (mL)
Burette de 25 mL	2	$\pm 0,2$	$\leq 0,1$
	5	$\pm 0,2$	$\leq 0,1$
	10	$\pm 0,2$	$\leq 0,1$
	20	$\pm 0,2$	$\leq 0,1$

Tableau 1 : écarts à la moyenne et écart-types sur une burette de 25 mL

Comment s'appelle l'erreur qui quantifie la justesse, celle qui quantifie la fidélité ?
(0,5 point)

L'erreur systématique et l'erreur aléatoire.

3/ On effectue deux séries de 10 mesures de masse après des chutes de barettes de 5 mL d'une part, et de 20 mL d'autre part d'eau. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous :

V (mL)	mass e (g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
5	m ₁	4,85	5,00	4,93	5,10	5,11	4,99	5,19	5,20	4,97	4,98
20	m ₂	19,82	20,11	20,20	19,96	20,15	20,17	19,80	19,99	20,00	20,15

Tableau 2 : mesures de masse suite à des chutes de burette de 5 et 20 mL

- a - Calculer la moyenne \bar{m}_1 , l'écart-type s_1 et l'écart à la moyenne. (0,75 point)

$$\bar{m}_1 = 5,032 \text{ g et } s_1 = 0,1139 \text{ g et écart à la moyenne} = 5,032 - 5,000 = 0,032 \text{ g}$$

- b - Calculer la moyenne \bar{m}_2 , l'écart-type s_2 et l'écart à la moyenne. (0,75 point)

$$\bar{m}_2 = 20,035 \text{ g et } s_2 = 0,144472 \text{ g et écart à la moyenne} = 20,035 - 20,000 = 0,035 \text{ g}$$

4/ Comparer l'écart-type et l'écart à la moyenne aux valeurs du tableau 1 (la masse volumique de l'eau est prise à 1 g/mL). **Conclure. (1 point)**

Les valeurs d'écart à la moyenne sont bien inférieures aux valeurs du tableau, mais pas celles des écarts-types. On peut conclure que la burette n'est pas qualifiée.

5/ Rendu des résultats de mesure définitifs.

- a - **Calculer les incertitudes de type A pour chaque série de valeurs. (1 point)**

On rappelle que $u_A = \frac{s}{\sqrt{n}}$

$$u_{A1} = \frac{s_1}{\sqrt{n}} = \frac{0,1139}{\sqrt{10}} = 0,036 \dots \text{ g} \quad \text{et} \quad u_{A2} = \frac{s_2}{\sqrt{n}} = \frac{0,144472}{\sqrt{10}} = 0,046 \dots \text{ g}$$

- b - **Calculer les incertitudes de type B. (1 point)**

On rappelle que $u_B(\text{tolérance}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$ et $u_B(\text{lecture}) = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$

La burette utilisée étant la même pour les deux séries de mesure : $u_{B1}(\text{tolérance}) = u_{B2}(\text{tolérance})$ et $u_{B1}(\text{lecture}) = u_{B2}(\text{lecture})$

$$u_{B1}(\text{tolérance}) = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,0173 \dots \text{ mL} \quad \text{et} \quad u_{B1}(\text{lecture}) = \frac{0,01}{\sqrt{12}} = 0,00289 \dots \text{ mL}$$

- c - **Comparer les incertitudes de type A et B. Y-a-t-il un type d'incertitude prépondérante ? Calculer l'incertitude composée. (1 point)**

On rappelle de façon générale que $u_C = \sqrt{u_B^2(\text{tolérance}) + u_B^2(\text{lecture}) + u_A^2}$

On constate que les valeurs de u_A sont plus grandes que celle de u_B .

$$u_{C1} = \sqrt{0,0173^2 + 0,00289^2 + 0,036^2} = 0,0400 \dots \text{ g}, \quad \text{peu éloignée de } 0,036 \text{ g}$$

On obtient $u_{C2} = 0,0492 \dots \text{ g}$, peu éloignée de 0,046 g

- d - **Rendre les résultats de mesure définitif en utilisant la table de Student (cf annexe 2), et en écrivant correctement les résultats à 95 % de confiance ou en utilisant le facteur d'élargissement $k = 2$, selon la réponse apportée à la question précédente. (1,5 point)**

On rappelle que $u_C = \sqrt{u_B^2(\text{tolérance}) + u_B^2(\text{lecture}) + u_A^2}$

La table de Student ne s'utilise que lorsque ce sont les incertitudes de type A qui prédomine, ce qui est le cas ici.

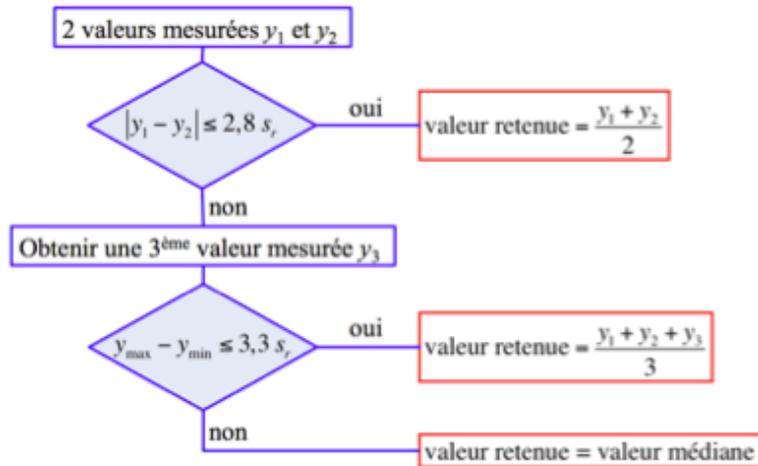
$$U_1 = t_{0,975}.u_{C1} = 2,262 \times 0,0400 \dots \text{ g} \quad \text{et} \quad U_2 = t_{0,975}.u_{C2} = 2,262 \times 0,0492 \dots \text{ g}$$

Finalement, $m_1 = (5,03 \pm 0,09) \text{ g}$ et $m_2 = (20,04 \pm 0,11) \text{ g}$

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 1

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 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 $\nu = n - 1$ (n étant le nombre de mesure à prendre en compte)