

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

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

Exercice 1 : Autour de l'ammoniac (extrait aménagé du sujet de BTS Chimiste 2013) (19 points)

Les solutions aqueuses d'ammoniac ont des propriétés acido-basiques.

Données thermodynamiques à 298 K :

Produit ionique de l'eau	pK _e = 14,0
Constante d'acidité du couple H ₃ O ⁺ /H ₂ O	pK _{a1} = 0,0
Constante d'acidité du couple NH ₄ ⁺ /NH ₃	pK _{a2} = 9,3

1/ Préciser le caractère acide ou basique de l'ammoniac. (0,5 point)

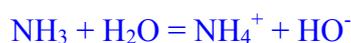
L'ammoniac fait partie du couple NH₄⁺/NH₃, c'est donc une base.

2/ Ecrire l'équilibre acido-basique de l'ammoniac dans l'eau. (0,5 point)



3/ Déterminer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration molaire apportée C₀ = 1,0.10⁻¹ mol.L⁻¹. Pour cela :

- a - Remplir un tableau d'avancement. (1 point)



e.i	C ₀	/	0	0
e.f	C ₀ - ω	/	ω	ω

- b - Exprimer la constante de basicité K_b en fonction des concentrations des espèces en présence. (1 point)

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\omega^2}{C_0 - \omega}$$

- c - Utiliser une approximation pour déterminer la valeur de la concentration en ions hydroxyde. Justifier par la suite votre approximation. (1 point)

On va supposer que $\omega \ll C_0$, donc

$$K_b \approx \frac{\omega^2}{C_0}$$

$$\omega = \sqrt{K_b \cdot C_0} = \sqrt{\frac{K_e}{K_a} \cdot C_0} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-9,3}} \cdot 1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

L'approximation $\omega \ll C_0$ était donc valable.

- d - En déduire, finalement, la valeur du pH. (1 point)

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = \text{p}K_e + \log \omega = 14 + \log(1,41 \cdot 10^{-3}) = 11,15$$

4/ On veut maintenant vérifier la concentration apportée à l'aide d'un dosage pH-métrique. Pour cela on va utiliser un titrateur automatique, tel que celui qui est représenté ci-dessous :



Figure 1 : titrateur automatique Metrohm

Celui-ci n'ayant pas été utilisé depuis longtemps, il est important, avant de l'utiliser de vérifier qu'il fonctionne correctement à l'aide d'une qualification opérationnelle.

- a - Quel autre type de qualification a été réalisé sur cet appareil lors de son achat ? (0,5 point)

Qualification d'installation.

- b - Compléter l'annexe 1, à rendre avec la copie, pour qualifier ou non le titrateur automatique. Vous concluez directement sur l'annexe, à l'endroit approprié. (2 points)

