

## Correction du DST 2 - Analyse (sur 21 points) (1h00)

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

### **Exercice 1 : Traitement d'eau polluée par des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ . (10 points)**

Le projet vise à déterminer en jans tests les meilleures conditions de traitement après précipitation, floculation et décantation pour une eau polluée contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Trois facteurs sont étudiés. La nature de l'hydroxyde (facteur A) est un facteur qualitatif. L'excès stœchiométrique en hydroxyde (facteur B) et le pourcentage en volume de flocculant (facteur C) sont deux facteurs quantitatifs.

- 1) **Quel plan factoriel complet choisit-on ? (0,5 point)**

Un plan  $2^3$

- 2) **Remplir la matrice d'expérience qui est fournie en annexe 1 (à rendre avec la copie) avec les résultats expérimentaux obtenus. (1,5 points)**

n° d'essai	A	B	C	durée (s)
1	-	-	-	27
2	+	-	-	19,5
3	-	+	-	43,5
4	+	+	-	21,5
5	-	-	+	20,5
6	+	-	+	16,5
7	-	+	+	30
8	+	+	+	12,5
niveau -	chaux	x 2	2 %	
niveau +	soude	x 4	10 %	
niveau 0			6 %	

On construit la matrice des effets.

- 3) Remplir la matrice des effets en annexe 2 (à rendre avec la copie), et calculez les coefficients correspondants. (4,5 points)

n° essai	moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	durée (s)
1	+	-	-	-	+	+	+	-	27
2	+	+	-	-	-	-	+	+	19,5
3	+	-	+	-	-	+	-	+	43,5
4	+	+	+	-	+	-	-	-	21,5
5	+	-	-	+	+	-	-	+	20,5
6	+	+	-	+	-	+	-	-	16,5
7	+	-	+	+	-	-	+	-	30
8	+	+	+	+	+	+	+	+	12,5
moyenne ou effet ou interaction	23,9	- 6,4	3	- 4	- 3,5	1	- 1,6	0,13	

- 4) On effectue plusieurs essais supplémentaires au centre du domaine d'étude pour déterminer la variance en ce point, que l'on considère identique dans tout le domaine d'étude. On détermine alors que  $s^2 = 7,62$ . On rappelle que l'intervalle de confiance pour tout coefficient s'écrit :

$$IC = a_i \pm t_{0,975} \cdot \frac{s}{\sqrt{N}}$$

avec  $t_{0,975} = 2,31$  avec un risque de 5 %.

Déterminer l'intervalle de confiance IC des coefficients  $a_i$  (effet ou interaction). (0,5 point)

$$s = 2,76, \text{ donc } IC = [a_i - 2,25 ; a_i + 2,25]$$

- 5) Quelles sont alors les effets et les interactions à prendre en compte ? (1 point)

On prendra donc en considération les effets des trois facteurs A, B et C et les deux interactions AB.

- 6) Écrire alors le modèle mathématique retenu. (1 point)

$$Y = 23,9 - 6,4.A + 3.B - 4.C - 3,5.AB$$

- 7) Quelles sont alors les valeurs des facteurs qui permettent de minimiser la durée de décantation ? Préciser alors les valeurs naturelles de ces 3 facteurs à ajuster pour obtenir cette durée minimale. (1 point)

