

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 :

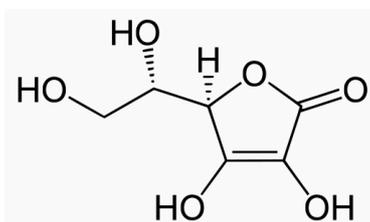


Figure 1 Formule topologique de l'acide ascorbique

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.**
- 2) **En déduire l'incertitude de type B sur V_0 et sur $M(AH_2)$.**
On rappelle que dans le cas où on utilise une loi rectangulaire :

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

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

On rappelle que dans ce cas :

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

- 4) Rendre un résultat de mesure définitif en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, en prenant $k = 2$.
- 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.
- 6) Écrire l'équation chimique de la réaction prépondérante qui se produit lorsqu'on dissout le comprimé de vitamine C dans l'eau.
- 7) Calculer le pH de la solution S_0 (faire un tableau d'avancement), en justifiant soigneusement l'approximation réalisée.
- 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.

Dosage de S_0

On souhaite vérifier que le comprimé contient bien $m_0 = 500$ 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.

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^0_1 . Conclure.

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

- 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.

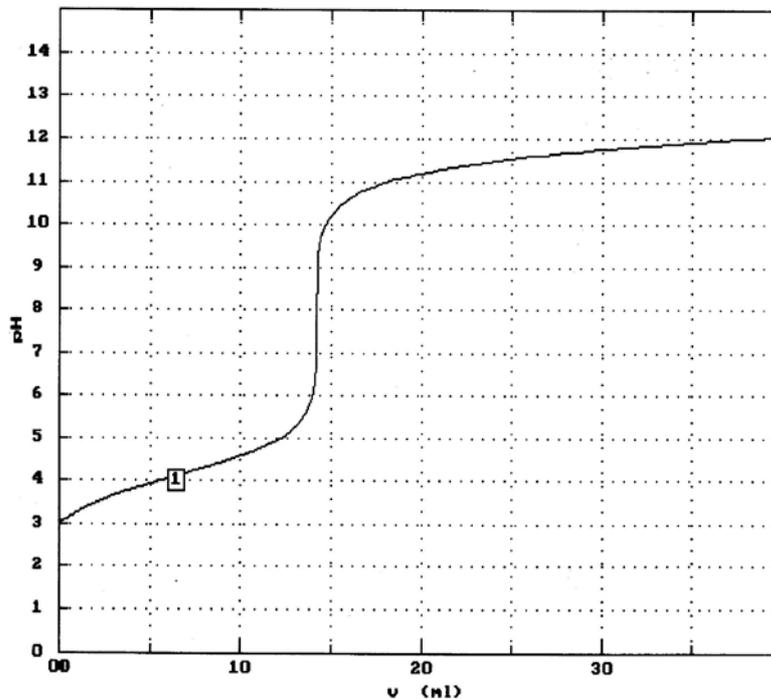


Figure 2 Courbe de dosage pH-métrique $\text{pH} = f(V)$

- 12) **En déduire la concentration en acide ascorbique.**
- 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 $s_r = 0,00001 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 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.**
- 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)
- 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^0_2).

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.**

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.**

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 .**

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 $pH = pK_{a1} = 4,2$

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).

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

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 ?

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

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 ?

3/ On effectue deux séries de 10 mesures de masse après des chutes de burettes 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)	masse (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.

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

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.

5/ Rendu des résultats de mesure définitifs.

- a - Calculer les incertitudes de type A pour chaque série de valeurs.

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

- b - Calculer les incertitudes de type B.

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

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

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

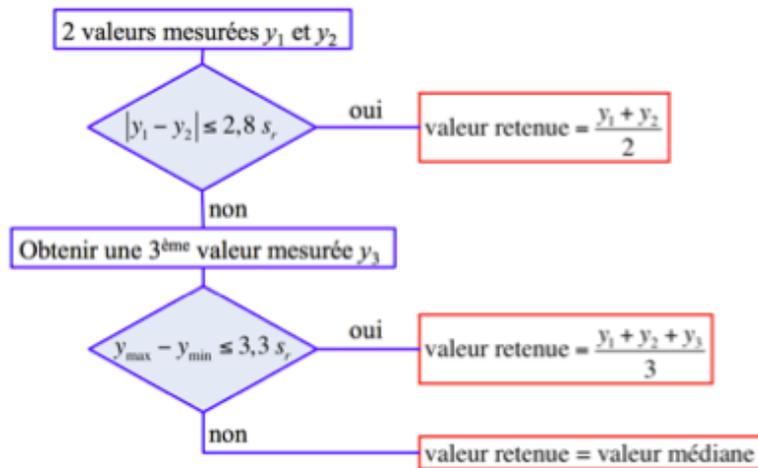
- d - **Rendre les résultats de mesure définitif en utilisant la table de Student (cf annexe 2), et en écrivant correctement les résultats à 95 % de confiance ou en utilisant le facteur d'élargissement $k = 2$, selon la réponse apportée à la question précédente.**

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

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% $t_{,996}$	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)