

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 Pb^{2+} donnent un précipité jaune et les ions Hg^{2+} un précipité rouge-orangé.

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



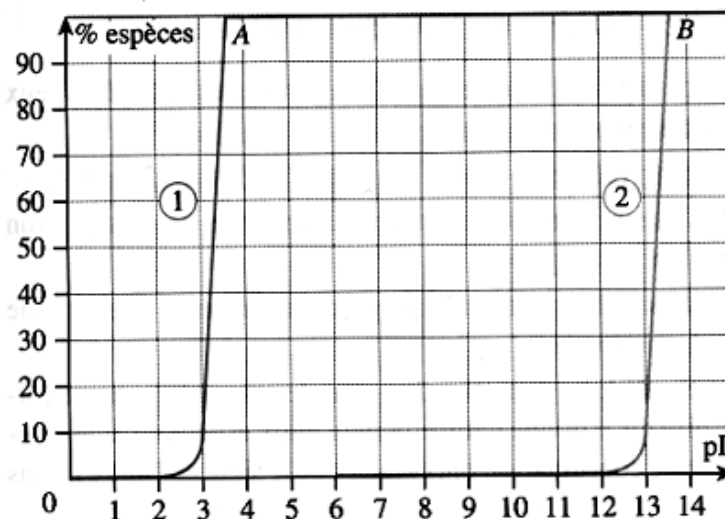
- 1) Écrire les équations de précipitations de chaque couple.

Lorsque l'on ajoute goutte à goutte des ions 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 ?
- 3) Le document ci-après correspond à la simulation de l'ajout d'une solution d'ions iodure à une solution équimolaire en ions Pb^{2+} et 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 $\text{pI} = -\log[\text{I}^-]$.



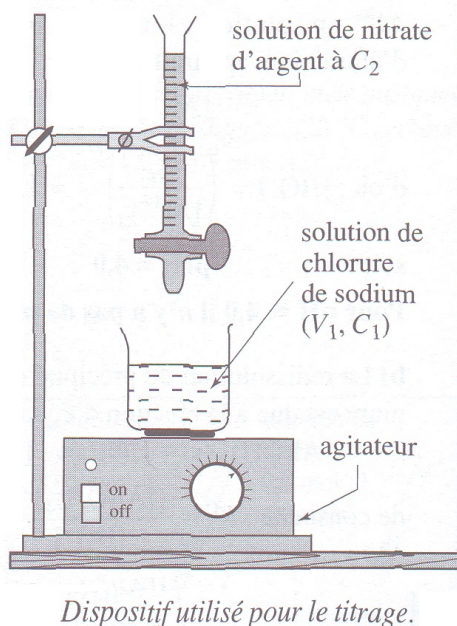
- Que représentent les points anguleux A et B ? Identifier les deux courbes tracées.
- En déduire les produits de solubilité de PbI_2 et HgI_2 .
- Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction qui se produit lorsqu'on met en présence des ions Hg^{2+} avec un précipité d'iodure de plomb, puis conclure.

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)

On s'intéresse au titrage des ions chlorure Cl^- par les ions argent 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.



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

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 :

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

- 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 :

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

- 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 :

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

FIN DE L'ÉPREUVE

1^{ère} ETAPE : Tableau des mesures réalisées par les différents laboratoires

2^{ÈME} ETAPE : Analyse des valeurs mesurées par les différents laboratoires

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

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

$$G_{\min} =$$

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