

Correction du CG 3 - Analyse (sur 40 points) (2h00)

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

Exercice 1 : Influence de la température, de la vitesse d'agitation et de la concentration d'un additif sur l'opacité d'une solution. (22 points)

Dans une solution habituellement fabriquée à 30°C sous agitation (200 tours/min) un léger trouble apparaît.

L'expérimentateur désire en connaître la (les) cause(s) et pense que 3 facteurs peuvent jouer :

- la température
- la vitesse d'agitation
- la concentration d'un additif habituellement présent à 0,30 % (p/v)

Le trouble se mesure par un indice d'opacité traduisant l'impression visuelle que donne l'intensité du « louche », indice d'autant plus grand que la solution est trouble.

facteurs	niveaux	
A = température	20°C	40°C
B = vitesse d'agitation	100 t/min	300 t/min
C = concentration additif	0,1 %	0,5 %

- 1) **Quel plan factoriel complet doit-on choisir ? (1 point)**

Un plan 2³

- 2) **Remplir la matrice d'expérience qui est fournie en annexe 1 (à rendre avec la copie) avec les résultats expérimentaux obtenus. (3 points)**

n° d'essai	A	B	C	Réponse Indice d'opacité
1	-	-	-	0
2	+	-	-	4,7
3	-	+	-	0
4	+	+	-	11,5
5	-	-	+	9
6	+	-	+	14,5

7	-	+	+	5,1
8	+	+	+	18,7

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 sans arrondir les résultats. Vous donnerez un exemple de calcul pour le coefficient a_{13} . (8 points)

n° d'essai	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Réponse
1	+	-	-	-	+	+	+	-	0
2	+	+	-	-	-	-	+	+	4,7
3	+	-	+	-	-	+	-	+	0
4	+	+	+	-	+	-	-	-	11,5
5	+	-	-	+	+	-	-	+	9
6	+	+	-	+	-	+	-	-	14,5
7	+	-	+	+	-	-	+	-	5,1
8	+	+	+	+	+	+	+	+	18,7
moyenne ou effet ou interaction	7,9375	4,4125	0,8875	3,8875	1,8625	0,3625	-0,8125	0,1625	/

$$a_{13} = \frac{1}{8}(0 - 4,7 + 0 - 11,5 - 9 + 14,5 - 5,1 + 18,7) = 0,3625$$

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

$$Y = 7,9375 + 4,4125.A + 0,8875.B + 3,8875.C + 1,8625.AB + 0,3625.AC - 0,8125.BC + 0,1625.ABC$$

L'expérimentateur avait constaté depuis longtemps la présence de ce trouble lors des préparations successives dans les conditions habituelles (30°C, agitation 200 t/min., additif 0,3 %).

A chaque préparation, il mesurait l'opacité pour s'assurer qu'elle ne dépassait pas une limite fixée. En étudiant la distribution de 50 mesures d'opacité dans ces conditions, il trouve que les valeurs individuelles semblent se répartir suivant une loi normale :

- de moyenne 7,85
- d'écart-type $s = 2,45$

- 5) Calculer les intervalles de confiance IC pour chaque coefficient (On prendra $t_{0,975} = 2,0086$ avec un risque de 2,5 %). On rappelle que l'intervalle de confiance se calcule selon la relation : (2 points)

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

On prend ici $N = 8$, donc finalement on obtient : $IC = a_i \pm 1,7399$

$$IC(a_0) = [6,1976 ; 9,6774]$$

$$\begin{aligned} IC(a_1) &= [2,6726 ; 6,1524] \\ IC(a_2) &= [-0,8524 ; 2,6274] \\ IC(a_3) &= [2,1476 ; 5,6274] \\ IC(a_{12}) &= [0,1226 ; 3,6024] \\ IC(a_{13}) &= [-1,3774 ; 2,1024] \\ IC(a_{23}) &= [-2,5524 ; 0,9274] \\ IC(a_{123}) &= [-1,5774 ; 1,9024] \end{aligned}$$

- 6) **En déduire les effets et interactions qui ne sont pas significatifs en justifiant vos choix. (2 points)**

Tous les effets ou interactions dont l'intervalle de confiance comprend la valeur 0 ne sont pas significatifs. L'effet B, et toutes les interactions sauf AB ne sont pas significatifs.

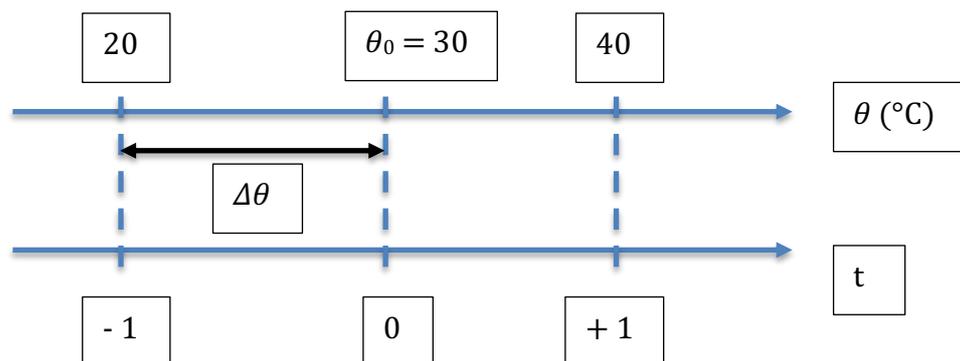
- 7) **Réécrire alors le modèle et indiquer quelles sont les valeurs des facteurs à prendre en compte pour minimiser l'indice d'opacité. (2 points)**

$$Y = 7,9375 + 4,4125.A + 3,8875.C + 1,8625.AB$$

Y doit être le plus faible possible, il faut choisir :

