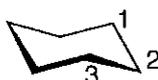


Durée : **2h00** (*Aucun document ni appareil électronique n'est autorisé*)

20 juin 2022 (11h-13h)

**Exercice 1 :**

1) Redessiner sur votre copie, le cyclohexane suivant :



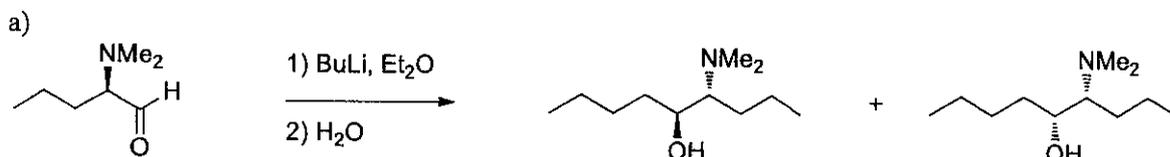
Dans un premier temps, placer en positions 1 et 3, les groupements OH en position axiale et H en position équatoriale. Toutes les autres positions portent des atomes d'hydrogène.

2) Déterminer alors la stéréochimie des carbones 1 et 3. La molécule est-elle chirale ou non ? Justifier.

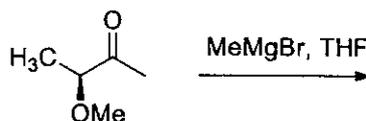
3) Représenter de nouveau la molécule obtenue en 1) et disposez sur le carbone 2, un groupement H en position équatoriale et un groupement Cl en position axiale. Déterminer la stéréochimie du carbone 2. Comment appelle-t-on ce carbone ?

**Exercice 2 :**

Expliquez la stéréosélectivité de l'attaque du nucléophile BuLi sur le dérivé carbonylé à l'aide du modèle de Cram ou Felkin-Anh. Représentez les différents états de transition.



b) Dans ce cas, représenter le composé majoritaire attendu à l'aide du modèle de Cram chélate. Justifier.



**Exercice 3 :**

Parmi les quatre structures suivantes, il y a :

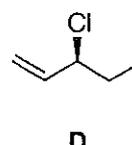
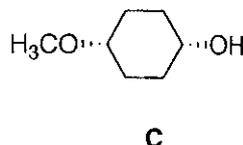
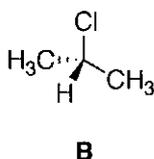
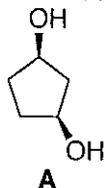
a) Une molécule chirale

b) Un composé *méso*

c) Deux molécules chirales

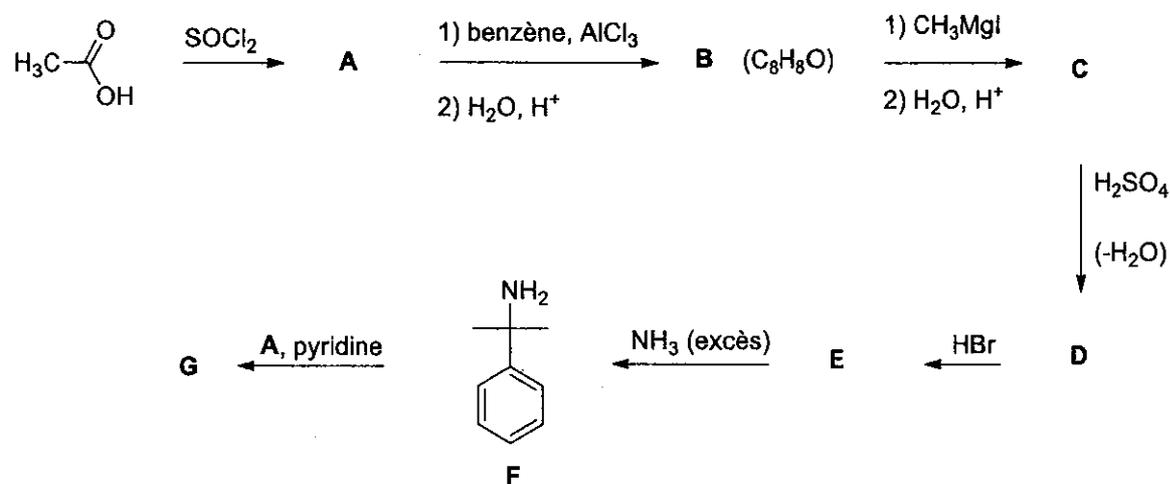
d) Deux composés *méso*

Choisir la(es) bonne(s) réponse(s) en justifiant.



#### Exercice 4 :

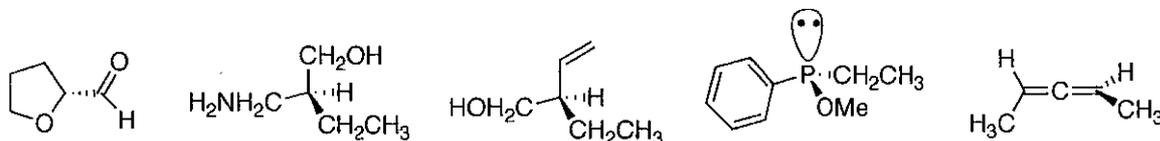
A partir de l'acide acétique, on réalise les transformations suivantes :



- 4.1/ Donner les structures des composés **A** à **G** en précisant les mécanismes réactionnels correspondants.
- 4.2/ Préciser dans la réaction de Friedel et Craft si l'agent acylant est sous forme d'électrophile actif ou discret.
- 4.3/ Préciser dans l'étape permettant la formation de **E** à partir de **D** les différents isomères obtenus.
- 4.4/ Préciser le rôle de la pyridine lors de la transformation de **F** vers **G**.

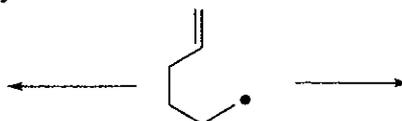
#### Exercice 5 :

En justifiant, donner la configuration absolue des centres stéréogènes des molécules représentées ci-dessous :



#### Exercice 6 :

1) Représenter les deux composés obtenus par cyclisation radicalaire. D'après les règles de Baldwin, comment nomme-t-on ces deux cyclisations ?



2) Les composés azoïques et phosphoriques sont de très bons précurseurs pour l'obtention de radicaux. Représenter la formule générale de ces deux familles de molécules et représenter la formation des radicaux à partir de celles-ci.

### Synthèse Organique 3

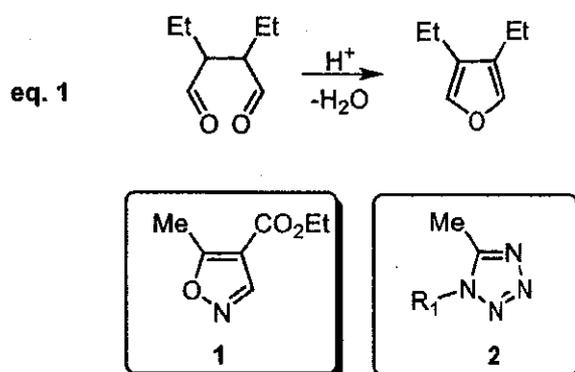
2<sup>e</sup> session

Durée : 2h

#### Chimie des hétérocycles

#### Exercice 1 : Synthèse d'hétérocycles aromatiques à 5 chaînons

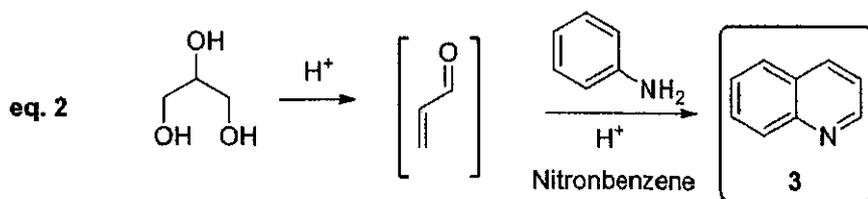
La synthèse d'hétérocycles à 5 chaînons possédant un hétéroatome endocyclique peut être effectuée par la réaction de Paal-Knorr (eq. 1) pour les dérivés furaniques, par une réaction de Knorr pour la synthèse d'un pyrrole ou encore par la réaction de Hinsberg pour obtenir des dérivés thiophènes. En revanche, les cycloadditions 1,3 dipolaires sont des outils plus efficaces pour la synthèse d'hétérocycles à 5 chaînons comportant **plusieurs hétéroatomes**, comme les composés **1** et **2**.



- Donnez le mécanisme détaillé de la réaction de Paal-Knorr (eq. 1)
- Donnez les produits de départ permettant de conduire à la formation des composés **1** et **2**

#### Exercice 2 : Synthèse de quinoléines

La réaction de Skraup permet d'obtenir des dérivés quinoléines (eq. 2) à partir d'aniline et de glycérol en présence d'acide fort (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La première étape est la formation de l'acroléine issue de la déshydratation du glycérol alors que l'aromatization finale est effectuée en présence de nitrobenzène.

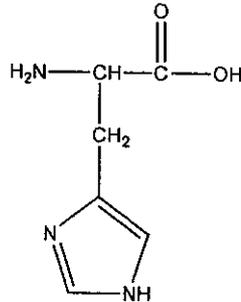


Donner un mécanisme détaillé de la condensation de l'aniline sur l'acroléine conduisant à la formation de la quinoléine **3**.

## Chimie des biomolécules

### Exercice 3 : Point isoélectrique

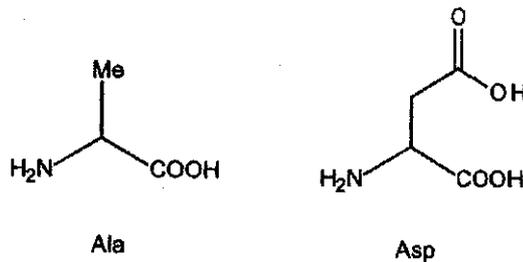
- a) Les pKa des groupements  $\alpha$ -COOH et  $\alpha$ -NH<sub>2</sub> de l'histidine sont respectivement 1.82 et 9.17. Le pHi de l'histidine 7.58. Calculer la valeur du résidu imidazole (de la chaîne latérale) de l'histidine.



- b) On veut séparer par électrophorèse le mélange suivant Ala, Glu, Arg. Schématiser la bande d'électrophorèse (i) à pH 9,5 (ii) à pH 6,0 et (iii) à pH 2,0 sachant que les pHi sont les suivants : Ala 6,00 ; Glu 3,20 et Arg 10,76.