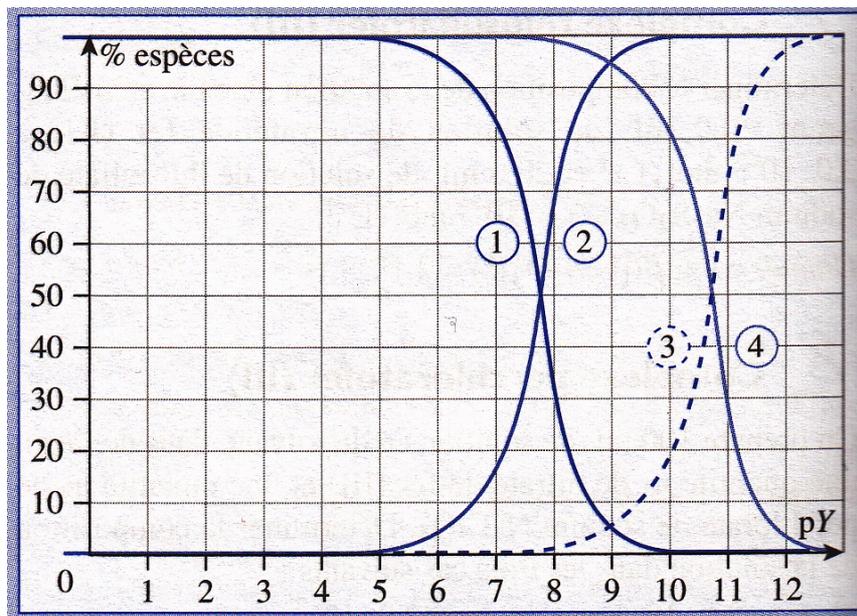
La durée de décantation est minimale à l'intérieur du domaine d'études pour  $A = B = C = + 1$ .

Il faut donc utiliser de la soude, un excès stœchiométrique de 4 fois et un % en volume de floculant égal à 10 %.

**Exercice 2 : Étude de compétition par simulation (11 points)**

Le document ci-après donne le diagramme de distribution des espèces présentes dans une solution obtenue en ajoutant progressivement une solution d'E.D.T.A. contenant des ions complexants notés  $Y^{4-}$  à une solution contenant un mélange équimolaire en ions baryum  $Ba^{2+}$  et en ions calcium  $Ca^{2+}$ .

Les courbes représentant le pourcentage de chacune des espèces  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $[CaY]^{2-}$  et  $[BaY]^{2-}$  en fonction de  $pY = -\log[Y^{4-}]$ . L'expérience montre que le complexe  $[CaY]^{2-}$  est plus stable que le complexe  $[BaY]^{2-}$ .



1) À stoechiométrie identique, plus un complexe est stable, plus son  $pK_d$  est élevé.  
À l'aide des courbes et en justifiant votre démarche, **donner le  $pK_d$  du complexe  $[CaY]^{2-}$  et le  $pK_d'$  du complexe  $[BaY]^{2-}$ .**  
**Indiquer, alors, à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées. (3 points)**

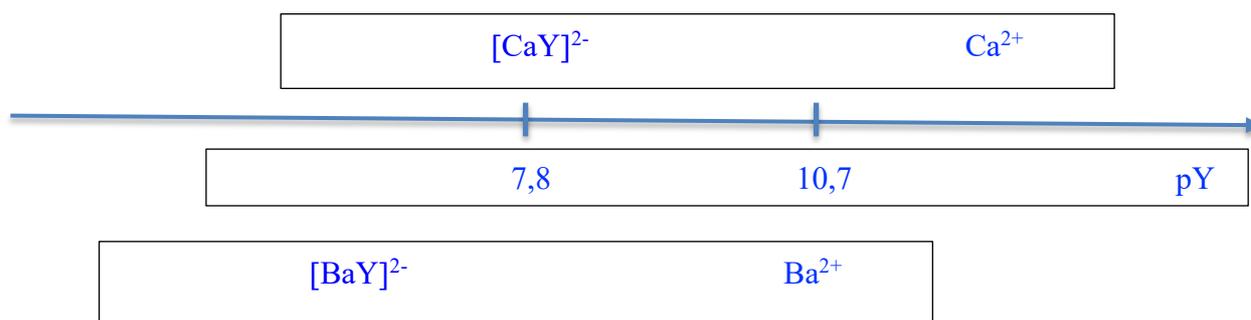
le complexe  $[CaY]^{2-}$  étant le plus stable, son  $pK_d = 10,7$  ;  
donc le complexe  $[BaY]^{2-}$  a pour  $pK_d' = 7,8$ .