Chemetall		TABLEAU DE SUIVI DE VERIFICATION OU D'ETALONNAGE DES BURETTES DIGITALES, TITRETTES		REFERENCE MAT UPS 6 20 39																						
Fréquence: 2 fois par an		Numéro de la burette: 02U2927	En cas d'étalonnage de la burette, volume moyen mémorisé :																							
		Référence : UPS LU 6 20 39 H	Résultats antérieurs vérifiés																							
Date 7/6/2018		Nettoyage de la burette :	Ordre de process																							
		Vérification : X	7/5/2018																							
Visa VA		Balance utilisée UPS LU 6 20 128																								
		Dernière vérification de la balance :																								
		Réactif utilisé : CH4N2S 0,1 M																								
		Masse volumique du réactif (kg/L) :	1,001																							
		Température: 20+ / -1°C :	20,4 °C																							
Pour une chute de burette $V_0=25$ ml de réactif,																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>X en g</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>X1</td><td>24,9838</td></tr> <tr><td>X2</td><td>25,0231</td></tr> <tr><td>X3</td><td>24,9611</td></tr> <tr><td>X4</td><td>25,0027</td></tr> <tr><td>X5</td><td>24,9964</td></tr> <tr><td>X6</td><td>24,9624</td></tr> <tr><td>X7</td><td>24,9810</td></tr> <tr><td>X8</td><td>24,9523</td></tr> <tr><td>X9</td><td>25,0081</td></tr> <tr><td>X10</td><td>25,0006</td></tr> </tbody> </table>			X en g	X1	24,9838	X2	25,0231	X3	24,9611	X4	25,0027	X5	24,9964	X6	24,9624	X7	24,9810	X8	24,9523	X9	25,0081	X10	25,0006	<p>Moyenne: $m = 24,987$ g</p> <p>Volume moyen: $V_m = 24,962$ mL</p> <p>Ecart-type: $s = 0,0231$ mL</p>
	X en g																									
X1	24,9838																									
X2	25,0231																									
X3	24,9611																									
X4	25,0027																									
X5	24,9964																									
X6	24,9624																									
X7	24,9810																									
X8	24,9523																									
X9	25,0081																									
X10	25,0006																									
Calcul de l'exactitude:																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$</th> <th>Tolérance: Inférieure à</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>- 0,151</td> <td>0,2</td> </tr> </tbody> </table>		Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$	Tolérance: Inférieure à	- 0,151	0,2																			
Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$	Tolérance: Inférieure à																									
- 0,151	0,2																									
Calcul du Coefficient de Variation:																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$</th> <th>Tolérance: Inférieure à</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0,092</td> <td>0,1</td> </tr> </tbody> </table>		Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$	Tolérance: Inférieure à	0,092	0,1	<p>Décision:</p> <p>Acceptée Oui</p> <p>A réétalonner Non</p> <p>Déclassée Non</p>																		
Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$	Tolérance: Inférieure à																									
0,092	0,1																									
Lorsque les résultats sont en dehors des limites fixées reprendre les échantillons conservés afin de remonter jusqu'à l'origine de la défaillance																										

5/ Dans un bécher on introduit $V_b = 20$ mL d'une solution S d'ammoniaque de concentration inconnue C_0 , puis, à la burette automatique, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique dont on connaît parfaitement la valeur et son incertitude associée, $C_a = (0,1000 \pm 0,0020)$ mol/L.

Toute la manipulation est réalisée à 25 °C.

- a - Écrire l'équation de la réaction de dosage. (0,5 point)



- b - Calculer la constante K^0 associée à cette réaction. Conclure. (1,5 points)

$$K^0 = \frac{[\text{NH}_4^+].[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_3].[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{O}].h}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3].h} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

A.N. :

$$K^0 = \frac{10^0}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} \gg 10^4 : \text{la réaction est totale}$$

Le logiciel pilotant le titrateur automatique permet de tracer les courbes présentées ci-dessous, $\text{pH} = f(V_a)$ et $\frac{d\text{pH}}{dV_a} = g(V_a)$ afin de déterminer précisément le volume équivalent.