### Exercice 4 - Synthèse d'un dipeptide.

A partir des acides aminés suivants :



- a) Ecrire la structure du dipeptide Ala-Asp. Indiquez clairement quel est l'acide aminé N-terminal et l'acide aminé C-terminal, la chaîne latérale de chaque acide aminé, ainsi que la liaison peptidique.
- b) Proposer une synthèse du dipeptide Ala-Asp en solution.
- c) Décrire ensuite la synthèse en phase solide.

Licence - Mention Chimie – S6

Module *Chimie des Solides*

Juin 2022 – session 2

*Sans document – Calculatrice non programmable autorisée*

*Toute réponse sera justifiée de manière claire et concise*

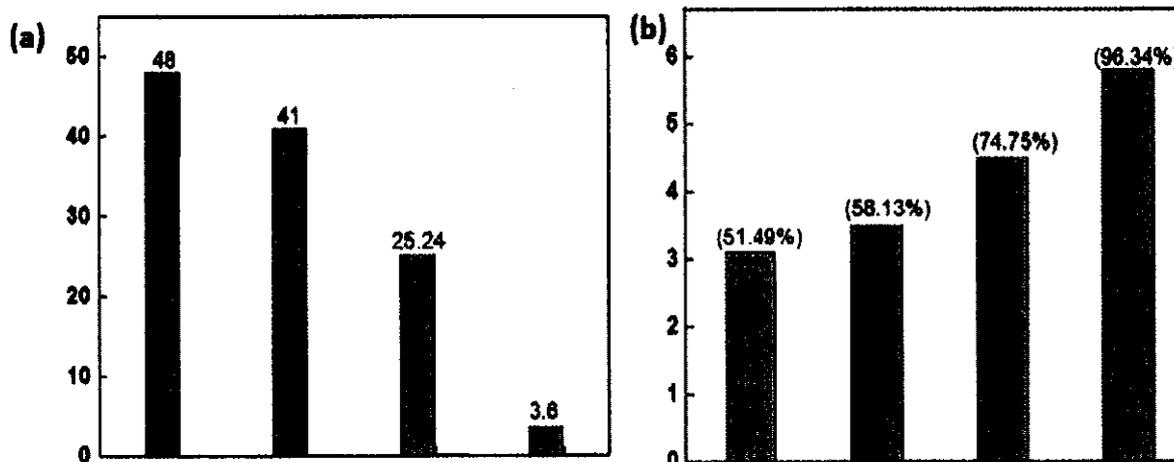
*Des annexes (tableau périodique, facteurs de conversion et constantes)*

*sont fournies en fin d'énoncé*

A – PROPRIETES de SYNTHESE

1. Définitions générales

- 1.1 - Donner la définition du retrait intervenant pour un matériau à la suite d'un processus de frittage.
- 1.2 - On se propose de considérer des graphes donnant - pour la perovskite  $\text{BaTiO}_3$  - l'évolution de compacité de la céramique frittée et de sa porosité en fonction de la température de frittage. Quatre températures sont considérées ; elles sont comprises entre 1200 et 1350°C (plus précisément 1200, 1250, 1300 et 1350°C). Identifier, dans chaque cas, l'abscisse des graphes (températures croissantes ou décroissantes) ainsi que la nature de la grandeur en ordonnées (l'une des deux propriétés citées ci-avant) de chacun des deux graphes présentés ci-dessous. Justifier.



## B – MATERIAUX CONDUCTEURS ELECTRONIQUES

### 1. Définitions générales / Semi-conducteurs intrinsèques

- 1.1 – Qu'appelle-t-on *métal*, *semi-conducteur* et *isolant* ? Comment peut-on établir cette classification ? Donner une description schématique des bandes d'énergie de ces trois catégories de solide. Que représente le niveau de Fermi ?
- 1.2 – Un échantillon de silicium présente une résistivité comprise entre 2 et 5  $\Omega \cdot \text{cm}$ . On donne pour ce matériau les caractéristiques suivantes :
  - Mobilité des électrons  $\mu_n = 1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
  - Mobilité des trous  $\mu_p = 450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Quelles sont la densité volumique en porteurs de charge *minimale* et *maximale* que l'on peut attendre pour ce composé ?

- 1.3 – La résistance électrique d'un matériau  $M_1$  chute d'un facteur deux lorsque la température s'élève de 20 à 50°C. La conductivité électrique d'un matériau  $M_2$  passe de 2.7 à 8.1  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  en faisant évoluer la température de 300 à 328 K. Utiliser ces deux informations pour donner la nature (métal ou semi-conducteur) des matériaux  $M_1$  et  $M_2$ .
- 1.4a – A la température ambiante (300 K), pour l'arséniure de gallium (GaAs), la concentration intrinsèque des porteurs de charge et la bande interdite valent respectivement :  $1,1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$  et 1,43 eV. Calculer le facteur A. On rappelle l'expression reliant la concentration de porteurs de charges intrinsèque au gap,  $E_g$ , (dans laquelle A est une constante dépendant du matériau) :

$$n_i = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \text{ (avec } E_g \text{ en Joules en SI).}$$

1.4b – On donne maintenant les valeurs suivantes de mobilités :  $\mu_e = 8500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\mu_t = 400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 300 K. Calculer la conductivité de ce semi-conducteur à 300 K. Quelle énergie minimum doit avoir un photon pour provoquer une transition électronique entre un niveau plein de la bande de valence et un niveau vide de la bande de conduction ? En déduire le domaine spectral d'absorption de ce matériau semi-conducteur.

### 2. Semi-conducteurs dopés

- 2.1 – On considère le dopage de GaAs selon deux possibilités : soit à partir de cadmium (Cd) ou à partir de sélénium (Se). Indiquez dans chaque cas le type de dopage réalisé (n ou p). Indiquer, pour ces deux possibilités, l'évolution induite par le dopage au niveau du diagramme de bandes du matériau. Commentez notamment l'introduction d'un nouveau niveau, l'évolution de la position du niveau de Fermi, et l'incidence au niveau de la conduction électronique.

- 2.2 – Soit un silicium **dopé n** ayant une résistivité de  $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ . Les données suivantes sont fournies :

Concentration intrinsèque pour le silicium pur :  $n_i = 1,5 \cdot 10^{10}$  (pour la température ambiante)

Mobilité des électrons (pour le silicium dopé) :  $\mu_e = 1425 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Mobilité des trous (pour le silicium dopé) :  $\mu_t = 450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Déterminer la teneur en porteurs de charges négatives et positives dans le silicium dopé.

## C- MATERIAUX CONDUCTEURS IONIQUES ou CONDUCTEURS MIXTES

### 1. Modèle de la liaison ionique

- 1.1 – Donner la relation de l'énergie réticulaire selon le modèle électrostatique de Born-Landé.

1.2 – Calculer l'énergie réticulaire de  $\text{CaF}_2$  selon ce modèle de Born-Landé. On utilisera la valeur de  $n = 8$  qui sera par ailleurs justifiée.

1.3 – Calculer l'énergie réticulaire de  $\text{CaF}_2$  selon la méthode du cycle de Born-Haber.

Données numériques	Données thermodynamiques
Charge élémentaire: $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$\Delta H_f^\circ(\text{CaF}_2) = -1228 \text{ kJ/mole}$
Permittivité du vide: $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$\Delta H_{\text{sub}}^\circ(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ/mole}$
nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$	$\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{F}_2) = 157 \text{ kJ/mole}$
Constante de Madelung = 2,519	$\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e} \quad \Delta H_i^\circ = 1735 \text{ kJ/mole}$
Distance inter ionique Ca-F = 2,35 Å	$\text{F(g)} \rightarrow \text{F(g)} + 1\text{e} \quad \text{AE} = 328 \text{ kJ/mole}$
Facteur de Landé: $n = 8$	

### 2. Notation des défauts ponctuels / défauts intrinsèques à la stœchiométrie / non-stœchiométrie dans les oxydes

- 2.1 – Le fluorure d'argent ( $\text{AgF}$ ) cristallise selon la structure de type NaCl. Des défauts de Schottky sont souvent présents dans ce composé.

2.1a – Rappeler ce qu'est un défaut de Schottky.

2.1b – Ecrire selon le formalisme de Kröger - Vink l'équation bilan de la formation d'un défaut de Schottky dans le fluorure d'argent.

2.1c – Quelle(s) équations bilan de la formation de défaut(s) de Frenkel dans le bromure d'argent ( $\text{AgBr}$ ) est(sont) susceptible(s) d'intervenir selon le formalisme de Kröger - Vink ? Justifier.

- 2.2a – Ecrire la réaction de création de défauts ponctuels de Schottky complet (*i.e.* l'équilibre associé au désordre de Schottky concernant l'ensemble des atomes) dans la perovskite, de formule chimique,  $\text{LaMnO}_3$ .

2.2b – En déduire la constante d'équilibre,  $K_s$ , correspondant à cette réaction de création de défauts ponctuels de Schottky dans la perovskite, de formule chimique,  $\text{LaMnO}_3$ .

- 2.3 – Pour la zirconne pure (non dopée), la non-stœchiométrie résulte – selon la valeur de  $p(\text{O}_2)$  – de l'existence de *deux catégories de défauts ponctuels*. Donner les deux équations de formation de défauts intervenant dans chaque cas et indiquer le type de conduction électronique attendu. Etablir la loi de variation de la conductivité  $\sigma = f(p\text{O}_2)$  à partir des équations de formation des défauts intervenant dans ce composé.

### 3. Dopage et choix des matériaux

- 3.1 – L'incorporation d'une faible quantité d'oxyde **MO** dans la zirconne ( $\text{ZrO}_2$ ) peut se faire selon deux mécanismes. Indiquer les réactions de formation des défauts et la formule de chacun des composés obtenus par :
- (i) création de lacunes anioniques (tous les sites cationiques sont occupés) ;
  - (ii) création d'interstitiels cationiques (tous les sites anioniques sont occupés).
- 3.2 – Un dopage par  $\text{M}_2\text{O}_3$  (M : dopant trivalent) de la cérine stœchiométrique,  $\text{CeO}_2$ , permet d'accroître la conductivité ionique intrinsèque du matériau.
- 3.2a – Donner, en notation de Kröger-Vink, l'équation correspondant à cette réaction selon le mécanisme prépondérant.
- 3.2b – Combien de lacune(s) introduit-on en substituant deux atomes de cérium par ce type de dopant (trivalent) dans la structure  $\text{CeO}_2$  ?
- 3.2c – Quelle modification se produirait sur le plan du taux de lacunes introduites en effectuant un dopage à partir d'un oxyde  $\text{M}'\text{O}$  constitué de cations  $\text{M}'$  divalents ?
- 3.2d – Reportez sur un graphe l'évolution de la conductivité ionique en fonction du taux de dopage. Justifier cette évolution en précisant la nature et l'origine des associations de défauts qui peuvent successivement se produire. Leur nomenclature sera explicitée dans chaque cas.

