

LC 06 Titre : Dosages

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Aurélien Bailly

Date : 24/10/2019

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Vous **devez consulter** le compte rendu de l'année 2018-2019, que j'avais également rédigé. Il sert de complément à celui-là (il est notamment + complet sur certains points).

Dès l'introduction, il peut être intéressant de mentionner les deux domaines de la chimie analytique. On peut utiliser une méthode **qualitative**, visant à détecter la **présence** d'une espèce, ou **quantitative**, visant à déterminer précisément la **quantité** d'une espèce. Les dosages appartiennent à cette dernière catégorie.

Parmi les dosages, on distingue des méthodes destructrices (appelées titrage), et non destructrices.

Les dosages sont essentiels dans de nombreux domaines de la vie courante : le médical (médicament, détermination de la quantité d'une espèce dans le sang etc), le sport (contrôle anti-dopage), l'agro-alimentaire (quantité de nitrites ou de fer dans un vin, quantité de vitamines dans un aliment, potabilité de l'eau etc) ...

Il faut donc être très enthousiaste dès le début de la leçon et montrer que les dosages sont très utilisés, justifiant cette leçon.

Au cours de la leçon, il faut être rigoureux sur la définition d'un dosage, et plus particulièrement des titrages.

Le jury sera très attentif sur les incertitudes : pour le premier dosage effectué, il faut de façon rigoureuse mener le calcul d'incertitude et bien mentionner toutes les incertitudes liées à la manipulation. Vous pouvez ensuite décider d'en écarter certaines si vous jugez qu'elles sont mineures par rapport à d'autres. Vous trouverez tout ce qu'il faut dans le livre Techniques Expérimentales (voir bibliographie). Quoi qu'il arrive, chaque résultat de dosage devra être donné avec incertitude, sinon le résultat n'a pas de sens.

Au niveau des dosages possibles à faire pendant la leçon :

- droite d'étalonnage par absorbance
- Droite d'étalonnage par conductimétrie
- Titrage suivi par conductimétrie, pH-métrie, avec indicateur coloré.

La leçon présentée ici n'a traité que les titrages. Ce choix se défend, mais il faut annoncer **dès l'introduction** pourquoi vous choisissez de ne faire que les titrages, et il faut s'attendre à devoir se justifier à nouveau dans la séance question.

Une explication correcte à mon sens serait la suivante : vous attaquez la partie dosage dans votre cours, et les élèves n'ont pas encore vu les incertitudes. Vous choisissez donc de bien traiter les titrages en premier en étant rigoureux sur les définitions et le calcul d'incertitudes. Et vous devez également présenter de façon complète les 3 méthodes de titrage : colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique (avec pourquoi pas un tableau présentant avantage et inconvénient de chacun).

Pour une leçon classique qui aborde dosage par étalonnage et titrage, un bon choix me semble de présenter de façon complète (avec expériences): un dosage par absorbance, un titrage colorimétrique (rapide à faire), et un titrage conductimétrique ou pH-métrique.

Pour la conclusion, vous pouvez parler de ce que vous n'avez pas traité pendant votre leçon (par exemple si vous n'avez pas fait de dosage conductimétrique, ou de titrage conductimétrique ça peut être mentionné en conclusion). Vous pouvez également mentionner des méthodes de détermination plus sensibles, comme par exemple la fluorescence (adapter le discours à un niveau de lycéen).

Parmi les autres méthodes de détection sensibles on peut trouver la chromatographie en phase vapeur ou les capteurs électrochimiques.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Introduction : Présentation de deux solutions A et B issues d'environnement pollués. On souhaite déterminer le titre en $[\text{HNO}_3]$ dans la solution A, en $[\text{Fe}^{2+}]$ dans la solution B.

I. Position du problème

II. Titrage acido-basique de l'acide nitrique

1. Mise en équation

2. Suivi colorimétrique

3. Suivi pH-métrique

III. Titrage redox de l'ion ferreux Fe(II)

1. Mise en équation

2. Suivi colorimétrique

Conclusion

Le suivi colorimétrique proposé en III.2. ne convient pas car on ne détermine pas de manière précise le volume équivalent (très difficile à faire à l'œil nu) (voir expérience 3 + bas). Un titrage

conductimétrie peut être envisageable si la conductivité ionique molaire à dilution infinie des ions est suffisamment différente.

