

**DST 4 - Analyse**  
**(sur 20 points)**  
(1h00)

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

**Exercice 1 : Solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (2 points)**

- 1) Écrire l'équilibre de précipitation de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , ainsi que l'expression littérale de sa constante d'équilibre  $K_s$ .
- 2) Sachant que le produit de solubilité du chromate d'argent a pour valeur  $10^{-11,9}$ , en déduire la solubilité  $s$  du chromate d'argent.

**Exercice 2 : Solubilité de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (6,5 points)**

Le phosphate d'argent est peu soluble dans l'eau. Son  $pK_s$  a pour valeur 19,9.

- 1) Écrire l'équilibre de précipitation de  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (équilibre n° 1), et donner la valeur numérique de sa constante d'équilibre  $K_s$ .

- 2) Le pH d'une solution saturée en phosphate d'argent est de 9,4.

Représenter le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique, et indiquer quelle est l'espèce prédominante à  $\text{pH} = 9,4$ .

Données : l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide de  $pK_a$  successifs :

$pK_{a1} = 2,2$  ;  $pK_{a2} = 7,2$  et  $pK_{a3} = 12,3$ .

- 3) En déduire l'équilibre chimique qui se produit entre l'eau et un des ions constitutifs du phosphate d'argent (équilibre n° 2), dont vous donnerez la valeur numérique de la constante d'équilibre que l'on notera  $K^0$ .

Donnée : produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

- 4) Écrire finalement, l'équilibre chimique qui se produit entre l'eau et le phosphate d'argent (équilibre n° 3), dont vous donnerez l'expression de la constante d'équilibre, que l'on notera  $K$ , en fonction de  $K_s$  et  $K^0$ .

Donnée : faire la somme des équilibre n° 1 et n° 2

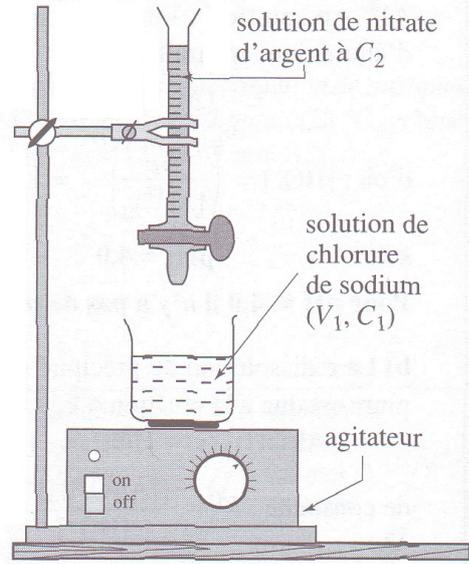
- 5) Sachant que la constante  $K$  a pour valeur  $10^{-21,6}$ , en déduire la solubilité  $s$  du phosphate d'argent.

**Exercice 3 : Titrage par précipitation des ions chlorure par les ions argent dans des conditions de répétabilité, puis dans des conditions de reproductibilité. (11,5 points)**

On s'intéresse au titrage des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par les ions argent  $\text{Ag}^+$ .

Pour cela, on place dans un bécher un volume  $V_1$  de solution de chlorure de sodium, de concentration inconnue  $C_1$ .

On ajoute progressivement un volume  $V_2$  de solution de nitrate d'argent, de concentration parfaitement connue  $C_2$ , à l'aide d'une burette.



*Dispositif utilisé pour le titrage.*

1) Écrire la réaction de titrage. Montrer que celle-ci est quantitative.

Donnée :  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$

2) Montrer que le volume  $V_2$  de solution versée lorsque le précipité apparaît, a pour expression :

$$V_2 = \frac{K_s \cdot V_1}{C_1 \cdot C_2}$$

En faire l'application numérique dans le cas où  $C_1 = C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ . Conclure.

3) Montrer qu'à l'équivalence, la concentration  $C_1$ , a pour expression :

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1}$$

Où  $V_{2E}$  est le volume de nitrate d'argent versé à l'équivalence.

4) Un laboratoire dans lequel est effectué le dosage des ions Chlorure réalise 10 dosages dans des conditions de répétabilité.

Les résultats obtenus sont les suivants :

$C_1$ (mol/L)	0,101	0,098	0,099	0,101	0,101	0,100	0,103	0,104	0,099	0,102
------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

- a - Indiquer ce que veut dire l'énoncé, lorsqu'il est précisé que le dosage est réalisé dans des conditions de répétabilité ?

