

Correction du DST 2 - Analyse (sur 20 points) (1h00)

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

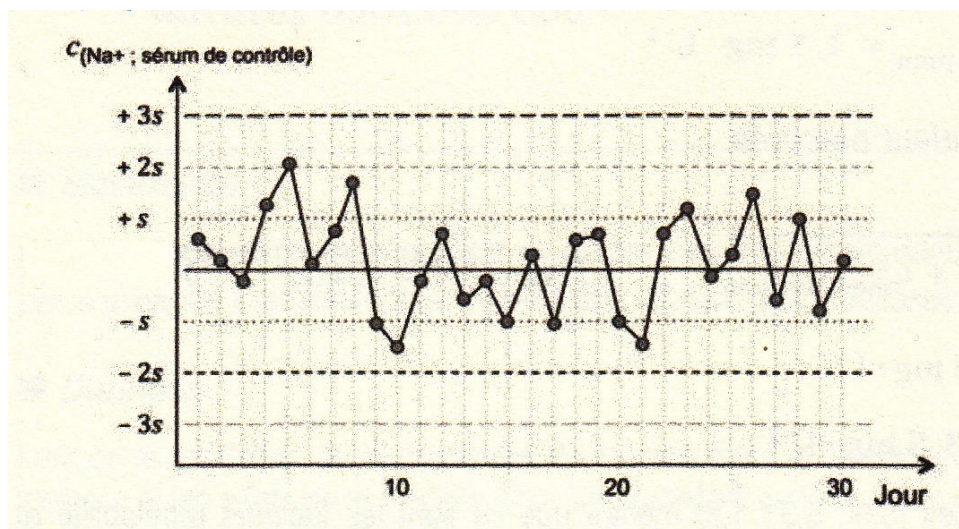
Exercice 1: Approche « MSP » avec carte de contrôle pour le dosage du sodium plasmatique et approche inter-laboratoire. (9 points)

Un laboratoire d'analyse mesure la concentration en ions sodium dans le plasma sanguin : $C_{(\text{Na}^+; \text{plasma})}$ par méthode potentiométrique exprimée en mmol.L^{-1} .

Une carte de contrôle des observations individuelles a été établie dans le laboratoire en utilisant un sérum étalon de contrôle dont la valeur conventionnelle de la concentration en ions sodium et l'incertitude associée sont les suivantes :

$$C_{\text{ref}} = (146,6 \pm 1,6) \text{ mmol.L}^{-1} (k = 2)$$

Le mois suivant (mois en cours), les valeurs mesurées obtenues avec le même sérum de contrôle sont ensuite reportées chaque jour sur cette carte de contrôle (30 jours) :



1) Rappeler ce que veut dire l'acronyme « MSP ». (0,5 point)

Maitrise Statistique des Procédés.

2) Indiquer à quelle grandeur correspond la ligne centrale. Préciser quelles sont les limites de surveillances, les limites d'actions. Calculer ces limites sachant que l'écart-type estimé vaut $s = 1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ (3 points)

La ligne centrale correspond à la concentration de référence. Les limites de surveillance sont à $\pm 2s$ et les limites d'actions à $\pm 3s$.

$$L_{\text{surveillanceInf}} = 146,6 - 3,4 = 143,2 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ et } L_{\text{surveillanceSup}} = 146,6 + 3,4 = 150 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

$$L_{\text{actionInf}} = 146,6 - 5,1 = 141,5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ et } L_{\text{actionSup}} = 146,6 + 5,1 = 151,7 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

3) Que peut-on dire de cette carte de contrôle aux vues des règles de Westgard (Cf annexe 1) ? **(1 point)**

On constate qu'il y a une valeur au-dessus de $2s$ au 5^{ème} jour, ce qui implique un avertissement 1_{2s} . Étant donné que sur tous les autres jours du mois, cet avertissement n'a pas été reconduit. On peut considérer que le processus est correct.

4) Le laboratoire décide de participer à une campagne d'essais inter-laboratoires au niveau national et fait appel à un organisme accrédité par l'état. Quel est le but premier pour ce laboratoire de participer à un tel essai ? **(1 point)**

Le laboratoire va pouvoir **comparer ses résultats** à ceux obtenus par d'autres laboratoires pour **apprécier son exactitude de mesure**.