#### Constantes et facteurs de conversion :

charge élémentaire :  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  ; constante de Planck :  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  ;  
constante de Boltzmann :  $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  ; nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  ;  
1 eV =  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  ; Conversion de température :  $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273$  ; célérité :  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$  ;  
Permittivité du vide:  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$

## TABLEAU PERIODIQUE DES ÉLÉMENTS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	H 1																	He 2
	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
	Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Td 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103

# Complexes des éléments de transition

## Mardi 21 Juin 2022 8h15-10h15

### Complexes du Nickel

- 1) Schématiser les ions complexes  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{Cl})_6]^{4-}$ , déterminer leur groupe ponctuel de symétrie, expliciter leur nom.
- 2) Pour chacun des ions métalliques libres (Ni Z=28), vous préciserez leur configuration électronique, le nombre de micro-états issus de cette configuration et leur terme spectroscopique fondamental. Préciser, pour chaque terme spectroscopique : le nombre de microétats, la dégénérescence de spin et orbitalaire.
- 3) Comment le terme spectroscopique fondamental de ces ions libres éclate-t-il en symétrie octaédrique Oh et tétraédrique Td en champ faible. Déterminer l'état électronique le plus stable ou terme spectroscopique fondamental du complexe en champ faible puis en champ fort. Préciser sa dégénérescence de spin et orbitalaire.
- 4) Des mesures magnétiques montrent que  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{Cl})_6]^{4-}$  sont paramagnétiques. Interprétez ces résultats dans la théorie du champ cristallin ; donner la distribution électronique caractérisant l'ion nickel dans ces complexes.
- 5) Interpréter ces résultats dans le cadre de la théorie des liens de valence de Pauling.
- 6) Donner les distributions électroniques des ions complexes du Ni en symétrie Td.

#### Propriétés optiques

- 7) Le tableau ci-dessous donne les principales bandes d'absorption des différents complexes .

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{Cl})_6]^{4-}$
$10850 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=6$ )	$13935 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=7$ )	$7300 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=9$ )
$17440 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=5$ )	$25440 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=3$ )	$11980 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=5$ )
$28000 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=4$ )		$21730 \text{ cm}^{-1}$ ( $\epsilon=5$ )
$B=890 \text{ cm}^{-1}$	$B=940 \text{ cm}^{-1}$	$B=780 \text{ cm}^{-1}$

a -Déterminez le domaine spectral des bandes d'absorption et leur nature.

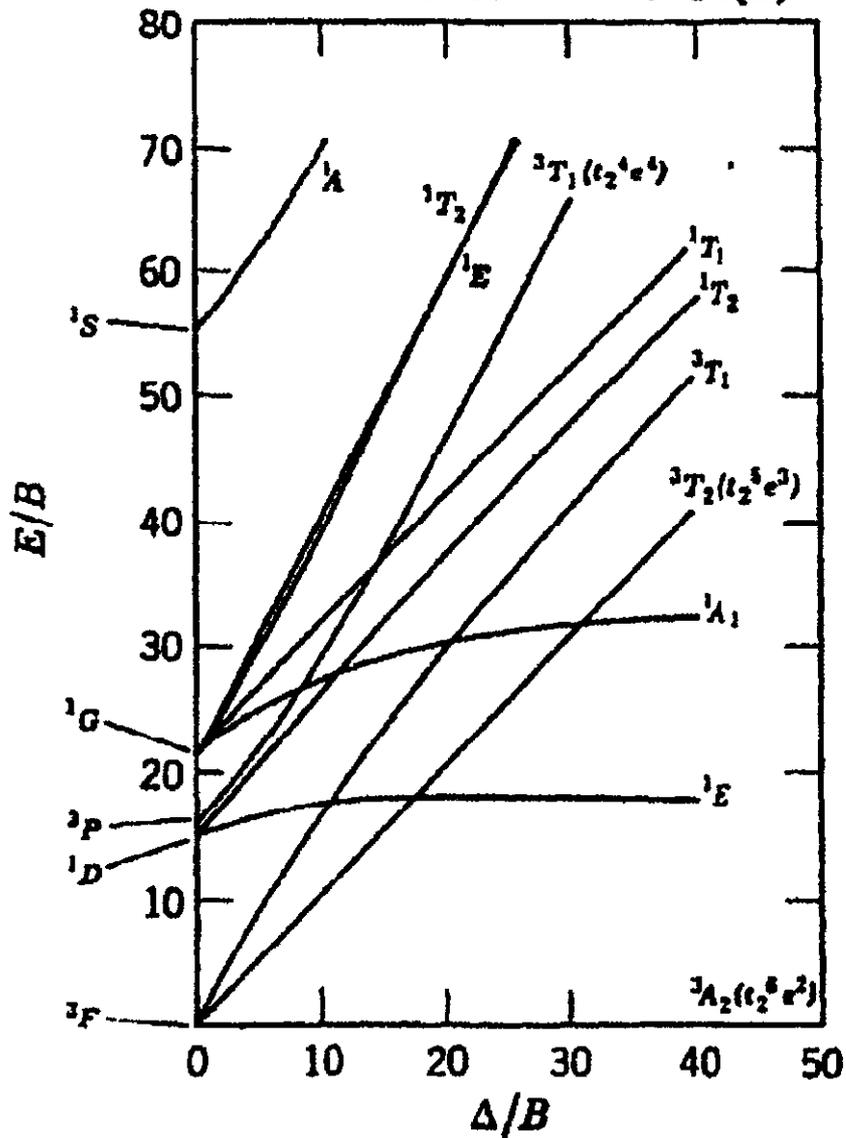
b-Utiliser le diagramme de Tanabe Sugano, afin de déterminer :

- la nature des états électroniques impliqués pour chacune des bandes d'absorptions
- la valeur de  $\Delta\theta h$  ( $\text{cm}^{-1}$ ). Etablir une série spectrochimique pour les trois ligands.

c-Les complexes sont-ils à spin fort ou à spin faible?

d- Les transitions obtenues respectent-elles les règles de sélection de spin et de Laporte. Ceci est-il en accord avec les valeurs des coefficients d'absorption  $\epsilon$ .

$d^8$   $B = 1080 \text{ cm}^{-1}$  for Ni(II)



Licence L3 Chimie

# Techniques de caractérisations croisées

Mercredi 22 juin 2022 – 11h00-13h00

Les téléphones portables ne sont pas autorisés et doivent être éteints pendant l'épreuve.

Les 2 parties doivent être traitées sur des copies séparées

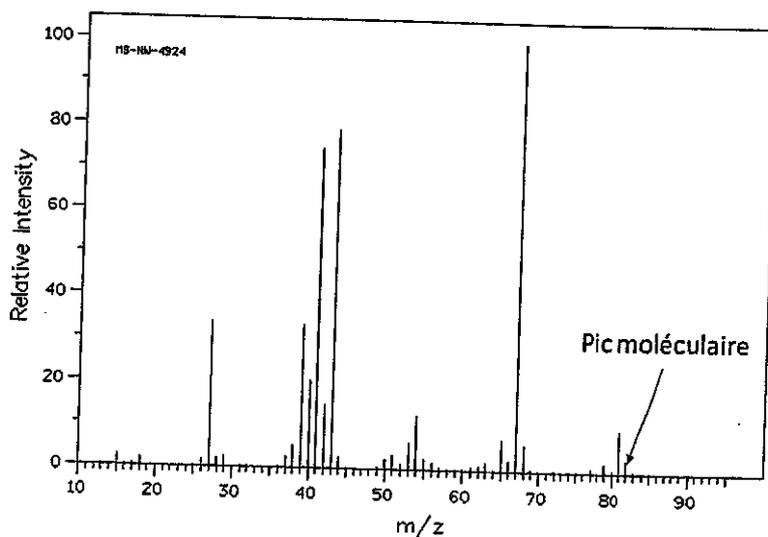
## 1<sup>ère</sup> partie : Composés Organiques (8 points)

Documents autorisés : 3 feuilles recto-verso (tables RMN/IR)

