

## Correction du DST 3 - Analyse (sur 20 points) (1h00)

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

### Exercice 1 : Compétition entre précipités (10,5 points)

*L'allure du diagramme avec ses points anguleux A et B est caractéristique du phénomène de rupture d'équilibre qu'est l'apparition ou la disparition d'un précipité.*

En présence d'ions iodure, les ions  $\text{Pb}^{2+}$  donnent un précipité jaune et les ions  $\text{Hg}^{2+}$  un précipité rouge-orangé.

On définit les deux couples donneur/accepteur de la « **particule échangée** », l'**ion iodure I<sup>-</sup>** :



- 1) Écrire les équations de précipitations de chaque couple. **(2 points)**



Lorsque l'on ajoute gouttes à gouttes des ions  $\text{Hg}^{2+}$  dans un tube à essais contenant un précipité d'iodure de plomb, le précipité devient rouge-orangé dès les premières gouttes.

- 2) Écrire l'équation de la réaction correspondante. Que peut-on conclure de cette observation ? **(2 points)**

Lorsqu'on introduit des ions mercuriques dans une solution en présence de précipité d'iodure de plomb, la coloration rouge-orangée, caractéristique de  $\text{HgI}_2$ , apparaît. Il se produit donc la réaction suivante :

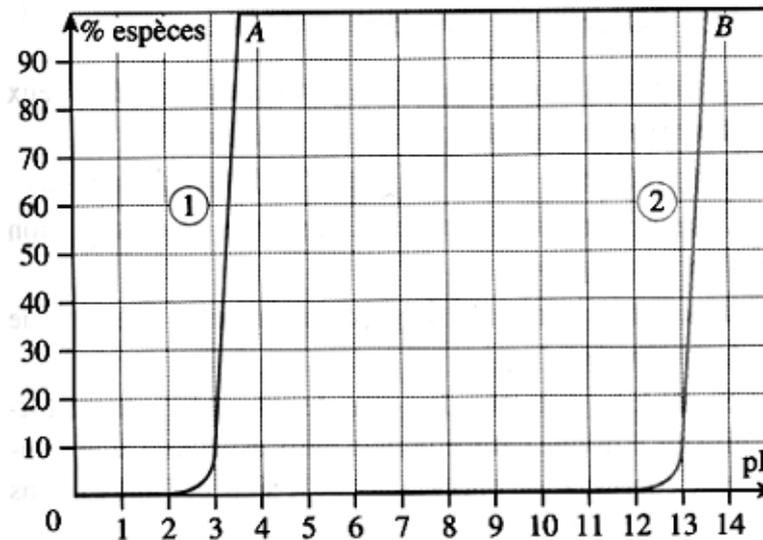


Cette réaction (1) étant très favorable dans le sens direct ( $K > 1$ ), on en déduit que  $\text{Hg}^{2+}$  est un meilleur accepteur de  $\text{I}^-$  que  $\text{Pb}^{2+}$ .

- 3) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$ , toutes deux aux concentrations apportées :

$$C_0 = [\text{Pb}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les graphes tracés représentent le pourcentage de cations métalliques présents dans la solution en fonction de  $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$ .



- a) Que représentent les points anguleux A et B ? Identifier les deux courbes tracées. **(3 points)**

Initialement, la solution ne contient pas de  $I^-$  ( $pI \rightarrow +\infty$ ) et les ions  $Pb^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  sont tous deux à la concentration  $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En pourcentage, **100% des cations sont en solution**, la solution est **limpide**.

Puis on ajoute des ions  $I^-$  : rien ne se passe jusqu'au point B ( $pI_B = 13,6$ ). **À droite de B, les courbes 1 et 2 sont confondues à la valeur 100%**. La solution est **limpide**, il n'y a pas assez d'ions  $I^-$  pour saturer la solution, ni en  $PbI_2$ , ni en  $HgI_2$ .

**Le point B est un point anguleux. Cela traduit une rupture d'équilibre, en l'occurrence l'apparition d'un précipité.** D'après la question précédente, on sait que  $Hg^{2+}$  est un meilleur accepteur de  $I^-$  que  $Pb^{2+}$ , c'est donc le précipité  $HgI_2$  qui apparaît en B.

Si on continue d'ajouter  $I^-$ , cela entraîne la précipitation de  $HgI_2$ , donc la diminution de la concentration de  $Hg^{2+}$  :

**La courbe ② représente donc la concentration de  $Hg^{2+}$ , exprimée en pourcentage de  $C_0$ .**

Lorsque  $Hg^{2+}$  a quasiment disparu, le pI peut à nouveau baisser au fur et à mesure qu'on apporte  $I^-$ . La courbe ① reste à 100% jusqu'en A, où un nouveau point anguleux survient, ( $pI_A = 3,6$ ), ce qui traduit cette fois le début de précipitation de  $PbI_2$ . On observe alors la chute de la concentration de  $Pb^{2+}$  de la même façon que précédemment :