La partie III n'apporte rien de plus que la partie II si on garde le titrage colorimétrique, qui était déjà présenté en II.2.

Je ne nommerai pas les sous parties « mise en équation », mais plutôt « équation de titrage » par exemple.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Pour un titrage conductimétrique ou pH-métrie, il n'est pas nécessaire d'étalonner au préalable l'appareil pour la détermination du volume équivalent.

L'erreur classique dans la prise en compte d'incertitude et l'oubli de la double lecture sur la burette : il y a une incertitude de lecture sur le volume équivalent, mais également une lorsque l'on fait le « zéro » de la burette.

Faites attention sur vos prérequis, si vous présentez un dosage par absorbance, soit vous introduisez la loi de Beer-Lambert, soit vous la mettez en prérequis et l'utilisez directement (permet un gain de temps). Idem si vous présentez un dosage conductimétrique (voir aussi compte rendu de l'année dernière).

Il faut utiliser des logiciels pour le traitement des données :

Pour un dosage par étalonnage : il faut faire l'acquisition d'un point à ajouter à la droite d'étalonnage. Vous ajoutez ce point en direct puis vous tracez la droite d'étalonnage et ajoutez des barres d'erreur pour les incertitudes. La droite d'étalonnage est valable si elle passe par les barres d'erreur. Vous réalisez ensuite l'acquisition de la valeur pour la solution à doser, et déterminez la concentration de l'espèce d'intérêt à l'aide de la droite d'étalonnage préalablement tracée. **Il faut que ce point soit compris entre les 2 extrémités de la droite d'étalonnage pour que la mesure soit validée.**

Pour un titrage conductimétrique : le mieux est d'utiliser Regressi (ou autre) et de tracer les deux portions de droite sur le logiciel et de déterminer le volume équivalent

Pour un titrage pH-métrie : sur Regressi il y a un outil qui permet de directement faire la méthode des tangentes (gros gain de temps en comparaison au cas où on trace les traits à la règle au tableau), et vous pouvez également faire la dérivée de la courbe en direct.

Pour le titrage **colorimétrique**, il faut justifier l'emploi de l'indicateur : zone de virage, quantité à utiliser (faible car on ne veut pas que ça interfère de façon importante avec la réaction de titrage).

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : Titrage colorimétrique et pH-métrie de H^+ par HO^-

On réalise un titrage classique d'un acide fort par une base forte. L'indicateur coloré utilisé est le bleu de bromothymol.

Expérience 2 : Titrage Fe^{2+} par MnO_4^-

La réaction de titrage est : $MnO_4^-(aq) + Fe^{2+}(aq) + 8H^+ = Mn^{2+}(aq) + Fe^{3+}(aq) + 4H_2O(l)$

Les ions Fe^{2+} sont verdâtres en solution. Fe^{3+} jaunes.

Avant l'équivalence, 2 espèces colorent la solution : Fe^{2+} et Fe^{3+} . Après l'équivalence c'est MnO_4^- et Fe^{3+} qui colorent la solution.

Le problème est que juste après l'équivalence, la goutte de permanganate qui est ajoutée ne suffit pas à effectuer un changement de couleur nette de la solution, ainsi il est très difficile de repérer l'équivalence à la goutte près à l'œil nu. Ce titrage ne convient pas en colorimétrie. Il faudrait faire le suivi en conductimétrie.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Un élève est mis en binôme pour un TP, mais ne souhaite pas être avec cette personne (ou avec d'autres personnes).