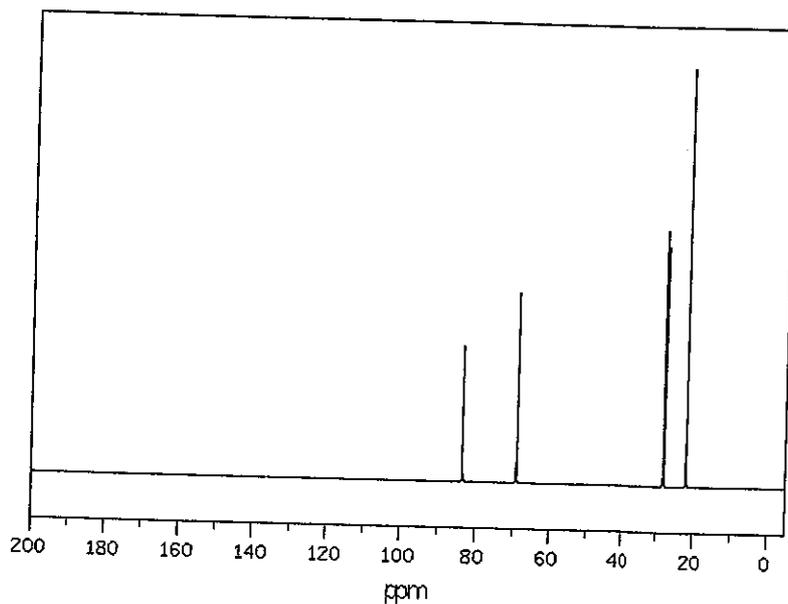
### Composé A

% C = 87,73 %    % H = 12,27 %

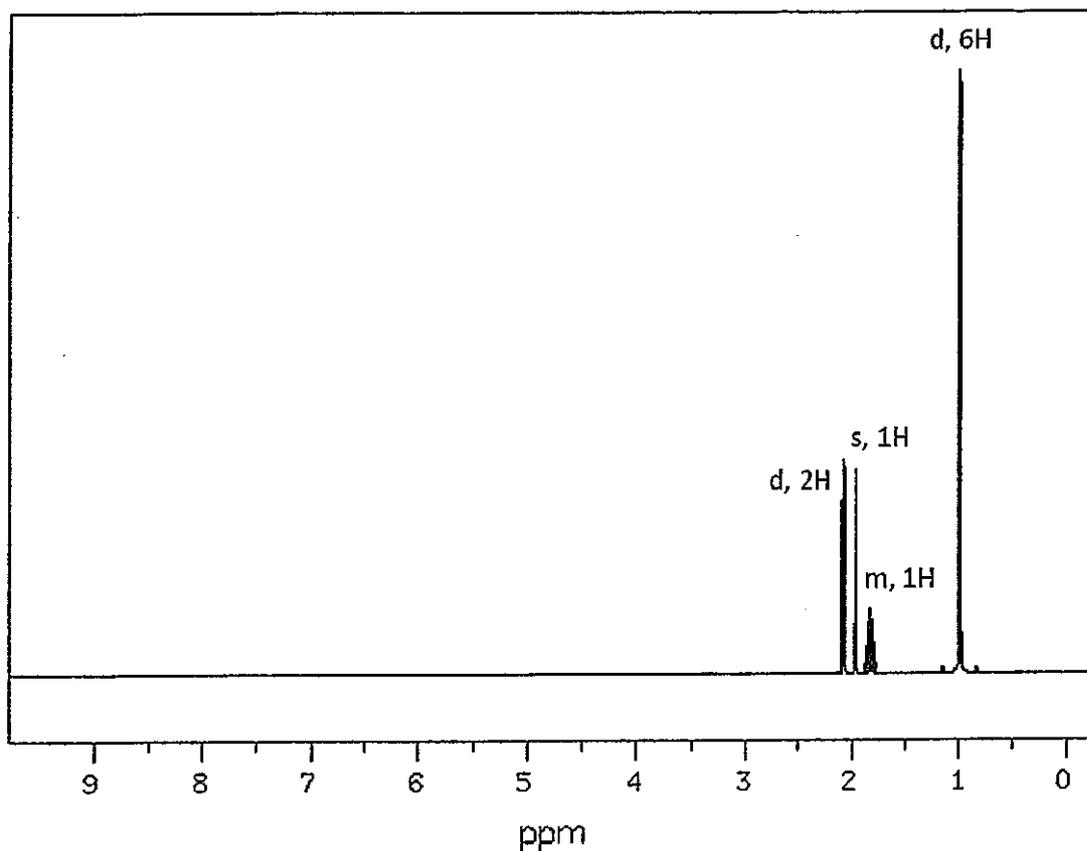
#### Spectre de masse



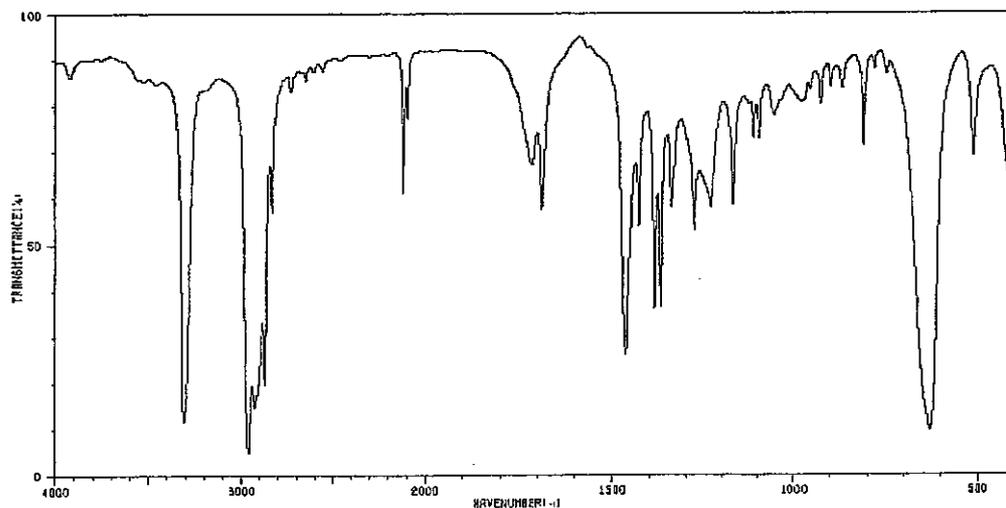
#### Spectre RMN 13C



### Spectre RMN 1H



### Spectre IR



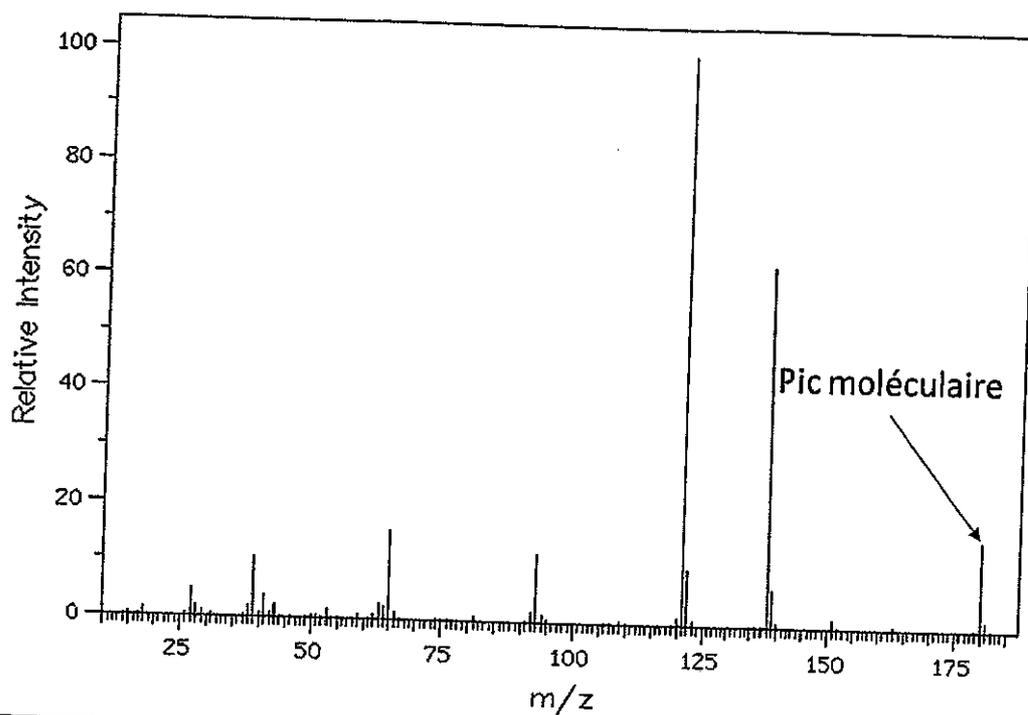
3311	11	2649	81	1387	35	1095	70	928	77
2951	4	2119	58	1370	35	1059	74	900	81
2928	14	2093	74	1343	57	1047	77	870	81
2916	17	1714	64	1279	62	992	79	812	68
2873	19	1687	55	1234	57	987	79	631	9
2836	55	1464	25	1170	57	980	79	513	65
2731	79	1428	62	1109	70	959	81	506	74

- 1) Quelle est la formule brute du composé A ?
- 2) Quel est le degré d'insaturation du composé A ?
- 3) Quelles sont les fonctions caractéristiques identifiées grâce au spectre IR ?
- 4) Proposer une structure pour A en attribuant les différents signaux des spectres RMN 1H et 13C.