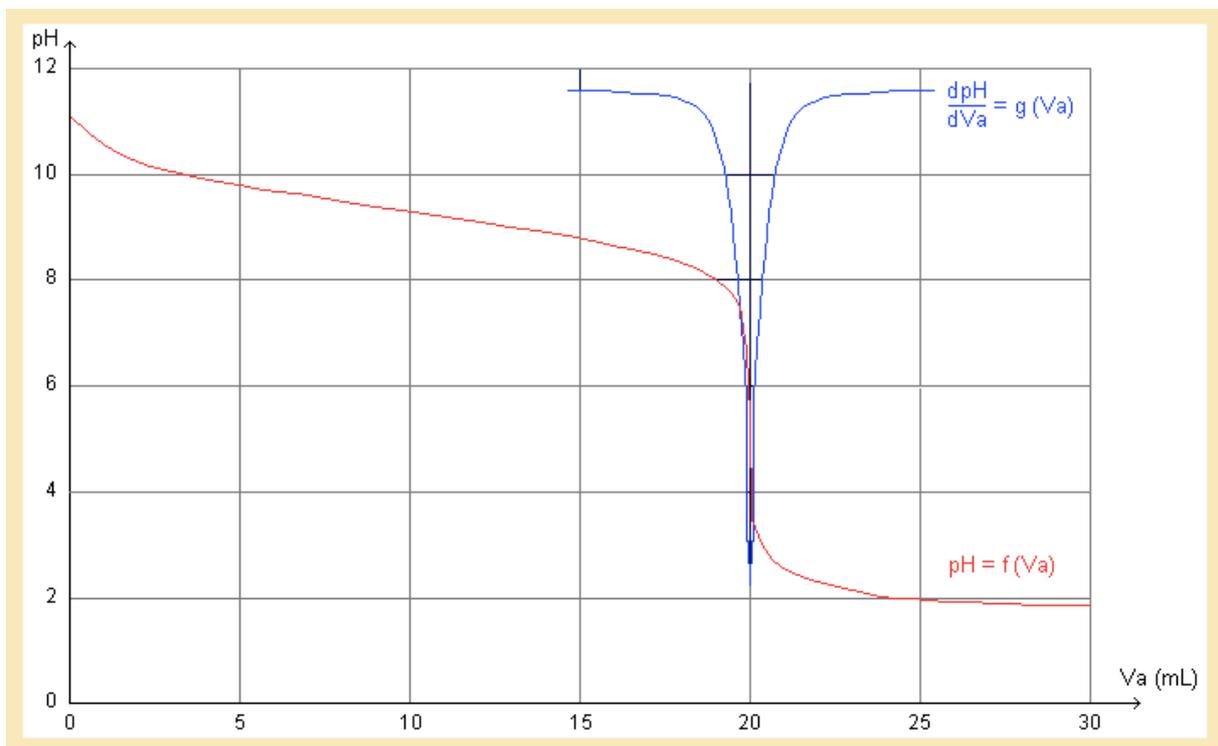


Figure 2 Courbe de dosage pH-métrique $\text{pH} = f(V_a)$

- c - Déterminer, d'après le graphe, le volume versé à l'équivalence. En déduire la concentration C_b de la solution d'ammoniac. (1,5 points)

D'après le graphe, le volume versé à l'équivalence vaut $V_e = 20$ mL.

D'autre part, à l'équivalence, $n_{\text{acide versé}} = n_{\text{ammoniac}} \Rightarrow C_a \cdot V_e = C_0 \cdot V_b$

$$C_0 = \frac{C_a \cdot V_e}{V_b} = \frac{0,1 \times 20}{20} = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$

Les spécifications du fabricant du titrateur automatique indiquent qu'il y a une incertitude de 3 digits sur le volume affiché sur l'écran en mL, sachant que l'écran peut au maximum afficher 2 chiffres après la virgule.

D'autre part, la prise d'essai a été réalisée à l'aide d'une pipette jaugée de volume $(20,000 \pm 0,040)$ mL.

- d - Déterminer les incertitudes de type B sur les volumes V_e et V_b . (1 point)

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

$$u_B(V_e) = \frac{d}{\sqrt{12}} \quad \text{et} \quad u_B(V_b) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$u_B(V_e) = \frac{3 \times 0,01}{\sqrt{3}} = \frac{0,030}{\sqrt{3}} = 0,017 \dots \text{ mL}$$

$$u_B(V_b) = \frac{0,040}{\sqrt{3}} = 0,023 \dots \text{ mL}$$

- e - En déduire l'incertitude composée sur la concentration C_0 . On attend le détail de calcul. (1 point)

On rappelle que :

$$u_C(C_0) = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{u_B(V_b)}{V_b}\right)^2 + \left(\frac{u_B(C_a)}{C_a}\right)^2 + \left(\frac{u_B(V_e)}{V_e}\right)^2}$$

$$u_C(C_0) = 0,1 \times \sqrt{\left(\frac{0,023 \dots}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,002}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,017 \dots}{20}\right)^2}$$

$$u_C(C_0) = 0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$$

6/ Expliquer pourquoi le pH est inférieur à 7 à l'équivalence. (1 point)

L'équation de la réaction montre qu'à l'équivalence, ce sont les ions ammonium NH_4^+ qui fixe le pH, car l'ammoniaque a disparu du milieu. Ces ions étant acides, à l'équivalence, le pH ne peut être qu'inférieur à 7, comme le montre le graphe précédent.