Ainsi, la courbe ③ correspond à  $Ca^{2+}$ , la courbe ④ à  $[CaY]^{2-}$  ;  
la courbe ② à  $Ba^{2+}$  et la courbe ① à  $[BaY]^{2-}$ .

2) **En déduire les constantes de formation  $K_f$  et  $K_f'$  des deux complexes correspondants et tracer un diagramme de prédominance en pY. (2 points)**

$$pK_d = 10,7 = \log K_f \Rightarrow K_f = 10^{10,7}.$$

$$pK_d' = 7,8 = \log K_f' \Rightarrow K_f' = 10^{7,8}.$$



3) Quelle espèce prédomine, dans chaque couple, pour  $pY = 7$  et  $pY = 10$  ? (1 point)

D'après le DP : à  $pY = 7$  : les deux complexes prédominent.

à  $pY = 10$  :  $Ba^{2+}$  et  $[CaY]^{2-}$  prédominent.

4) La réaction de l'E.D.T.A. avec les ions  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  peut être utilisée pour doser un mélange de ces ions. On considère un mélange équimolaire d'ions  $Ca^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  auquel on ajoute une solution contenant des ions  $Y^{4-}$  :

- a - Quel ion est dosé en premier et pourquoi ? (1 point)

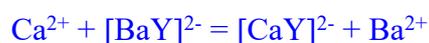
C'est  $Ca^{2+}$  car le complexe formé est le plus stable.

- b - Est-il possible de doser 95 % de ces ions sans doser plus de 5 % des autres ? Justifier votre réponse. (1 point)

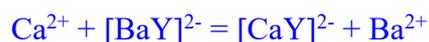
Oui, car lorsque  $\%[CaY]^{2-} = 95\%$  alors  $\%[BaY]^{2-} = 5\%$ , d'après les courbes ④ et ①.

5) À 100 mL de solution contenant  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de  $[BaY]^{2-}$ , on ajoute, sans dilution,  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de chlorure de calcium.

- a - Écrire la réaction correspondante. (1 point)



- b - Donner la composition finale du mélange, à l'aide d'un tableau d'avancement, en ions  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $[CaY]^{2-}$  et  $[BaY]^{2-}$  ? (2 points)



e.i	$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	0	0
e.f	$1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_v$	$1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_v$	$\xi_v$	$\xi_v$

$$K^0 = \frac{[Ba^{2+}] \cdot [CaY]^{2-} \cdot [Y^{4-}]}{[Ca^{2+}] \cdot [BaY]^{2-} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{K_f}{K_f'} = \frac{10^{10,7}}{10^{7,8}} = 10^{2,9} = 7,9 \cdot 10^2$$

$$K^0 = \frac{\xi_v^2}{(1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_v)^2} = 790 \quad \Rightarrow \quad \frac{\xi_v}{1,0 \cdot 10^{-2} - \xi_v} = \sqrt{790} = 28,1$$

Finalement,  $\xi_v = 28,1 \cdot (0,01 - \xi_v) \Rightarrow \xi_v = 9,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Conclusion :  $[[\text{CaY}^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}] = 9,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[[\text{BaY}^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}] = 3,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

FIN DE L'ÉPREUVE

**ANNEXE 1 : Matrice d'expériences**

n° d'essai	A	B	C	durée (s)
1				27
2				19,5
3				43,5
4				21,5
5				20,5
6				16,5
7				30
8				12,5
niveau -	chaux	x 2	2 %	
niveau +	soude	x 4	10 %	
niveau 0			6 %	

**ANNEXE 2 : Matrice des effets et interactions**

n° essai	moyenne	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	durée (s)
1									27
2									19,5
3									43,5
4									21,5
5									20,5
6									16,5
7									30
8									12,5
moyenne ou effet ou interaction									