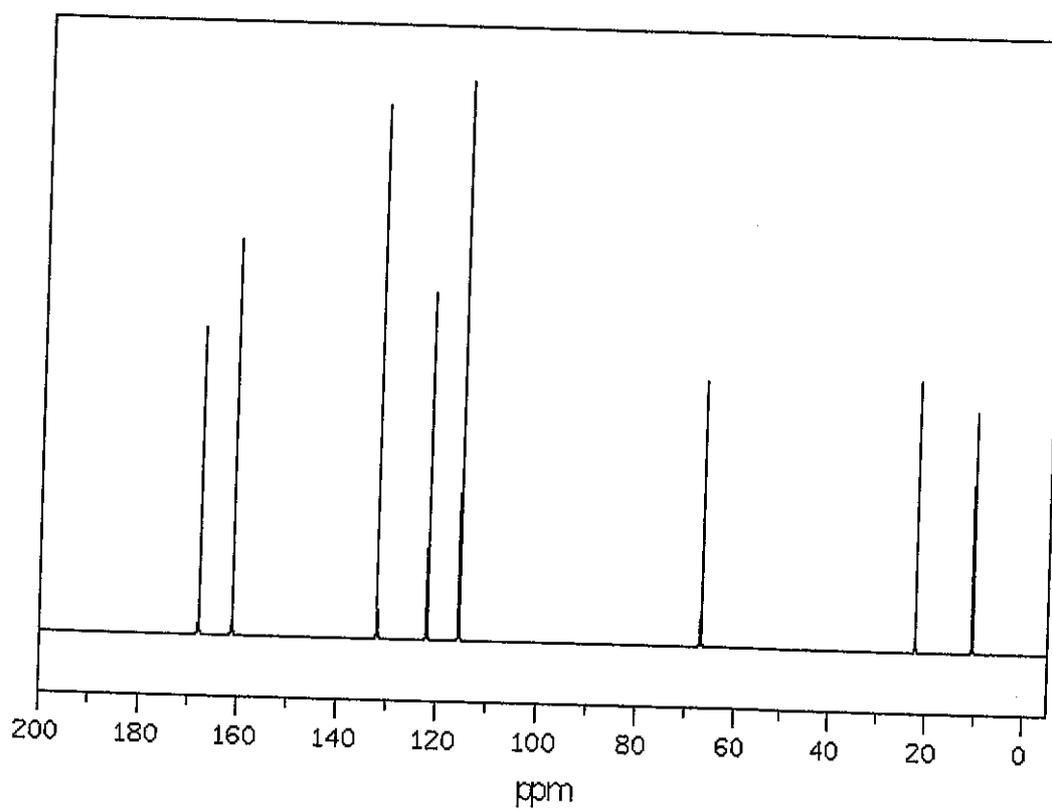
# Composé B

% C = 66,65 %    % H = 6,71 %

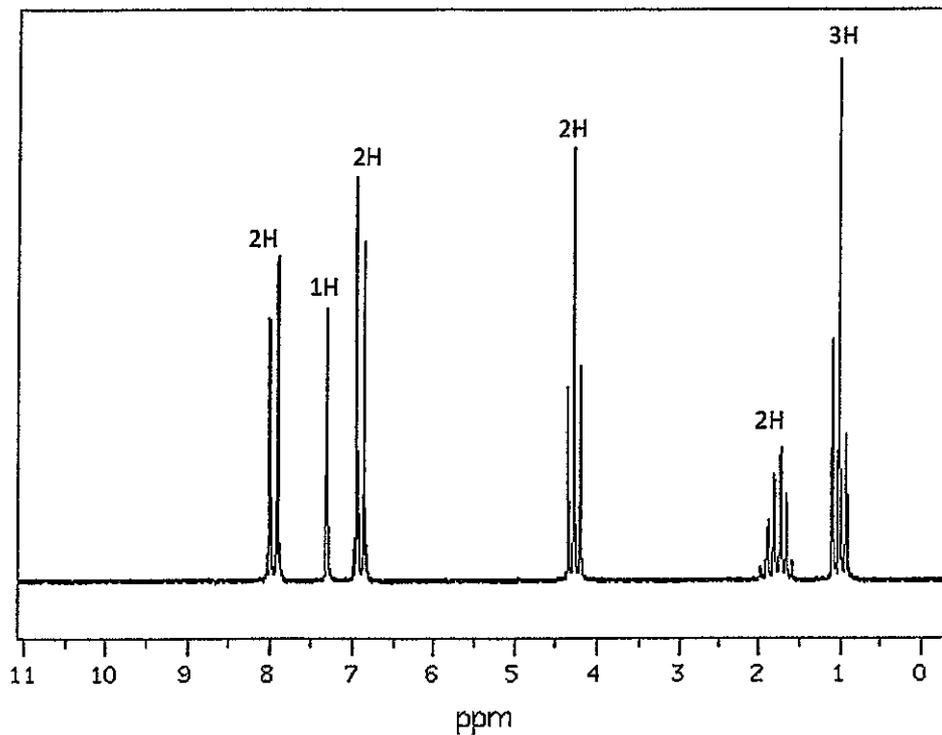
## Spectre de masse



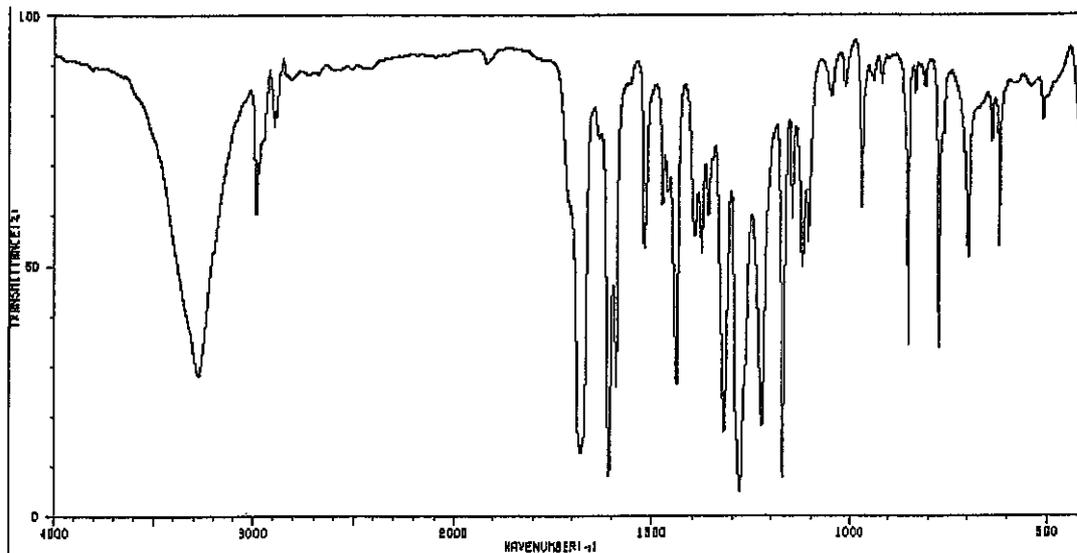
## Spectre RMN 13C



### Spectre RMN 1H



### Spectre IR



3276	27	1808	7	1378	60	1123	47	760	74
2982	58	1589	25	1361	58	1107	53	698	50
2967	66	1519	62	1322	16	1046	61	639	72
2950	72	1474	60	1284	4	988	69	620	62
2896	74	1481	62	1228	17	860	33	539	81
2883	77	1440	25	1169	7	808	61	509	77
1678	12	1394	63	1146	67	774	32	604	79

- 1) Quelle est la formule brute du composé B ?
- 2) Quel est le degré d'insaturation du composé B ?
- 3) Quelles sont les fonctions caractéristiques identifiées grâce au spectre IR ?
- 4) Proposer une structure pour A en attribuant les différents signaux des spectres RMN 1H et 13C.

## 2<sup>ème</sup> partie : Composés inorganiques et matériaux hybrides (12 points)

### I. La pérovskite double $Sr_2NiMoO_6$

On s'intéresse aux composés présentant une structure pérovskite double de formule chimique  $A_2B'B''O_6$  dont la structure dérive de la pérovskite simple  $ABO_3$ . A est un ion de métal alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr), B' et B'' sont des ions de métaux de transition (B' = Co, Fe, Ni, Cr, etc. et B'' = Mo, Sb, etc). Dans le cas d'une structure idéale, le réseau de la pérovskite double est fait de telle façon que les octaèdres  $B'O_6$  et  $B''O_6$  partagent des sommets.

Les pérovskites doubles sont des matériaux fonctionnels très connus de par leurs propriétés physiques importantes, que ce soit thermique, magnétique ou optique. Parmi ces dernières, celles avec B=Mo ont suscité beaucoup d'attention pour leur application comme matériaux d'électrodes dans les piles à combustibles à oxydes solides (ou SOFC selon l'acronyme anglais de Solid oxide fuel cells SOFC). En particulier,  $Sr_2NiMoO_6$  peut être utilisée comme anode pour les SOFC.

La pérovskite double  $Sr_2NiMoO_6$  a été obtenue par deux techniques différentes, par synthèse à l'état solide à partir de SrO, NiO et  $Mo_2O_3$  (voie A) puis par voie sol gel à partir des réactifs  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , et  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (voie B).

- I.1. Ecrire l'équation chimique de formation de  $Sr_2NiMoO_6$  à partir de SrO, NiO et  $Mo_2O_3$  sous air pour la voie A.
- I.2. Calculer la masse d'oxydes SrO, NiO et  $Mo_2O_3$  pour obtenir 2 g de  $Sr_2NiMoO_6$ .
- I.3. Serait-il utile d'étudier un mélange des précurseurs SrO, NiO et  $Mo_2O_3$  par analyse thermogravimétrique (ATG) pour connaître la température à laquelle ces derniers réagissent ? Justifier votre réponse.

L. Xu et al ont préparé la pérovskite double la voie sol-gel B à partir des nitrates  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et de l'heptamolybdate d'ammonium, ou paramolybdate d'ammonium tétrahydraté  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ . Les différents réactifs sont dissous dans de l'eau. De l'acide citrique monohydraté est ensuite ajouté comme agent chélatant, ainsi que des solutions de PVA pour ajuster la viscoélasticité. La solution est agitée à 90 °C. Devenue visqueuse, elle est étalée sur une plaque de verre et traitée thermiquement à 900 °C.

I.4. Serait-il utile d'étudier un mélange des précurseurs nitrates  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  et du paramolybdate d'ammonium tétrahydraté  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  par analyse thermogravimétrique (ATG) pour connaître la température à laquelle ces derniers réagissent ? Justifier votre réponse.

Les données cristallographiques publiées par L. Xu *et al* dans l'article « Synthesis, surface structure and optical properties of double perovskite  $Sr_2NiMoO_6$  nanoparticles » sont regroupées dans les tables 1 et 2 présentées ci-dessous.

Table 1  
the refined crystallographic data of  $Sr_2NiMoO_6$  nanoparticles.

formula	$Sr_2NiMoO_6$
radiation	Cu K $\alpha$
2 $\theta$ range(degree)	10–120°
symmetry	trigonal
space group#	I4/m (87)
a/Å	5.5335(3)
b/Å	5.5335(3)
c/Å	7.8763(5)
$\alpha$ /°	90
$\beta$ /°	90
$\gamma$ /°	90

Table 2  
Refined atomic coordinate parameters data of  $Sr_2NiMoO_6$  nanoparticles at room temperature.

Atom	Wyck.	Site	x/a	y/b	z/c	U [Å <sup>2</sup> ]
Sr1	4d	4c	0	1/2	1/4	0.0537(2)
Ni1	2b	4/m.	0	0	1/2	-0.0179(2)
Mo1	2a	4/m.	0	0	0	0.1101(4)
O1	8h	m.	0.27030	0.21580	0	0.0003
O2	4e	4.	0	0	0.24170	0.0003

La structure cristallographique de  $Sr_2NiMoO_6$  et le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1,54059 \text{ \AA}$ ) sur la poudre préparée à 900 °C sont présentés figure 1(a) et 1(b) respectivement.

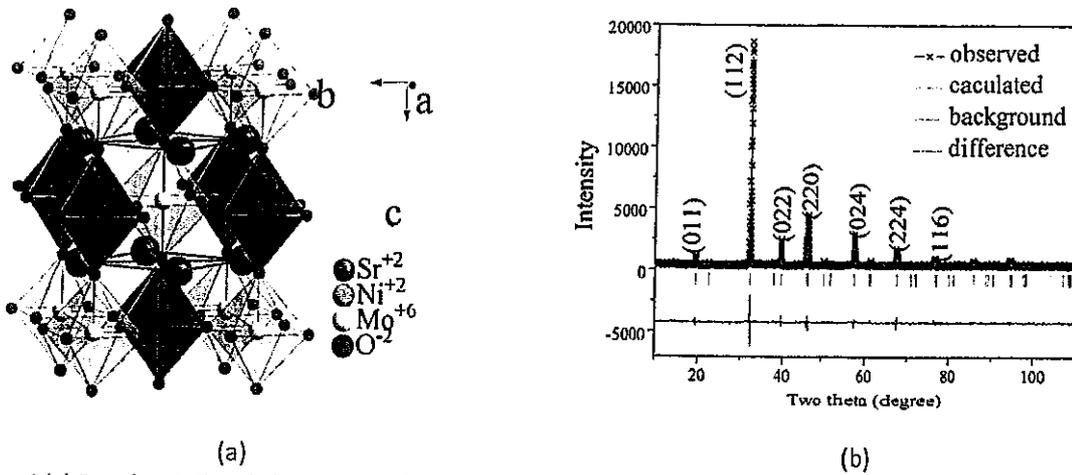


Figure 1 (a) Représentation de la structure de  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  et (b) diffractogramme obtenu par diffraction des Rayons X sur poudre (x diffractogramme observé expérimentalement, en rouge diffractogramme calculé à partir des paramètres de maille, en bleu, différence en le diffractogramme obtenu expérimentalement et celui calculé, en rose position des raies de  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ ).