5) L'organisme fournit une solution de sodium plasmatique d'essai aux laboratoires participants sans préciser la valeur assignée à cette solution. Un mois après, l'organisme collecte les résultats obtenus par les différents participants. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

n° de laboratoire	$C_{(\text{Na}^+; \text{plasma})} \text{ mmol.L}^{-1}$	z-score
1	146,6	
2	148,5	0,31
3	144,0	1,4
4	153,2	
5	147,5	0,08
6	146,5	0,46
7	150,1	0,92
8	145,6	0,81
9	145,8	0,73
10	146,8	0,35
11	151,9	1,6
12	147,5	0,08
13	146,5	0,46

- a - Calculer la moyenne $\bar{C}_{(\text{Na}^+, \text{plasma})}$ et l'écart-type estimé s des résultats obtenus par tous les laboratoires participants que l'on assimilera aux valeurs d'aptitude correspondantes. **(1,5 points)**

$$\bar{C}_{(\text{Na}^+, \text{plasma})} = 147,7 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ et } s = 2,6 \text{ mmol.L}^{-1}$$

- b - Calculer z-score correspondant pour les laboratoires 1 et 4 (Cf annexe 2). **(1 point)**

$$z_1 = \frac{C_1 - \bar{C}_{(\text{Na}^+, \text{plasma})}}{s} = \frac{146,6 - 147,7}{2,6} = -0,42$$

$$z_4 = \frac{C_4 - \bar{C}_{(\text{Na}^+, \text{plasma})}}{s} = \frac{153,2 - 147,7}{2,6} = 2,1$$

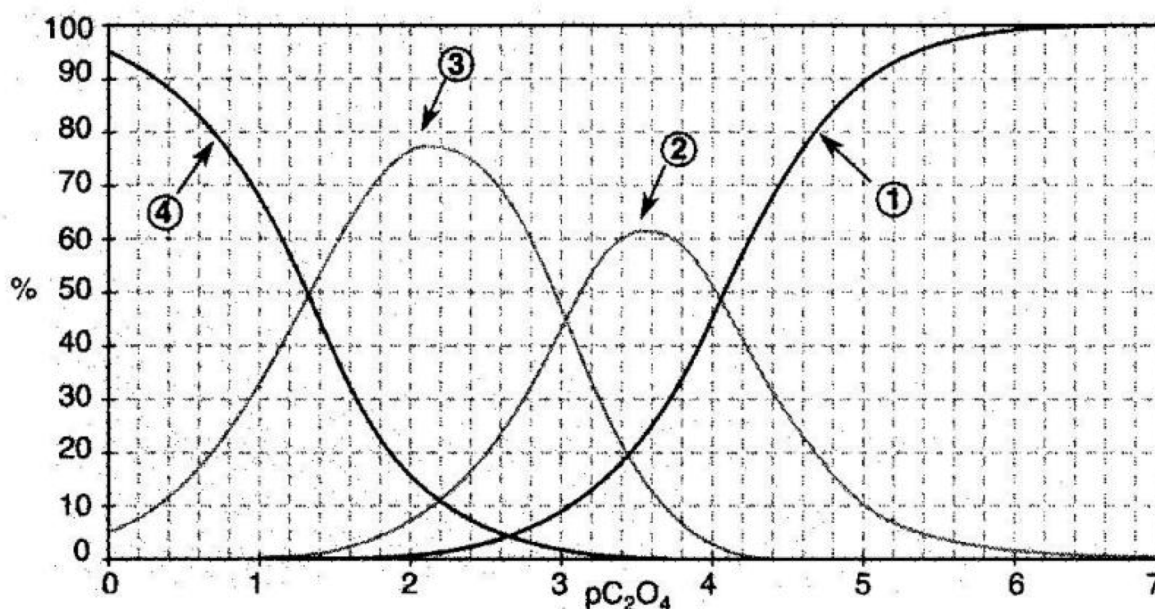
6) Conclure sur l'essai inter-laboratoire. Que doit faire l'organisateur de l'essai ? **(1 point)**

Le z-score du laboratoire n° 4 est supérieur à 2, cela indique un signal d'avertissement.

Un signal d'avertissement indique un problème naissant ou récurrent, l'organisateur de l'essai d'aptitude conseille de procéder à une vérification des performances de la méthode de mesure mise en œuvre dans le laboratoire n° 4.