**La courbe ① représente donc la concentration de  $Pb^{2+}$ , exprimée en pourcentage de  $C_0$ .**

- b) En déduire les produits de solubilité de  $PbI_2$  et  $HgI_2$ . **(2 points)**

Pour trouver le produit de solubilité de  $HgI_2$ , on utilise les coordonnées du point B : en effet, en B le  $K_s$  **devient applicable** et la concentration de  $Hg^{2+}$  est encore à 100%, donc  $[Hg^{2+}] = C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , d'où :

$$K_s(HgI_2) = C_0 \times [I^-]_B^2 = 0,1 \times (10^{-13,6})^2 \approx 6 \cdot 10^{-29}$$

De même en A pour  $\text{PbI}_2$  :

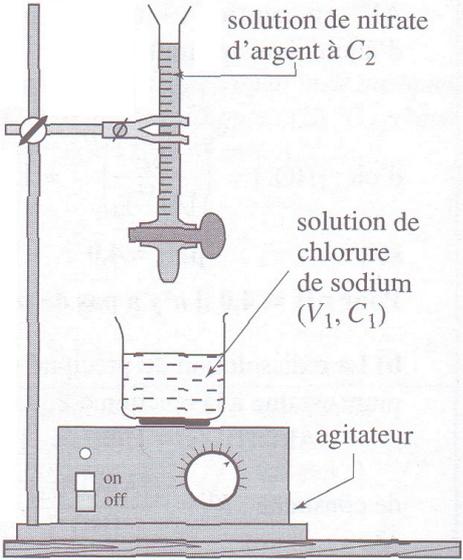
$$K_s(\text{PbI}_2) = C_0 \times [\text{I}^-]_A^2 = 0,1 \times (10^{-3,6})^2 \approx 6 \cdot 10^{-9}$$

- c) Déterminer la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence des ions  $\text{Hg}^{2+}$  avec un précipité d'iodure de plomb, puis conclure. **(1,5 points)**

$$K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2}{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2} = \frac{K_s(\text{PbI}_2)}{K_s(\text{HgI}_2)} = \frac{6 \cdot 10^{-9}}{6 \cdot 10^{-29}} = 10^{20} \gg 10^4$$

La réaction est totale.

**Exercice 2 : Titrage par précipitation des ions chlorure par les ions argent dans des conditions de répétabilité, puis dans des conditions de reproductibilité. (9,5 points)**

<p>On s'intéresse au titrage des ions chlorure <math>\text{Cl}^-</math> par les ions argent <math>\text{Ag}^+</math>.</p> <p>Pour cela, on place dans un bécher un volume <math>V_1</math> de solution de chlorure de sodium, de concentration inconnue <math>C_1</math>.</p> <p>On ajoute progressivement un volume <math>V_2</math> de solution de nitrate d'argent, de concentration parfaitement connue <math>C_2</math>, à l'aide d'une burette.</p>	 <p>Dispositif utilisé pour le titrage.</p>
---	--

- 1) Écrire la réaction de titrage. Montrer que celle-ci est quantitative. **(1 point)**  
Donnée :  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$



La réaction est donc bien quantitative.

- 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. **(1 point)**

$$n_{\text{initial}}(\text{Cl}^-) = n_{\text{ajouté}}(\text{Ag}^+)$$

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

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

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 ? **(1 point)**

Les mesurages répétés ont été effectués avec la même procédure de mesure, sur le même échantillon, dans le même laboratoire, par le même opérateur, sur le même équipement pendant un laps de temps relativement court.

- 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. **(1,5 points)**

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 :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{et} \quad \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{et} \quad \text{CV}\% = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} \times 100$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} = 0,1008 \text{ mol. L}^{-1} \quad \text{et} \quad \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\text{et} \quad \text{CV} = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{C}} \times 100 = 1,86 \%$$

- c - On considère que la méthode de dosage est répétable si  $\text{CV}\% < 2 \%$ . Conclure. **(0,5 point)**

$$\text{CV}\% = 1,86 \% < 2 \%, \text{ la méthode est donc répétable.}$$

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 ? **(1 point)**

Les mesurages répétés ont été effectués avec la même procédure de mesure, sur le même échantillon, dans des laboratoires différents, par des opérateurs différents, sur des équipements différents sur des moments différents.

- 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. **(2 points)**

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 :

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

$C = 0,74 < 0,781$  : valeur critique à 5 %, donc aucun laboratoire participant à l'étude n'est rejeté pour le critère de fidélité.

$G_{\max} = 0,77$  et  $G_{\min} = 1,55$  valeurs  $< 1,887$  valeur critique à 5 %, donc aucun laboratoire participant à l'étude n'est rejeté pour le critère de justesse.

- 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  $s_R^2$ . **(1,5 points)**

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 :

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

$$s_r^2 = 2,83 \text{ mmol}^2 \cdot \text{L}^{-2} ; s_L^2 = 0,85 \text{ mmol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \text{ et } s_R^2 = 3,68 \text{ mmol}^2 \cdot \text{L}^{-2}.$$

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