I.5. Déterminer le nombre de groupement formulaire  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  par maille.

I.6.a. Quelles sont les informations apportées par la diffraction des rayons X ?

I.6.b. Commenter le diffractogramme obtenu.

I.6.c. Il y aurait-il des différences entre les diffractogrammes des composés  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  obtenus par les deux voies de synthèse A et B et si oui lesquelles ?

I.7. Connaissant la loi de Bragg  $2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$  et la relation entre les paramètres de maille a et c et la distance interréticulaire  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ , calculer la valeur de l'angle de la raie (1 1 2).

Les clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage de la poudre obtenue à 850 °C pour différents agrandissements sont présentés figure 2.

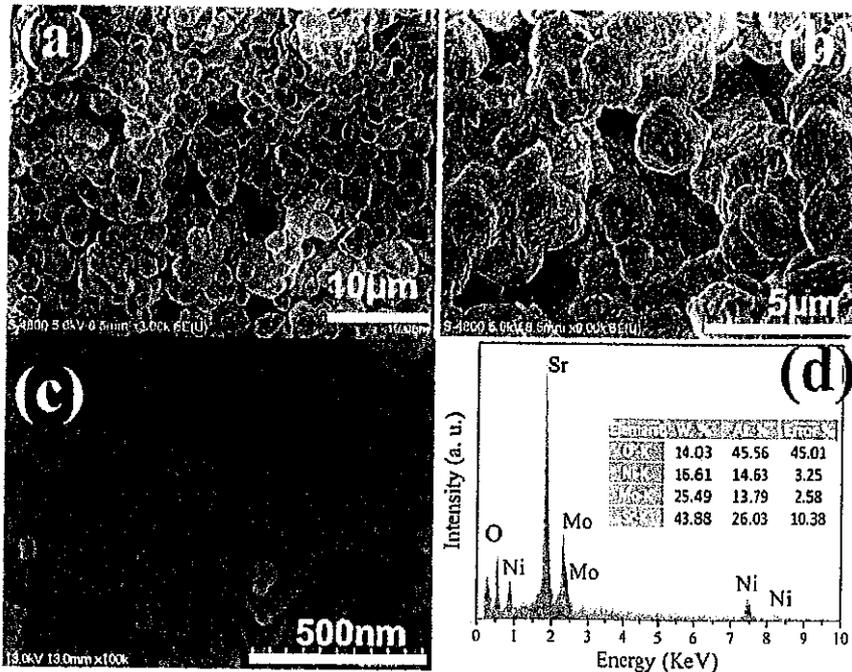


Figure 2. Clichés obtenus par Microscopie Electronique à Balayage de la poudre obtenue à 850 °C pour différents agrandissements (a, b, c) et spectre EDS associé (d).

I.8. Commenter les clichés obtenus.

## II. Etude d'un MOF (Metal Organique Framework)

La synthèse du MOF-5 [ $Zn_4O(BDC)_3$ ] est réalisée de la manière suivante :

Le Benzene-1,4-dicarboxylic acid ( $H_2BDC$ , 2.492 g, 15 mmol) et le  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (5.950 g, 20 mmol) sont dissouts dans  $500\text{ cm}^3$  de DMF à température ambiante. La solution est placée dans un ballon muni d'un réfrigérant puis chauffée dans un bain d'huile à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 18 h. Le précipité blanc obtenu est ensuite filtré puis lavé 3 fois avec 50 ml de DMF. Afin de retirer le DMF absorbé à la surface du MOF-5, ce dernier a été chauffé sous vide à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 h. La courbe d'analyse thermogravimétrique sous air, couplée à la masse, du MOF-5 est présentée figure 3.

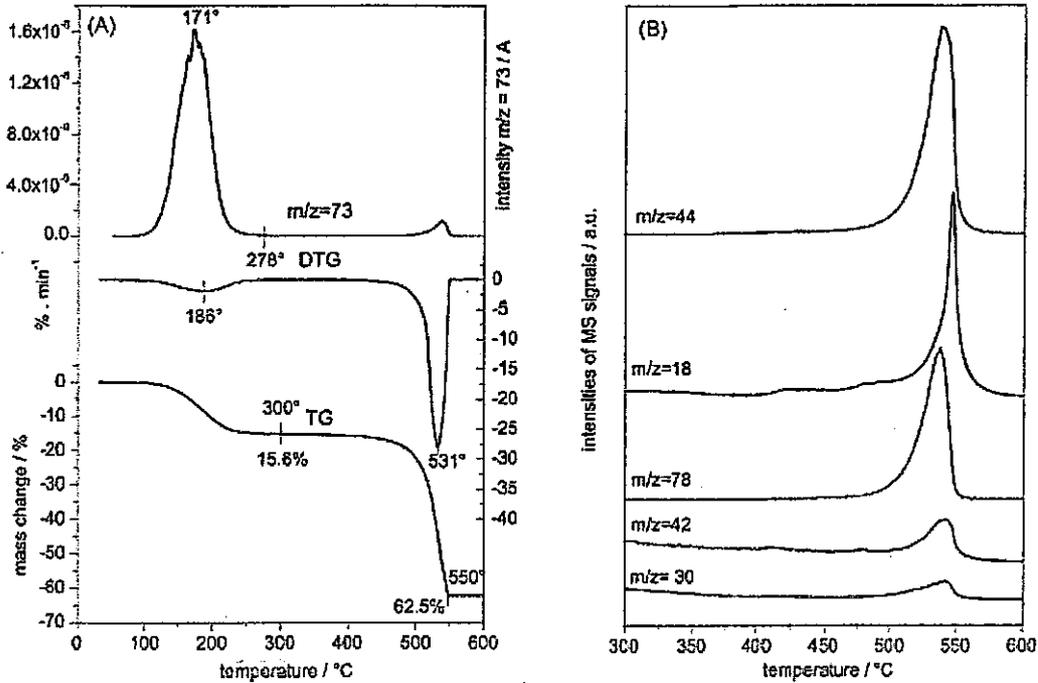


Figure 3. Courbe d'analyse thermogravimétrique sous air couplée à la masse de MOF-5 avec (A) TG, DTG et  $m/z = 73$  (Signal de plus forte intensité) et (B) signaux MS  $m/z = 18$ ,  $m/z = 44$ ,  $m/z = 42$ ,  $m/z = 30$  et  $m/z = 78$  enregistrés lors de la décomposition/oxydation du MOF.

- 1) Ecrire la réaction équilibrée de cette synthèse.
- 2) Quel est le produit en défaut et celui en excès ?
- 3) Sachant que vous formez le MOF-5 et que ce dernier est stable à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , Comment expliquez-vous la perte de masse  $m/z=73$  à  $171\text{ }^\circ\text{C}$ . De quel composé s'agit-il ?
- 4) Combien de moles de la molécule  $m/z=73$  avez-vous par moles de MOF-5 ?
- 5) Sachant que  $m/z= 18$  est de l'eau. Comment expliquez-vous que cette dernière parte à environ  $550\text{ }^\circ\text{C}$  et non pas en premier à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ?
- 6) Comment s'appelle le type de réaction à laquelle nous assistons à  $531\text{ }^\circ\text{C}$  ?
- 7) Déterminez la composition du produit une fois dégradé et proposez une équation bilan de la dégradation thermique en vous aidant des pertes de masse en TG.

	1 IA 1A																	18 VIII A 8A		
1	1 H 1.01	2 IIA 2A												13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	2 He 4.00	
2	3 Li 6.94	4 Be 9.01												5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 VIII 8	9 VIII 9	10 VIII 10	11 IB 1B	12 IIB 2B		13 Al 26.98	14 Si 28.85	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.84	27 Co 58.93	28 Ni 58.70	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80		
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.90	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3		
6	55 Cs 132.90	56 Ba 137.33	57 La 138.90	72 Hf 178.46	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.1	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)		
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.02	89 Ac 227.03	104 Rf (257)	105 Db (260)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Uuu (272)	112 Uuu (277)								

* Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.5	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
** Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

**LICENCE 3<sup>ème</sup> Année – S6**  
**2<sup>ème</sup> session - Juin 2022**

**BIostatistiques**

J.P. MORIN

Durée : 2 heures

**DOCUMENTS (PAPIERS) ET CALCULATRICE AUTORISES**

---

**N.B.** : Le barème est sur 21, mais la note sera laissée sur 20 (cadeau !).

**Problème I (5 points) :**

Un éleveur possède 40 vaches dont 8 sont malades. Les vaches malades ne présentant pas de signe distinctif, l'éleveur ne peut pas différencier une vache saine d'une vache malade. Il prélève (au hasard) 20 vaches de son troupeau pour les vendre au marché à bestiaux.

- 1) Quelle est la probabilité que sur les 20 vaches vendues, aucune ne soit malade ?
- 2) Quelle est la probabilité que sur les 20 vaches vendues, 2 soient malades ?
- 3) Quel est le nombre espéré de vaches malades parmi les 20 vendues ?
- 4) Quelle est la probabilité d'avoir au moins 3 vaches malades parmi les 20 vendues ?