Exercice 2 : Complexes du nickel (II) avec les ions oxalates (11 points)

Le diagramme de distribution suivant est celui de l'évolution du pourcentage des différents complexes de l'ion nickel (II) Ni^{2+} avec les ions oxalates $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ en fonction de pC_2O_4 :



1) Donner le nom des complexes du nickel avec l'ion oxalate : $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ et $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ **(1,5 points)**

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)]$: Oxalato nickel (II)

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$: ion dioxalato nickelate (II)

$[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$: ion trioxalato nickelate (II)

2) Identifier chacun des graphes. **(2 points)**

① $\% \text{Ni}^{2+}$;

② $\%[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)]$;

③ $\%[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$;

④ $\%[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$.

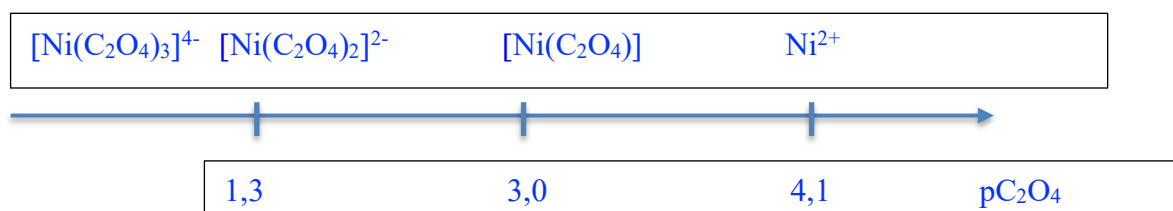
3) En déduire, par simple lecture sur le graphe, pK_{d1} , pK_{d2} et pK_{d3} . Écrire pour chaque pK_{di} , la relation correspondante avec les constantes de formation correspondantes K_{fi} ($i = 1, 2, 3$). **(1,5 points)**

À l'intersection des courbes ① et ②, on lit directement $pK_{d1} = \log K_{f1} = 4,1$;

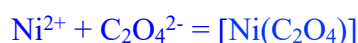
À l'intersection des courbes ③ et ②, on lit directement $pK_{d2} = \log K_{f2} = 3,0$;

À l'intersection des courbes ④ et ③, on lit directement $pK_{d3} = \log K_{f3} = 1,3$;

4) Tracer alors le diagramme de prédominance en fonction de pC_2O_4 . **(1 point)**



5) Écrire l'équation de formation globale du complexe $[Ni(C_2O_4)]$: **(1 point)**

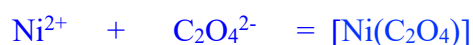


6) Déterminer la valeur de la constante globale de formation β_1 du complexe $[Ni(C_2O_4)]$. Que peut-on dire de la réaction de formation globale du complexe ? **(1 point)**

$\beta_1 = K_{f1} = 10^{4,1} > 10^4$, on peut considérer la réaction comme totale

7) Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, la composition de la solution obtenue lorsque l'on constitue une solution en dissolvant dans $V_0 = 100$ mL d'eau une quantité $n_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ mol de sulfate de nickel (II) et une quantité $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'oxalate de sodium.

(2 points)



e.i	$4 \cdot 10^{-3}$ mol	$2 \cdot 10^{-3}$ mol	0
e.f	$4 \cdot 10^{-3} - \xi$	$2 \cdot 10^{-3} - \xi$	ξ

La réaction étant totale, le réactif limitant étant les ions $C_2O_4^{2-}$, $\xi = 2 \cdot 10^{-3}$ mol, donc,

$$[Ni(C_2O_4)] = [Ni^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour déterminer la concentration en ion oxalate, il faut utiliser la constante de formation globale :

$$\beta_1 = \frac{[Ni(C_2O_4)]}{[Ni^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]} \Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{[Ni(C_2O_4)]}{\beta_1 \cdot [Ni^{2+}]} = \frac{1}{10^{4,1}} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

8) En déduire la valeur de pC_2O_4 et montrer que la formation des autres complexes, dans ces conditions, est négligeable. **(1 point)**

$$pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}] = 4,1$$

On voit d'après le diagramme de distribution que les autres complexes ne sont quasiment pas formés !

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1 : 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

ANNEXE 2 : DÉTERMINATION DU Z-SCORE

Le **score z** traduit l'erreur de mesure en nombre d'écarts-type :

$$z = \frac{y - y_{\text{aptitude}}}{s_{\text{aptitude}}}$$

$ z \leq 2$	Performance du laboratoire acceptable. Exactitude correcte.
$2 \leq z \leq 3$	Signal d'avertissement.
$ z > 3$	Performance du laboratoire incorrecte. Signal d'action.