7/ Le client pour lequel on effectue le dosage, impose que celui-ci soit réalisé 10 fois. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

C_0 (mol/L)	0,1000	0,1005	0,0990	0,1002	0,0950
C_0 (mol/L)	0,1001	0,1001	0,1004	0,0988	0,1006

- a - Calculer l'incertitude de type A. (1 point)

On rappelle que l'incertitude de type A s'exprime de la façon suivante : $u_A(C_0) = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Où s représente l'écart-type sur la moyenne et n le nombre de mesurage.

$$\bar{C}_0 = 0,09947 \text{ mol. L}^{-1} \quad \text{et} \quad s = 0,00168 \text{ mol. L}^{-1}$$

D'où l'incertitude de type A : $u_A(C_0) = 0,00053 \text{ mol. L}^{-1}$

- b - On veut exprimer le résultat final avec un niveau de confiance de 95 %. **Calculer l'incertitude élargie et écrire correctement le résultat de mesure.** (Seule l'incertitude de type A sera prise en compte ici). **(1 point)**

La concentration est donnée avec une incertitude élargie qui est calculée selon :

$$U = k \cdot u_A = 2 \times 0,00053 = 0,00106 \text{ mol. L}^{-1}, \text{ où } k \text{ représente le facteur d'élargissement.}$$

D'où le résultat de mesure : $C_0 = (0,0995 \pm 0,0011) \text{ mol. L}^{-1}$ pour $k = 2$

On désire fabriquer un « tampon ammoniacal » de $\text{pH} = 9,3$.

8/ 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.

9/ À partir de $V_0 = 500 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac de concentration molaire $C_0 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, calculer le volume V d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ à ajouter à cette solution pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 9,3$. (Vous pourrez vous aider en complétant un tableau d'avancement en quantité de matière).

(1 point)



e.i	$C_0 \cdot V_0$	0	0	0
e.f	$C_0 \cdot V_0 - CV$	≈ 0	CV	CV

D'après la relation d'Henderson : $\text{pH} = \text{pK}_{a2} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a2} = 9,3 : [\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] \Leftrightarrow C_0 \cdot V_0 - CV = CV \Leftrightarrow C_0 \cdot V_0 = 2CV$$

Soit finalement, $V = V_0/2 = 250 \text{ mL}$.

10/ quel indicateur, parmi ceux proposés ci-dessous, conviendrait le mieux si ce titrage pH-métrique était remplacé par un titrage colorimétrique.

- Phénolphthaléine (zone de virage 8,1 – 9,8)
- 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 $\text{pH}_e = 5,1$.

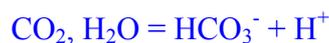
Le rouge de méthyle dont la zone de virage, comprise entre 4,2 et 6,2, est donc l'indicateur coloré qui conviendrait le mieux.

Exercice 2 : Étude de l'influence des composés polluants sur le pH des pluies (extrait remanié et complété du BTS chimiste 2009) (11 points)

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau et donne lieu à des équilibres acido-basiques. Un laboratoire d'analyse environnemental, sur décision gouvernementale, doit déterminer le pH des pluies mensuellement.

1/ Étude du diagramme de distribution associé au dioxyde de carbone en solution aqueuse. Dans l'annexe 2, les proportions des différentes espèces issues du dioxyde de carbone en solution, noté ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$), en fonction du pH sont représentées par les courbes 1, 2 et 3.

- a - Écrire les équations formelles successives issues du dioxyde de carbone en solution aqueuse. (1 point)



- b - En déduire les deux couples acido-basiques issus du dioxyde de carbone. (1 point)



- c - Grâce au diagramme, attribuer les trois courbes du diagramme aux différentes espèces carbonées en solution puis donner les valeurs des pK_a associés aux couples concernés. (Vous pourrez rendre directement l'annexe annotée) (2,5 points)

Courbe 1 : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$; courbe 2 : HCO_3^- et courbe 3 : CO_3^{2-} .