**Problème II (5 points) :**

On s'intéresse au niveau de pollution de différentes rivières. Pour cela on compte les Gammarès présents dans des échantillons de 100 litres d'eau prélevés au fond de chaque rivière. Les Gammarès sont de petits Crustacés dont la présence indique une bonne qualité de l'eau (= un faible niveau de pollution). On obtient :

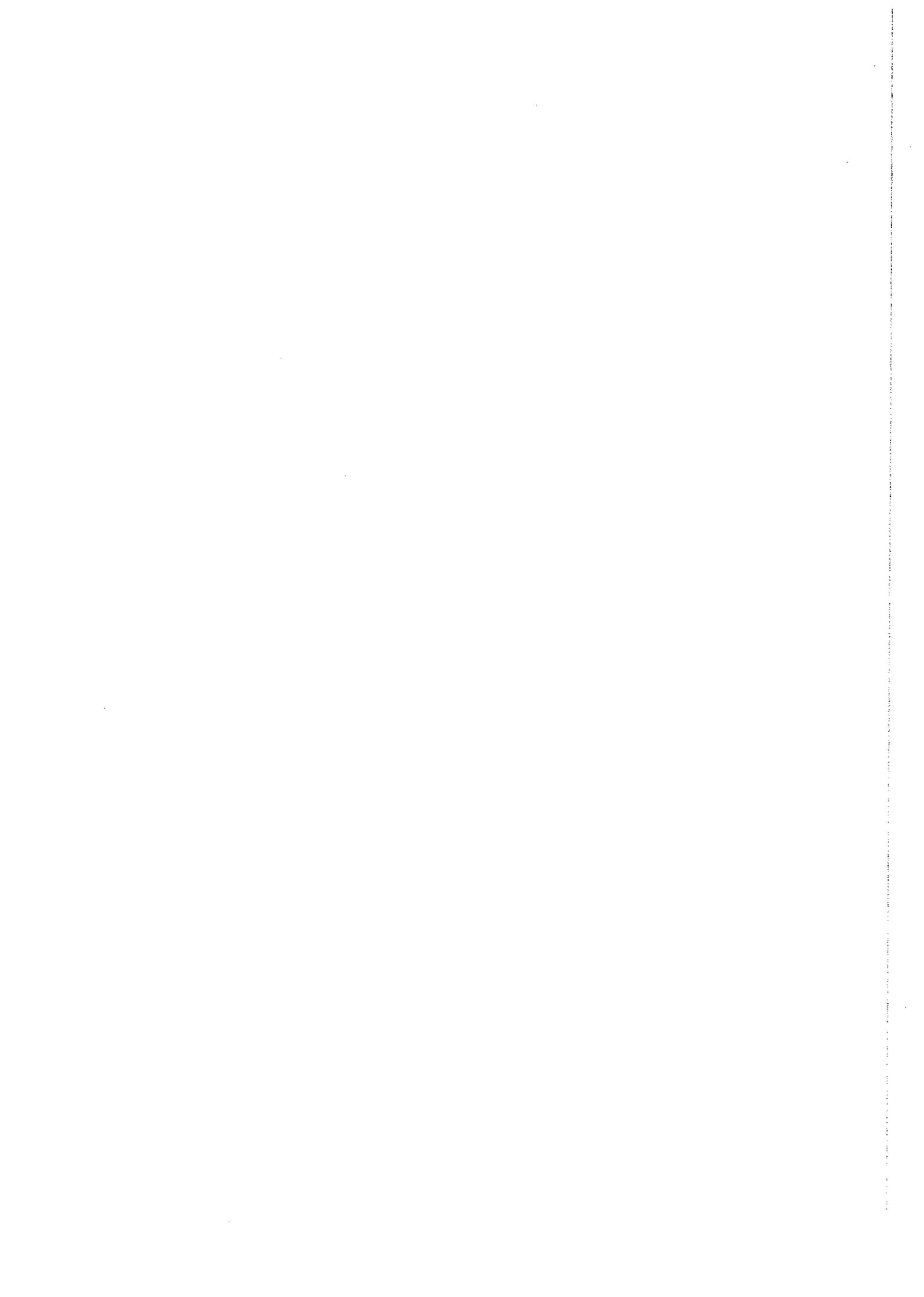
Rivière A : 0, 0, 2, 0, 24

Rivière B : 0, 3, 65, 0, 19, 0, 2

Rivière C : 55, 39, 85, 108

Rivière D : 16, 51, 24, 60

**Question :** Les distributions apparaissant comme non normales, utilisez le test approprié pour déterminer si les différentes rivières diffèrent quant à leur niveau de pollution (en vous basant sur le nombre de Gammarès présents dans 100 litres d'eau).



**Problème III (7.5 points) :**

Dans une population de Rats on mesure, chez les mâles, la taille  $x$  (mesurée entre le bout du museau et l'extrémité de la queue) ainsi que le poids  $y$ . On obtient :

$x$ (cm)	$y$ (g)
32	305
32.5	320
34	334
32	307
30.5	295
30	298
29	278
30.5	298

- 1) a) Calculez la covariance estimée de  $x$  et de  $y$ .
- 1) b) Déduisez-en le coefficient de corrélation de Pearson entre ces 2 variables.
- 2) Ce coefficient est-il significatif au risque  $\alpha = 5\%$  ?
- 3) Déterminez l'équation de la régression linéaire qui permet de prédire le poids ( $y$ ) à partir de la taille ( $x$ ).
- 4) Quel poids attend-on chez un Rat mesurant 31 cm ?
- 5) a) Calculez le coefficient de détermination  $R^2$ .
- 5) b) Déduisez-en la proportion de la variation du poids ( $y$ ) qui s'explique par celle de la taille ( $x$ ).
- 6) Quelle proportion de la variation de la taille s'explique par celle du poids (justifiez votre réponse) ?
- 7) Que vaut l'angle formé par les 2 droites de régression de  $y$  en  $x$  et de  $x$  en  $y$  ?

**Problème IV (3.5 points) :**

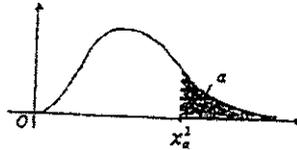
On étudie des échantillons constitués de mesures d'un caractère quantitatif continu.

- 1) Par quel test va-t-on comparer 2 échantillons de respectivement 12 et 15 données distribuées normalement ?
- 2) Par quel test va-t-on comparer 2 échantillons indépendants de respectivement 12 et 15 données qui ne sont pas distribuées normalement ?
- 3) Par quel test va-t-on comparer 2 échantillons appariés de respectivement 12 et 15 données qui ne sont pas distribuées normalement ?
- 4) Par quel test va-t-on comparer 2 échantillons de respectivement 60 et 65 données distribuées normalement ?
- 5) Par quel test va-t-on comparer 2 échantillons de respectivement 12 et 65 données distribuées normalement ?
- 6) Par quel test va-t-on comparer 4 échantillons de respectivement 12, 15, 15 et 18 données distribuées normalement ?
- 7) Par quel test va-t-on comparer 4 échantillons de respectivement 12, 15, 15 et 18 données qui ne sont pas distribuées normalement ?



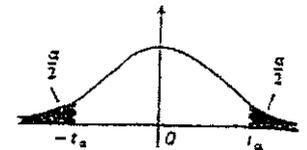
**Lois de Pearson ou lois du  $\chi^2$**

Si  $Y^2$  est une variable aléatoire qui suit la loi du  $\chi^2$  à  $\nu$  degrés de liberté, la table donne, pour  $\alpha$  choisi, le nombre  $\chi^2_\alpha$  tel que  $P(Y^2 \geq \chi^2_\alpha) = \alpha$



**Lois de Student**

Si  $T$  est une variable aléatoire qui suit la loi de Student à  $\nu$  degrés de liberté, la table donne, pour  $\alpha$  choisi, le nombre  $t_\alpha$  tel que  $P(|T| \geq t_\alpha) = \alpha$



$\nu$ \ $\alpha$	0,99	0,975	0,95	0,90	0,10	0,05	0,025	0,01	0,001
1	0,000	0,001	0,004	0,016	2,71	3,84	5,02	6,63	10,83
2	0,02	0,05	0,10	0,21	4,61	5,99	7,38	9,21	13,82
3	0,12	0,22	0,35	0,58	6,25	7,81	9,35	11,34	16,27
4	0,30	0,48	0,71	1,06	7,78	9,49	11,14	13,28	18,47
5	0,55	0,83	1,15	1,61	9,24	11,07	12,83	15,09	20,52
6	0,87	1,24	1,64	2,20	10,64	12,59	14,45	16,81	22,46
7	1,24	1,69	2,17	2,83	12,02	14,07	16,01	18,47	24,32
8	1,65	2,18	2,73	3,49	13,36	15,51	17,53	20,09	26,13
9	2,09	2,70	3,33	4,17	14,68	16,92	19,02	21,67	27,88
10	2,56	3,25	3,94	4,87	15,99	18,31	20,48	23,21	29,59
11	3,05	3,82	4,57	5,58	17,27	19,67	21,92	24,72	31,26
12	3,57	4,40	5,23	6,30	18,55	21,03	23,34	26,22	32,91
13	4,11	5,01	5,89	7,04	19,81	22,36	24,74	27,69	34,53
14	4,66	5,63	6,57	7,79	21,06	23,68	26,12	29,14	36,12
15	5,23	6,26	7,26	8,55	22,31	25,00	27,49	30,58	37,70
16	5,81	6,91	7,96	9,31	23,54	26,30	28,84	32,00	39,25
17	6,41	7,56	8,67	10,08	24,77	27,59	30,19	33,41	40,79
18	7,01	8,23	9,39	10,86	25,99	28,87	31,55	34,80	42,31
19	7,63	8,91	10,12	11,65	27,20	30,14	32,85	36,19	43,82
20	8,26	9,59	10,85	12,44	28,41	31,41	34,17	37,57	45,32
21	8,90	10,28	11,59	13,24	29,61	32,67	35,48	38,93	46,80
22	9,54	10,98	12,34	14,04	30,81	33,92	36,78	40,29	48,27
23	10,20	11,69	13,09	14,85	32,01	35,17	38,08	41,64	49,73
24	10,86	12,40	13,85	15,66	33,20	36,41	39,37	42,98	51,18
25	11,52	13,12	14,61	16,47	34,38	37,65	40,65	44,31	52,62
26	12,20	13,84	15,38	17,29	35,56	38,88	41,92	45,64	54,05
27	12,88	14,57	16,15	18,11	36,74	40,11	43,19	46,96	55,48
28	13,57	15,31	16,93	18,94	37,92	41,34	44,46	48,28	56,89
29	14,26	16,05	17,71	19,77	39,09	42,56	45,72	49,59	58,30
30	14,95	16,79	18,49	20,60	40,26	43,77	46,98	50,89	59,70

$\nu$ \ $\alpha$	0,90	0,50	0,30	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	0,158	1,000	1,963	3,078	6,314	12,706	31,82	63,657	626,619
2	0,142	0,816	1,386	1,888	2,920	4,303	6,965	9,925	31,598
3	0,137	0,765	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,341	12,924
4	0,134	0,741	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,132	0,727	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	5,869
6	0,131	0,713	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,130	0,711	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,130	0,706	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,129	0,703	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,129	0,700	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,129	0,697	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,128	0,695	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,128	0,694	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,128	0,692	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,140
15	0,128	0,691	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,128	0,690	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,128	0,689	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,127	0,688	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,127	0,688	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,127	0,687	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,127	0,686	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,127	0,686	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,127	0,685	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,767
24	0,127	0,685	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,127	0,684	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,127	0,684	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,127	0,684	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,127	0,683	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,127	0,683	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,127	0,683	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,126	0,681	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
80	0,126	0,679	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,126	0,677	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373

Lorsque le degré de liberté  $\nu$  est tel que  $\nu > 30$ , la variable aléatoire :

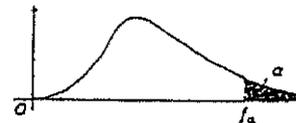
$$U = \sqrt{2Y^2} - \sqrt{2\nu - 1}$$

suit à peu près la loi normale réduite.