Question classique, où une réponse classique suffit : + tard lorsqu'il travaillera il sera sûrement amené à travailler en équipe, ou interagir avec d'autres personnes.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

Voir comptes rendus des années précédentes

Techniques Expérimentales A.S. Bernard : beaucoup d'informations sur les titrages et dosages (définitions, incertitudes etc)

Dosage par étalonnage d'un colorant E131 dans un bonbon *Physique-Chimie Term. S Nathan p.111*

Titration ions Cl^- dans le sérum physiologique par du nitrate d'argent *Chimie-Physique Expérimentale Fosset p.101*

Titration de l'acide éthanóique du vinaigre par de la soude (pas besoin de protocole particulier, on titre de l'acide éthanóique par de la soude. Il suffit de titrer 10 mL d'une solution de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en acide éthanóique par une solution de soude à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On peut faire le suivi par colorimétrie, conductimétrie, pH-métrie).

Titration de l'acétone dans un dissolvant, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, E. Martinand-Lurind, p.266 (possibilité de coupler pH-métrie et conductimétrie).

Dosage Cu^{2+} par spectrophotométrie *Physique-Chimie Term. S Microméga p.452*

LC 06 Titre : Dosages

Présentée par : Loïs Dufour

Correcteur : Aurélien Bailly

date : 24/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
CAPES de sciences physiques. Montages décrits et commentés			
Livre de Terminale S "ancien programme"			

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Terminale</p> <p>Pré-requis: -tableau d'avancement -réactions acido-basiques et pH-métrie -réaction d'oxydoréduction et conductimétrie</p> <p>Illustration: considérations environnementales. Solutions représentant de l'eau dans un environnement pollué.</p> <p>Dosages par étalonnage et titrage. Focalisation sur les titrages (étalonnage vu auparavant).</p> <p><u>I Position du problème</u></p> <p>Détermination de la concentration en acide nitrique de la solution A (HNO_3) $c_m(\text{A}) < 50 \text{ mg/L}$ Concentration de la solution B (Fe^{2+}) $c_m(\text{B}) < 2 \text{ mg/L}$ < : limite en-dessous de laquelle l'eau n'est pas polluée.</p> <p>Définitions.</p> <p>Titration: protocole permettant de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique (espèce titrée) contenue dans un volume de prsie d'essai (noté V_0). Pour cela, ajout <u>progressif</u> d'une autre espèce (espèce dite titrante) réagissant avec l'espèce titrante jusqu'à sa disparition.</p>

Présentation du dispositif expérimental sur une diapositive.

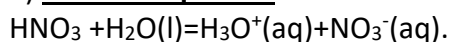
Réaction support de titrage: réaction entre espèces titrée et titrante. Propriétés importantes: rapide, quantitative (réactif limitant intégralement consommé), univoque (seule réaction effective dans le bécher).

Volume à l'équivalence: volume de solution titrante à ajouter à la solution titrée pour que les réactifs soient en proportions stoechiométriques.

Etude de la première réaction. Nitrates: engrais. Développement des algues vertes (Bretagne depuis des dizaines d'années)

II Titrage acido-basique

1) Mise en équation



Titration des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

Diapositive sur que faut-il utiliser pour un dosage pH-métrique.

Titrant : soude (NaOH).



Tableau d'avancement

Explication de ce qui se passe avant, après mais surtout à l'équivalence.

$V_0 = 50 \text{ mL}$ (mesure à la pipette jaugée), $c_t = 20 \text{ mmol/L}$ (en préparation)

Comment repérer l'équivalence ?

2) Suivi colorimétrique

Au début du titrage pH faible (autour de 2,5). Vers la fin du titrage, pH élevé (autour de 11).

Utilisation d'un produit changeant de couleur avec le pH: indicateur coloré acido-basique (ici BBT (bleu de Bromothymol) (zone de virage entre 6 et 7,6)).

Volume équivalent obtenu à 9,0 mL.

Ecriture de la relation à l'équivalence et détermination de la concentration massique en nitrate.

Important de connaître la précision de la mesure effectuée. Pour le volume équivalent: erreurs liées à la goutte (0,2 mL), lecture de la graduation (0,1 mL), et enfin burette (0,01 mL).

Formule de propagation des incertitudes liées au volume équivalent.

Faire de même pour la concentration massique en ions nitrate.