D'après la relation d'Henderson : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$

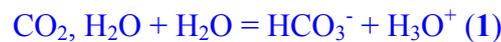
Donc à $\text{pH} = \text{pK}_a$: $[\text{base}] = [\text{acide}]$, d'où les pK_a des deux couples :

$$\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4 \quad \text{et} \quad \text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

2/ On veut calculer le pH d'une eau de pluie sachant que la concentration de dioxyde de carbone dissous ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$) est constante et vaut $7,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'eau est acide : le pH est sans doute voisin de 5 ou 6. En conséquence l'ion CO_3^{2-} sera considéré comme négligeable devant HCO_3^- et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

- a - Écrire l'équilibre acido-basique du dioxyde de carbone dissous dans l'eau et exprimer la constante d'acidité correspondante en fonction des concentrations des espèces en présence. **(1,5 points)**



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$$

- b - En déduire le pH de l'eau de pluie. **(1 point)**

La solution est électriquement neutre :

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ l'ion } \text{HO}^- \text{ étant minoritaire à } \text{pH} < 7.$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow h = \sqrt{K_{a1} \cdot [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{pH} = 0,5 \times (\text{p}K_{a1} - \log[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]) = 0,5 \times (6,4 - \log(7,0 \cdot 10^{-5})) = 5,28$$

3/ Acidité d'une eau de pluie polluée.

La réaction des oxydes d'azote avec l'ozone contenu dans l'atmosphère provoque la formation d'acide nitrique, acide fort.

En supposant que le nuage est « pollué » à une concentration de $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide nitrique, calculer le pH d'une telle eau polluée. Expliquer alors pourquoi ces pluies sont appelées « pluies acides ». (1,5 points)

L'acide nitrique étant un acide fort, entièrement dissocié en solution, il apporte une quantité d'ion oxonium supplémentaire, égale à $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

La quantité de matière d'ion oxonium dans une eau non polluée :

$$n_{\text{oxonium}} = 10^{-5,28} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

La quantité de matière totale en ion oxonium est alors :

$$n_{\text{oxonium totale}} = 6,0 \cdot 10^{-5} + 5,2 \cdot 10^{-6} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où le nouveau pH : $\text{pH} = -\log(6,5 \cdot 10^{-5}) = 4,2$.

Ces pluies sont appelées " pluies acides" car le pH de cette eau de pluie polluée est inférieur d'une unité pH, au pH d'une eau de pluie non polluée.

Afin d'avoir des résultats robustes à présenter aux instances gouvernementales, le laboratoire décide de participer à une Comparaison interlaboratoire.

Lors d'une comparaison INTER-laboratoires (essai d'aptitude), la valeur assignée du matériau d'essai (prélèvement d'eau de pluie) a été déterminé par une analyse robuste à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires ayant participé (273 laboratoires).

La valeur assignée $\text{pH}_{\text{aptitude}}$ ainsi que son incertitude élargie assignée U_{aptitude} des prélèvements d'eau de pluie est donnée par $(4,15 \pm 0,12)$ avec $k = 2$.

4/ Quel est le premier objectif d'une comparaison INTER-laboratoires ? (0,5 point)

Le premier objectif est de comparer les résultats obtenus par un laboratoire à ceux obtenus par plusieurs autres laboratoires afin d'apprécier l'exactitude de mesure.

5/ Quel est la responsabilité de l'organisateur des essais d'aptitude ? (0,5 point)

L'organisateur d'essais d'aptitude est un organisme ayant la responsabilité de toutes les tâches d'élaboration et d'exécution d'un programme d'essai d'aptitude.

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

On s'intéresse ici au cas particulier du laboratoire d'analyse environnemental. L'exactitude a été testée dans le laboratoire en utilisant un échantillon de référence (eau).

Le résultat obtenu par le laboratoire est $\text{pH}_{\text{labo}} = (4,20 \pm 0,14)$ avec $k = 2$.