Lorsque le degré de liberté est infini, il s'agit du nombre  $u_\alpha$  correspondant à la loi normale centrée réduite (cf. table 2).

**Lois de Snédécór ( $\alpha = 0,05$ )**

Si  $F$  est une variable aléatoire qui suit la loi de Snédécór à  $(\nu_1, \nu_2)$  degrés de liberté, la table donne le nombre  $f_\alpha$  tel que  $P(F \geq f_\alpha) = \alpha = 0,05$ .



$\nu_1$ \ $\nu_2$	1	2	3	4	5	6	8	10	15	20	30	$\infty$
1	161	200	216	225	230	234	239	242	246	248	250	254
2	18,5	19,0	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,79	8,70	8,66	8,62	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,96	5,86	5,80	5,75	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,74	4,62	4,56	4,50	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,06	3,94	3,87	3,81	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,64	3,51	3,44	3,38	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,35	3,22	3,15	3,08	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,14	3,01	2,94	2,86	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,98	2,85	2,77	2,70	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,85	2,72	2,65	2,57	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,75	2,62	2,54	2,47	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,67	2,53	2,46	2,38	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,60	2,46	2,39	2,31	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,54	2,40	2,33	2,25	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,49	2,35	2,28	2,19	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,45	2,31	2,23	2,15	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,41	2,27	2,19	2,11	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,38	2,23	2,16	2,07	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,35	2,20	2,12	2,04	1,84
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,30	2,15	2,07	1,98	1,78
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,25	2,11	2,03	1,94	1,73
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,22	2,07	1,99	1,90	1,69
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,19	2,04	1,96	1,87	1,65
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,16	2,01	1,93	1,84	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,08	1,92	1,84	1,74	1,51
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	2,03	1,87	1,78	1,69	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,10	1,99	1,84	1,75	1,65	1,39
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,06	1,95	1,79	1,70	1,60	1,32
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,03	1,93	1,77	1,68	1,57	1,28
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,94	1,83	1,67	1,57	1,46	1,00



TABLE XV - VALEURS CRITIQUES DE H: TEST DE KRUSKAL-WALLIS, CAS DE 3 PETITS ÉCHANTILLONS

La table indique, pour différentes valeurs de  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ , la probabilité  $\alpha$  d'obtenir une valeur de H supérieure à la valeur critique  $H_\alpha$ .

$n_1$	$n_2$	$n_3$	$H_\alpha$	$\alpha$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$H_\alpha$	$\alpha$
3	2	2	5,357	0,029	5	3	2	6,909	0,009
			4,714	0,048				6,822	0,010
3	3	1	5,143	0,043				5,251	0,049
3	3	2	6,250	0,011				5,105	0,052
			5,361	0,032	5	3	3	7,079	0,009
3	3	3	7,200	0,004				6,992	0,011
			6,489	0,011				5,648	0,049
			5,689	0,079				5,513	0,051
			5,600	0,050	5	4	1	6,954	0,008
4	2	2	6,000	0,014				6,840	0,011
			5,333	0,033				4,983	0,044
			5,125	0,052	5	4	2	7,204	0,009
4	3	1	5,833	0,021				7,118	0,010
			5,208	0,050				6,273	0,049
4	3	2	6,444	0,008				5,268	0,050
			5,300	0,011	5	4	3	7,443	0,010
			5,444	0,046				7,395	0,011
			5,400	0,051				5,656	0,049
4	3	3	6,745	0,010				5,631	0,050
			6,709	0,013	5	4	4	7,760	0,009
			5,790	0,045				7,744	0,011
			5,727	0,050				5,637	0,049
4	4	1	6,567	0,010				5,618	0,050
			6,167	0,022	5	3	1	7,309	0,009
			4,967	0,048				6,836	0,011
4	4	2	7,036	0,006				5,127	0,046
			6,873	0,011				4,909	0,052
			5,454	0,046	5	5	2	7,338	0,010
			5,236	0,052				7,269	0,010
4	4	3	7,144	0,010				5,333	0,047
			7,136	0,011				5,246	0,051
			5,598	0,049	5	5	3	7,578	0,010
			5,576	0,051				7,542	0,010
4	4	4	7,654	0,008				5,705	0,046
			7,538	0,011				5,626	0,051
			5,692	0,049	5	5	4	7,823	0,010
5	2	1	5,250	0,036				7,791	0,010
			5,000	0,048				5,666	0,049
5	2	2	6,533	0,008				5,643	0,050
			6,133	0,013	5	5	5	8,000	0,007
			5,160	0,034				7,980	0,010
5	3	1	6,400	0,012				5,760	0,049
			4,960	0,048				5,660	0,051
			4,871	0,052					

TABLE

La table indique, pour différentes valeurs de  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ , la probabilité  $\alpha$  d'obtenir une valeur de H supérieure à la valeur critique  $H_\alpha$ . La valeur critique  $H_\alpha$  est portée à la colonne choisie.

$\alpha$
----------

5
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50



## TABLE DES VALEURS DE U

n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2								0	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2
3					0	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8
4				0	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	11	12	13	13
5		0	1	2	3	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	17	18	19	20	
6			1	2	3	5	6	8	10	11	13	14	16	17	19	21	22	24	25	27
7			1	3	5	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34
8	0	2	4	6	8	10	13	15	17	19	22	24	26	29	31	34	36	38	41	
9		0	2	4	7	10	12	15	17	20	23	25	28	31	34	37	39	42	45	48
10		0	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	33	36	39	42	45	48	52	55
11		0	3	6	9	13	16	19	23	26	30	33	37	40	44	47	51	55	58	62
12		1	4	7	11	14	18	22	26	29	33	37	41	45	50	54	57	61	65	69
13		1	4	8	12	16	20	24	28	33	37	41	45	50	54	59	63	67	72	76
14		1	5	9	13	17	22	26	31	36	40	45	50	55	59	64	67	74	78	83
15		1	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	70	75	81	86	90
16		1	6	11	15	21	26	31	37	42	47	53	59	64	70	75	81	87	93	99
17		2	6	11	17	22	28	34	39	45	51	57	63	67	75	81	87	93	99	105
18		2	7	12	18	24	30	36	42	48	55	61	67	74	80	86	93	99	106	112
19		2	7	13	19	25	32	38	45	52	58	65	72	78	85	92	99	106	113	119
20		2	8	13	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	98	105	112	119	127

Utilisation de la table :

Calculer  $U_1$  et  $U_2$  (test de Mann-Whitney, p. 17).

Prendre le "U" le plus faible et le comparer à la valeur lue dans la table à la croisée de  $n_1$  (effectif de l'échantillon 1) et de  $n_2$  (effectif de l'échantillon 2).

Si U est plus petit que la valeur lue dans la table, la différence est significative (au CS 95 %).



KAL-

TABLE XVI — VALEURS CRITIQUES DE T (TEST DE WILCOXON POUR ÉCHANTILLONS APPARIÉS)

abilité

La table fournit, pour différents effectifs d'échantillons, la valeur critique  $T_\alpha$  correspondant à divers seuils de signification. La probabilité  $\alpha$  se rapporte à un test unilatéral. Pour effectuer un test bilatéral il suffit de choisir la colonne affichant une valeur de  $\alpha$  égale à la moitié du seuil de signification choisi.

$\alpha$

0,009  
0,010  
0,049  
0,052  
0,009  
0,011  
0,049  
0,051  
0,008  
0,011  
0,044  
0,009  
0,010  
0,049  
0,050  
0,010  
0,011  
0,049  
0,050  
0,009  
0,011  
0,046  
0,053  
0,010  
0,010  
0,047  
0,051  
0,010  
0,010  
0,046  
0,051  
0,010  
0,049  
0,050  
0,009  
0,010  
0,049  
0,051

n	$\alpha$				
	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
6	2	0			
7	3	2	0		
8	5	3		0	
9	8	5	3	1	
10	10	8	5	3	
11	13	10	7	5	0
12	17	13	9	7	1
13	21	17	12	9	2
14	25	21	15	12	4
15	30	25	19	15	6
16	35	29	23	19	8
17	41	34	27	23	11
18	47	40	32	27	14
19	53	46	37	32	18
20	60	52	43	37	21
21	67	58	49	42	25
22	75	65	55	48	30
23	83	73	62	54	35
24	91	81	69	61	40
25	100	89	76	68	45
26	110	98	84	75	51
27	119	107	92	83	57
28	130	116	101	91	64
29	140	126	110	100	71
30	151	137	120	109	78
31	163	147	130	118	86
32	175	157	140	128	94
33	187	170	151	138	102
34	200	182	162	148	111
35	213	195	173	159	120
36	227	208	185	171	130
37	241	221	198	182	140
38	256	235	211	194	150
39	271	249	224	207	161
40	286	264	238	220	172
41	302	279	252	233	183
42	319	294	266	247	195
43	336	310	281	261	207
44	353	327	296	276	220
45	371	343	312	291	233
46	389	361	328	307	246
47	407	378	345	322	260
48	426	396	362	339	274
49	446	415	379	355	289
50	466	434	397	373	304
51	486	453	416	390	319
52	507	473	434	408	335
53	529	494	454	427	351
54	550	514	473	445	368