- b - On veut quantifier le défaut de répétabilité, pour cela, calculer la moyenne, l'écart-type et le Coefficient de variation en % sur la concentration.

Données :

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

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

- c - On considère que la méthode de dosage est répétable si  $CV\% < 2\%$ . Conclure.

5) Ce même laboratoire veut quantifier le défaut de reproductibilité, pour cela il décide d'effectuer une étude inter-laboratoire.

- a - Quelles sont les différences entre conditions de répétabilité et conditions de reproductibilité ?

- b - Le dosage est effectué deux fois par 6 laboratoires en conditions de répétabilité (cf annexe 1).

Calculer les statistiques  $C$ ,  $G_{\max}$  et  $G_{\min}$ . Conclure sur les tests de Cochran et de Grubbs, en précisant les critères qui sont vérifiés par chacun de ces tests.

Données :

On rappelle que la statistique  $C$  de Cochran se calcule à partir des écart-types expérimentaux  $s_i$  obtenus par  $p$  laboratoires selon la relation suivante :

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2}$$

Les valeurs  $G_{\max}$  et  $G_{\min}$  de Grubbs, se calculent par :

$$G_{\max} = \frac{\bar{C}_{\max} - \bar{C}}{s(\bar{C})} \quad \text{et} \quad G_{\min} = \frac{|\bar{C}_{\min} - \bar{C}|}{s(\bar{C})}$$

- c - On choisira comme variance de répétabilité  $s_r^2$  la moyenne des variances obtenue par les 6 laboratoires. Calculer  $s_r^2$ . Calculer de même, la variance inter-laboratoire  $s_L^2$  et la variance de reproductibilité  $s_R^2$ .

Données :

On rappelle que la variance inter-laboratoire  $s_L^2$  et la variance de reproductibilité  $s_R^2$  se calculent à l'aide des relations ci-dessous :

$$s_L^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (\bar{C}_i - \bar{C})^2}{p-1} - \frac{s_r^2}{n} \quad \text{et} \quad s_R^2 = s_L^2 + s_r^2$$

FIN DE L'ÉPREUVE

## ANNEXE 1

### 1<sup>ère</sup> ETAPE : Tableau des mesures réalisées par les différents laboratoires

n° Labo	C (mmol/L)		moyenne (mmol/L)	Ecart-type s (mmol/L)
	Essai 1	Essai 2		
1	103	103	103,00	0,00
2	104	102	103,00	1,41
3	103	103	103,00	0,00
4	101	103	102,00	1,41
5	99	100	99,50	0,71
6	98	103	100,50	3,54

### 2<sup>ÈME</sup> ETAPE : Analyse des valeurs mesurées par les différents laboratoires

#### Test de Cochran

$S_{\max} = 3,54$  mmol/L

Statistique C  
=

#### Test de Grubbs

Moyenne des moyennes = 101,83 mmol/L  
 Moyenne la plus grande = 103 mmol/L  
 Moyenne la plus faible = 99,5 mmol/L  
 Moyennes des Écart-type = 1,51 mmol/L

$G_{\max} =$

$G_{\min} =$

## ANNEXE 2

## Table de Cochran

Valeurs critiques de la statistique  $C$  de Cochran ayant la probabilité  $\alpha = 0,01$  ou  $\alpha = 0,05$  d'être dépassée.

$p$ laboratoires	$n$ mesurages par laboratoire									
	2		3		4		5		6	
	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %	1 %	5 %
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174

## Table de Grubbs

Valeurs critiques de la statistique  $G_{\max}$  ou  $G_{\min}$  de Grubbs ayant la probabilité  $\alpha = 0,01$  ou  $\alpha = 0,05$  d'être dépassée.

$p$ laboratoires	Valeur critique	
	à 1 %	à 5 %
3	1,155	1,155
4	1,496	1,481
5	1,764	1,715
6	1,973	1,887
7	2,139	2,020
8	2,274	2,126
9	2,387	2,215
10	2,482	2,290
11	2,564	2,355

$p$ laboratoires	Valeur critique	
	à 1 %	à 5 %
12	2,636	2,412
13	2,699	2,462
14	2,755	2,507
15	2,805	2,549
16	2,852	2,585
17	2,894	2,620
18	2,932	2,651
19	2,968	2,681
20	3,001	2,709