Calculer le score E_n du laboratoire et conclure. (cf tableau en annexe 3). (1,5 points)

$$E_n = \frac{\text{pH}_{\text{labo}} - \text{pH}_{\text{aptitude}}}{\sqrt{U_{\text{fidélité}}^2 + U_{\text{aptitude}}^2}} = \frac{4,20 - 4,15}{\sqrt{0,14^2 + 0,12^2}} = 0,27 < 1$$

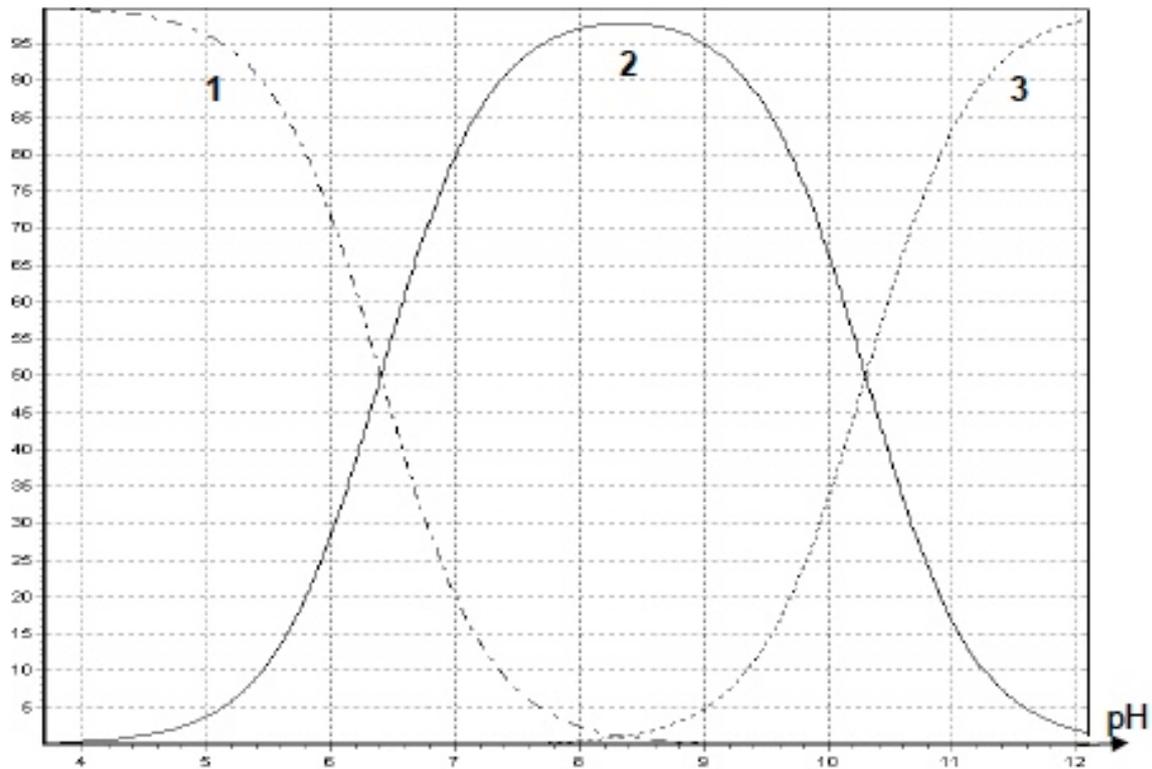
Le score E_n étant inférieur à 1 en valeur absolue, la performance du laboratoire est acceptable : son exactitude est correcte.