- Une température basse à 20 °C (A = -1) ;
- Une vitesse d'agitation maximale, on prendra 300 t/min (B = +1) pour que l'interaction AB soit minimale ;
- Une concentration en additif de 0,1 % (C = -1)

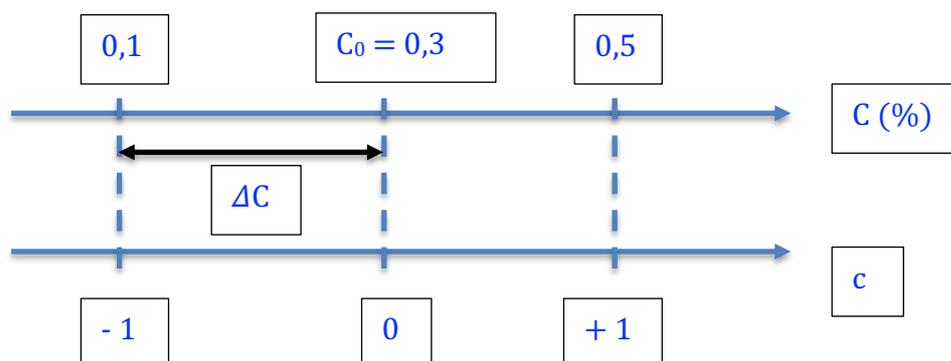
- 8) On veut tester expérimentalement le modèle obtenu en effectuant un essai à une température $\theta = 23$ °C pour une concentration en additif de 0,15 %. **Calculer les variables centrées réduites correspondante et en déduire l'indice d'opacité que l'on peut espérer obtenir dans ces conditions.** On rappelle, l'équivalence entre variables naturelles et codées centrées réduites, dans le cadre de la température : **(3 points)**



On peut exprimer t en fonction de θ , selon :

$$t = \frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta} = \frac{23 - 30}{10} = \frac{-7}{10} = -0,7$$

De la même façon, on peut exprimer c (variable centrée réduite) de C selon :



$$c = \frac{C - C_0}{\Delta C} = \frac{0,15 - 0,3}{0,2} = \frac{-0,15}{0,2} = -0,75$$

D'où l'indice d'opacité que l'on peut espérer obtenir :

$$Y = 7,9375 + 4,4125 \times (-0,7) + 3,8875 \times (-0,75) + 1,8625 \times (-0,75) = 0,63$$

Exercice 2 : Complexes du nickel (II) avec l'éthylènediamine (19 points)

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, notée en par la suite, est un ligand bidentate. Ce ligand donne, avec le ions nickel (II), Ni^{2+} , trois complexes : $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$; $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ de constante globale de formation $\log\beta_1 = 7,5$; $\log\beta_2 = 12,8$; $\log\beta_3 = 16,5$.

1) **Que veut dire bidentate ? (1 point)**

Le ligand peut former deux liaisons avec le cation central.

2) **Donner le nom de ces 3 complexes. (1,5 point)**

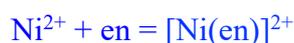
$[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$: ion ethylènediamine nickel (II)

$[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$: ion diethylènediamine nickel (II)

et $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$: ion triethylènediamine nickel (II)

3) **Écrire les 3 équations successives de formation de ces 3 complexes. (3 points)**

Équation de formation du complexe $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$:



Équation de formation du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$:



Équation de formation du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$:



4) Écrire les constantes de formation successives K_{fi} ($i = 1, 2,$ et 3) des 3 équations précédentes, en fonctions des concentrations des espèces chimiques mises en jeu.

(3 points)

$$K_{f1} = \frac{[[\text{Ni(en)}]^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{en}]} ; K_{f2} = \frac{[[\text{Ni(en)}_2]^{2+}]}{[[\text{Ni(en)}]^{2+}] \cdot [\text{en}]} ;$$

$$K_{f3} = \frac{[[\text{Ni(en)}_3]^{2+}]}{[[\text{Ni(en)}_2]^{2+}] \cdot [\text{en}]}$$

5) Donner les relations entre les pK_{di} et les K_{fi} ($i = 1, 2,$ et 3) ?