Conclusion sur le fait que la solution est bien polluée ($62 \text{ mg/L} > 50 \text{ mg/L}$).

Autre suivi possible: pH-métrique et tracé de la courbe $\text{pH} = f(V)$.

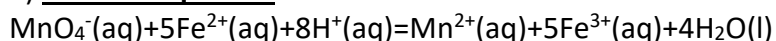
3) Suivi pH-métrique

Obtention d'une courbe et explication de la méthode des tangentes. Comparaison avec ce qui est fait en colorimétrie.

III Titration redox

Faisable car couples RedOx considérés.

1) Mise en équation



Ecriture de la relation à l'équivalence (subtilité liée au coefficient stoechiométrique 5).

2) Suivi colorimétrique

Solution incolore au début puis coloration rouge-violacée liées aux ions permanganate.

2 méthodes de suivi. Méthodes déjà vues en plus. Santé, qualité, environnement.

Questions posées

-Pourquoi n'avoir présenté que des titrages ? (Présentation de titrages paraît plus importante du point de vue incertitudes, cohérence avec le niveau de la leçon).

-Dosages vus dès la seconde (pas directement dans l'esprit du programme) ? Exemple de dosage par étalonnage (spectrophotométrie, conductimétrie) ?

-Titration colorimétrique acido-basique, pourquoi changement de couleur (indicateur coloré change de couleur lors d'une réaction acido-basique, ici BBT) ? Complexation, vraiment ? Pouvez-vous expliquer un changement de couleur par réaction acido-basique ? Quel logiciel de traitement pour la détermination du volume équivalent ? Pourquoi ne l'avoir pas fait à la calculatrice voire à la main ?

-Est-ce toujours utile d'utiliser des gants pour manipuler des acides et des bases (dépend de leur concentration) ?

-Incertitude de lecture doit-elle être tenue compte une deuxième fois (lecture du 0) ? Incertitude liée à la pipette jaugée (déjà évoquée) ?

-Est-ce correct de donner 3 chiffres significatifs pour la concentration molaire étant donné la précision de la burette ?

-Utilité du titrage pH-métrique ? Electrodes utilisées, quels rôles (verre et référence (ECS), mesure d'une différence de potentiel entre les électrodes, ECS possède un potentiel constant) ?

Que se passe-t-il du point de vue microscopique (échange de protons entre électrode et solution) ?

- Méthode des tangentes forcément adaptée ? Autre traitement possible (méthode de la dérivée) ? Méthode des tangentes applicable tout le temps (si courbe symétrique) ? Acide faible par base forte (oui en faisant en sorte de se placer loin du début du titrage) ? Que peut-on faire d'autre (méthode de Gran) ?

-Titration redox, comment repérez-vous l'équivalence (obtention de la couleur du permanganate) ? Quel problème visible (changement long et non brutal) ? Est-ce que le conductimètre et le pH-mètre ont été étalonnés (non car seul V_{eq} était attendu) ?

-A-t-on tout vu finalement (non pas la courbe liée à la conductimétrie) ? Qu'en dire ?

-Comparaison des différents types de titrage (de préférence conductimétrique car marche si présence des ions, de plus aucun resserrage des points autour de l'équivalence contrairement au pH-métrie, colorimétrie: peu précise en général) ?

Commentaires

Introduction dynamique. Bien de ce point de vue.

Problème de temps. N'hésiter pas à accélérer.

Utiliser un PowerPoint car définitions très longues.

Leçon en elle-même: faire un dosage par étalonnage de préférence. Mais leçon bien rigoureuse. Faire des choix.

Bonne contextualisation.

Attention aux incertitudes (nombre de chiffres significatifs donnés). Être capable de toutes les lister.