FIN DE L'ÉPREUVE

Annexe 1 : À RENDRE AVEC LA COPIE
Fiche de qualification du titrateur automatique

Chemetall		TABLEAU DE SUIVI DE VERIFICATION OU D'ETALONNAGE DES BURETTES DIGITALES, TITRETTES		REFERENCE MAT UPS 6 20 39																						
Fréquence: 2 fois par an	Numéro de la burette: 02U2927		En cas d'étalonnage de la burette, volume moyen mémorisé :																							
	Référence : UPS LU 6 20 39 H		Résultats antérieurs vérifiés																							
	Nettoyage de la burette :		Ordre de process																							
Vérification : X		7/5/2018																								
Balance utilisée UPS LU 6 20 128																										
Dernière vérification de la balance :																										
Date	Visa	Réactif utilisé : CH4N2S 0,1 M																								
7/6/2018	VA	Masse volumique du réactif (kg/L) :		1,001																						
		Température: 20+ / -1°C :		20,4 °C																						
Pour une chute de burette Vo=25 ml de réactif,																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>X en g</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>X1</td><td>24,9838</td></tr> <tr><td>X2</td><td>25,0231</td></tr> <tr><td>X3</td><td>24,9611</td></tr> <tr><td>X4</td><td>25,0027</td></tr> <tr><td>X5</td><td>24,9964</td></tr> <tr><td>X6</td><td>24,9624</td></tr> <tr><td>X7</td><td>24,9810</td></tr> <tr><td>X8</td><td>24,9523</td></tr> <tr><td>X9</td><td>25,0081</td></tr> <tr><td>X10</td><td>25,0006</td></tr> </tbody> </table>			X en g	X1	24,9838	X2	25,0231	X3	24,9611	X4	25,0027	X5	24,9964	X6	24,9624	X7	24,9810	X8	24,9523	X9	25,0081	X10	25,0006	Moyenne: m =
	X en g																									
X1	24,9838																									
X2	25,0231																									
X3	24,9611																									
X4	25,0027																									
X5	24,9964																									
X6	24,9624																									
X7	24,9810																									
X8	24,9523																									
X9	25,0081																									
X10	25,0006																									
				Volume moyen: Vm =																						
				Ecart-type: s=																						
Calcul de l'exactitude:																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$</th> <th>Tolérance: Inférieure à</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>0,2</td> </tr> </tbody> </table>		Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$	Tolérance: Inférieure à		0,2																			
Exactitude $E=(V_m-V_0)/V_0*100$	Tolérance: Inférieure à																									
	0,2																									
Calcul du Coefficient de Variation:																										
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$</th> <th>Tolérance: Inférieure à</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>0,1</td> </tr> </tbody> </table>		Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$	Tolérance: Inférieure à		0,1	Décision: Acceptée A réétalonner Déclassée																		
Coefficient de Variation $CV=100*s/V_m$	Tolérance: Inférieure à																									
	0,1																									
Lorsque les résultats sont en dehors des limites fixées reprendre les échantillons conservés afin de remonter jusqu'à l'origine de la défaillance																										

Annexe 2 : À RENDRE AVEC LA COPIE
Diagramme de distribution des espèces acido-basiques dérivées de (CO₂, H₂O)



Annexe 3 : SCORE E_n ◆ *Score E_n - Écart normalisé*

Le score E_n prend en compte :

- l'incertitude associée à la valeur assignée
- l'incertitude associée à une valeur mesurée $s(y)$ obtenue dans le laboratoire lui-même et non pas S_{aptitude}
- le facteur d'élargissement (ici 2 pour un niveau de confiance d'environ 95 %), déjà intégré dans le calcul des incertitudes élargies.

En conséquence, $|E_n|$ est comparé à 1.

$$E_n = \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{\sqrt{U_{\text{fidélité}}^2 + U^2(y_{\text{aptitude}})}} = \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{D}$$

$$|E_n| \leq 1$$

Performance du laboratoire acceptable.
Exactitude correcte

$$|E_n| > 1$$

Signal d'avertissement ou d'action selon le facteur d'élargissement utilisé (2 ou 3)

Avec : $U^2(y_{\text{aptitude}}) = (2u(y_{\text{aptitude}}))^2$: carré de l'incertitude élargie (facteur 2) associée à la valeur assignée.

$U_{\text{fidélité}}^2 = (2u(y))^2 = (2s(y))^2$: carré de l'incertitude élargie (facteur 2) associée à une valeur mesurée dans le laboratoire.