Montrer que $pK_{d1} = 7,5$; $pK_{d2} = 5,3$ et $pK_{d3} = 3,7$. (1,5 points)

On donne :

$$K_{f1} = \beta_1 ; K_{f2} = \beta_2/\beta_1 \text{ et } K_{f3} = \beta_3/\beta_2.$$

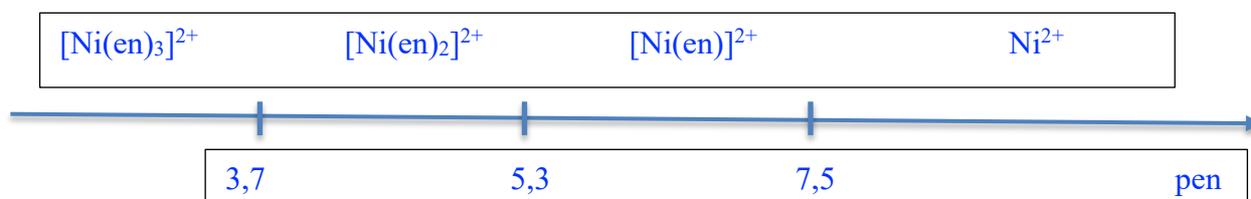
$$pK_{di} = \log K_{fi}$$

$$pK_{d1} = \log K_{f1} = \log \beta_1 = 7,5$$

$$pK_{d2} = \log K_{f2} = \log \beta_2/\beta_1 = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 12,8 - 7,5 = 5,3$$

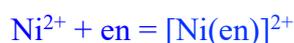
$$pK_{d3} = \log K_{f3} = \log \beta_3/\beta_2 = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 16,5 - 12,8 = 3,7$$

6) Tracer le diagramme de prédominance en fonction de $\text{pen} = -\log[\text{en}]$ (2 points)



7) Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 20,0 mL de solution d'éthylènediamine à $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas-là, seul, le complexe avec un seul ligand se forme.

- a - Ecrire l'équation de formation du complexe et montrer que la réaction est totale. (1 point)



La constante de cet équilibre vaut $K_{f1} = \beta_1 = 10^{7,5} \gg 10^4$, donc la réaction est bien totale.

- b - Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre à l'aide d'un tableau d'avancement volumique. (2 points)



e.i	0,05	0,025	0
e.f	0,05 - x	0,025 - x	x

Le réactif limitant étant l'éthylènediamine : $x = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

On peut déterminer la concentration exacte de ce réactif en utilisant la constante β_1 :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ni(en)}]^{2+}}{[\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{en}]}$$

$$\Rightarrow [\text{en}] = \frac{[\text{Ni(en)}]^{2+}}{\beta_1 \cdot [\text{Ni}^{2+}]} = \frac{0,025}{10^{7,5} \times 0,025} = 10^{-7,5} = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : $[\text{Ni(en)}]^{2+} = [\text{Ni}^{2+}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$

- c - En calculant pen, et en utilisant le diagramme de prédominance de la question 5), indiquer les espèces prédominantes dans la solution. (1 point)

$\text{pen} = -\log(3,16 \cdot 10^{-8}) = 7,5$, donc ce sont bien les espèces $[\text{Ni(en)}]^{2+}$ et Ni^{2+} qui prédomine.

8) Dans 20,0 mL de solution de Ni^{2+} à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute à présent 30,0 mL de solution d'éthylènediamine à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ce cas-là, il se forme $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ du complexe $[\text{Ni(en)}_3]^{2+}$ qui se dissocie selon la réaction suivante :



De constante $K^0 = 10^{-3,7}$

- a - Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre à l'aide d'un nouveau tableau d'avancement volumique. (2 points)



e.i	0,04	0	0
e.f	0,04 - x	x	x

L'avancement se calcule à l'aide de la constante K^0 :

$$K^0 = \frac{[\text{Ni(en)}_2]^{2+} \cdot [\text{en}]}{[\text{Ni(en)}_3]^{2+}} = \frac{x^2}{0,04 - x}$$

$$x^2 = 0,04 \cdot 10^{-3,7} - 10^{-3,7} \cdot x$$

Soit l'équation du second degré à résoudre : $x^2 + 10^{-3,7}.x - 4.10^{-5,7} = 0$

À l'aide de la calculatrice, on obtient : $x = 2,73.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Conclusion : $[[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}] = [\text{en}] = 2,73.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}] = 0,04 - 2,73.10^{-3}$

Soit $[[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}] = 3,73.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- b - **En calculant pen, et en utilisant le diagramme de prédominance de la question 5), indiquer les espèces prédominantes dans la solution. (1 point)**

$\text{pen} = -\log(2,73.10^{-3}) = 2,6$, c'est donc bien le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ qui prédomine.

FIN DE L'ÉPREUVE

ANNEXE 1 : Matrice d'expériences

n° d'essai	A	B	C	Réponse Indice d'opacité
1				0
2				4,7
3				0
4				11,5
5				9
6				14,5
7				5,1
8				18,7

ANNEXE 2 : Matrice des effets et interactions

n° d'essai	I	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	Réponse
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
moyenne ou effet ou interaction	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₁₂	a ₁₃	a ₂₃	a ₁₂₃	/