Statistiques - Juin 2015

Extrait de la table de Student

d.d.l.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0,05}$	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23

1. **Dosage d'une solution étalon**

   Une solution étalon de soude 0,1 M a été dosée par 10 opérateurs différents ; la moyenne et l'écart-type des 10 résultats sont respectivement $m = 0{,}12$ M et $s = 0{,}01$ M

   (a) Calculer l'écart-type de la moyenne ; préciser son unité

   (b) Calculer l'intervalle de confiance de la moyenne au risque 5 %

   (c) La moyenne observée est-elle conforme à la concentration théorique ?

   (d) Quelle hypothèse a-t-il fallu faire pour justifier les calculs précédents ?

2. **Produit ionique des alcools**

   Le produit ionique des alcools est défini par l'équilibre ;

$$R - OH + R - OH \rightleftharpoons R - OH_2^+ + R - O^-$$

$$K_s = [R - OH_2^+][R - O^-]$$

$$pK_s = -\log K_s$$

   La valeur de pK_s est liée à la constante diélectrique D par une relation du type :

$$pK_s = a + \frac{b}{D} \tag{1}$$

   On connaît les résultats suivants :

solvants	D	pK_s
eau	78,5	14
éthanol	24,3	19,1
isopropanol	18,3	20,8
méthanol	32,6	16,7

(a) Vérifier graphiquement la validité de la relation (1) pour ces solvants.

(b) Par régression linéaire à l'aide d'un ordinateur, on a obtenu :

$$pK_s = (11,86 \pm 0,44) + \frac{(166 \pm 12)}{D}$$

(résultats sous forme : valeur estimée $\pm$ écart-type)

En déduire les intervalles de confiance au risque 5 % pour les paramètres a et b

(c) Pour le n-propanol, on a : $D = 20{,}1$. Estimer son pK_s

(d) On veut calculer la précision de l'estimation précédente ; pour cela on doit tenir compte du fait que les estimations des paramètres de la droite de régression ne sont pas indépendantes ; on utilise donc la formule :

$$\mathrm{Var}(a + bx) = \mathrm{Var}(a) + x^2 \cdot \mathrm{Var}(b) + 2x \cdot \mathrm{Cov}(a, b)$$

avec ici (également donnée par l'ordinateur) : $\mathrm{Cov}(a, b) = -4,63$

En déduire l'intervalle de confiance au risque 5 % pour le pK_s du n-propanol.