

**PARTIEL 1 – Analyse (2h00)****(sur 30 points)***Documents non autorisés – calculatrice autorisée.*

Le calcul littéral doit être indiqué suivi du calcul numérique

Le sujet est constitué de 3 pages, d'une page annexe et d'une feuille millimétrée.

Données :

Le produit ionique de l'eau, à 25°C, est  $K_e=10^{-14}$ Exercice 1 : Question de cours (5 points)

1 – Afin de choisir convenablement un instrument de mesure, plusieurs critères sont importants. Citez en 2.

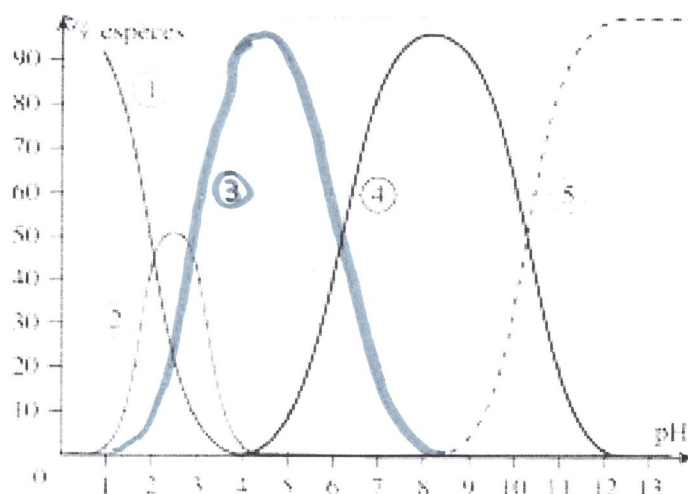
2 – Donner, à moyen terme, l'objectif du contrôle interne de qualité.

3 – Soit le couple  $AH/A^-$  ayant pour constante d'acidité  $K_A$ . Donner, à l'aide de démonstration (si nécessaire), l'expression littérale de la constante de basicité  $K_B$  en fonction de  $K_A$ .

Exercice 2 : Détermination de  $pK_A$  (4 points)

L'EDTA (ou acide Ethylène Diamine TétraAcétique), de formule simplifiée  $H_4Y$ , est un tétra-acide dont on donne le diagramme de répartition des espèces.

Attribuer à chaque courbe à une espèce et déterminer les  $pK_A$  des différents couples acido-basiques. Expliquer votre raisonnement en 5 lignes maximum.



Exercice 3 : Approche MSP pour le dosage des ions orthophosphate dans l'eau de mer (9 points)

Dans le cadre d'un contrôle qualité Intra-laboratoire, on utilise un matériau de référence certifié dont la valeur conventionnelle de la concentration des ions orthophosphate est :

$$Créf = (2,43 \pm 0,41) \mu\text{mol.L}^{-1} \quad (k = 3)$$

- 1) Que veut dire l'acronyme MSP ?
- 2) Pourquoi précise-t-on dans la concentration de référence que  $k = 3$  ? A quelle grandeur correspond  $k$  ?

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

| Jour | Concentration ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) | Jour | Concentration ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) | Jour | Concentration ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) |
|------|------------------------------------------|------|------------------------------------------|------|------------------------------------------|
| 2    | 2,57                                     | 12   | 2,54                                     | 22   | 2,15                                     |
| 4    | 2,44                                     | 14   | 2,66                                     | 24   | 2,22                                     |
| 6    | 2,34                                     | 16   | 2,48                                     | 26   | 2,55                                     |
| 8    | 2,65                                     | 18   | 2,19                                     | 28   | 1,99                                     |
| 10   | 2,22                                     | 20   | 2,34                                     | 30   | 1,79                                     |

- 3) Calculer la moyenne des valeurs de concentration et l'écart-type estimé. Vous donnerez les résultats avec trois chiffres significatifs. On rappelle que le calcul de la moyenne et de l'écart-type obéit à une loi normale.

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

- 4) Calculer les limites supérieures et inférieures de surveillance et d'action.
- 5) Sur le papier millimétré, établir la carte de contrôle des observations représentant la concentration des ions en fonction du jour. Sur le graphique, indiquez aussi les résultats de la question précédente.
- 6) Conclure à l'aide du graphique et de l'annexe.

Exercice 4 : Domaine de prédominance de l'acide phosphorique (7 points)

Les parties A et B sont indépendantes, c'est-à-dire que vous pouvez répondre aux questions de la partie B sans avoir répondu aux questions de la Partie A.

Partie A :

L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide dont les 3  $\text{pK}_a$  valent respectivement 2,2 ; 7,2 et 12,3.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance
- 2) Une solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH de 4,7. Calculer la concentration des différentes espèces aussi bien majoritaires que minoritaires.

Partie B :

Un étudiant souhaite doser une solution d'acide phosphorique par de la soude, qui est une base forte. Pour cela, le volume de la solution à titrer est de 10 mL. La base a une concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et le premier volume à l'équivalence est obtenu pour 50 mL.

- 3) Faire un schéma légendé du montage de ce dosage.
- 4) Ecrire l'équation de la réaction.
- 5) Déterminer la concentration de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Exercice 5 : pH inconnu (5 points)

Déterminer le pH d'une solution d'acide éthanoïque à  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Données :  $\text{pK}_a (\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 4,8$

## ANNEXE : 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                |