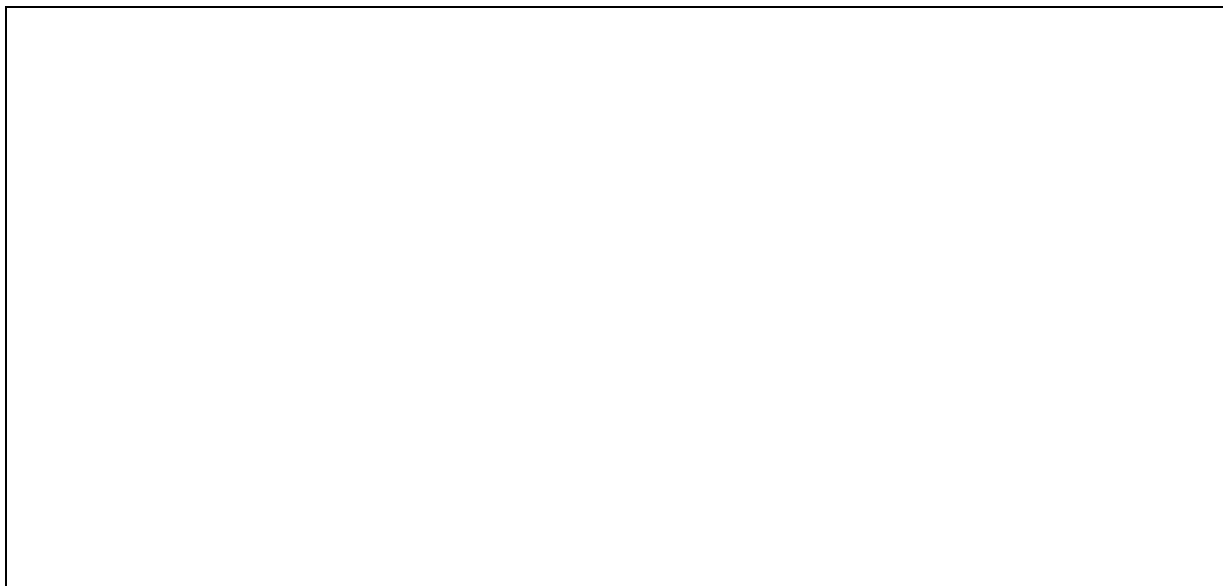
Si problème avec un logiciel type Python, le faire avec la calculatrice ou bien à la main.

Titration colorimétrie: utiliser une feuille blanche pour faciliter la lecture.

Pour le permanganate, le changement de teinte prend beaucoup de temps.

Indicateur coloré pH-métrie: plus grande délocalisation des électrons, effet bathochrome (niveaux d'énergie des orbitales resserrés et donc transition énergétique plus facile).

-Finalement détermination à 10^{-3} mol/L. Détecteur de gaz peuvent aller plus loin (10^{-5} mol/L) ou alors chromatographie en phase vapeur (10^{-12} g, interactions entre le gaz comportant les espèces d'intérêt et un gel possédant des propriétés particulières, obtention de 2 pics dans une courbe Intensité=f(t)).



Expérience 1 - Titre : Titrage colorimétrique acide fort-base fort

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : détermination d'une concentration massique en nitrates dans une eau.

Modification par rapport

au mode opératoire décrit : aucun

Commentaire éventuel : Y aller doucement.

Phase présentée au jury : Titrage (détermination du volume équivalent). Vérification du changement de couleur.

Durée de la manip : 2minutes 20

Expérience 2 - Titre : Titrage des ions Fe(II) par MnO_4^- (aq)

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 5\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Détermination d'une concentration massique en Fe(II)

Modification par rapport
au mode opératoire décrit : aucun

Commentaire éventuel : y aller doucement.

Phase présentée au jury : remplissage de la burette graduée. Titrage colorimétrique.

Durée de la manip : 2 min.

Expérience 3 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 4 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Expérience 5 - Titre :

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip :

Modification par rapport
au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Durée de la manip :

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »
--

Question posée : Une personne ne souhaite pas travailler avec quelqu'un d'autre en

binôme, que faites-vous ?

Réponse proposée : En parler en fin de cours, savoir quel problème présent. En parler avec lui ou alors avec la CPE. Ou alors lui expliquer que dans le domaine professionnel on est amené à travailler en groupe.

Commentaires du correcteur :