

LC n°7 Dosages (Lycée)

correcteur : Martin Vérot

Présentée par Corentin.

Commentaires généraux

La leçon a été très fluide et très bien menée avec un effort pour effectuer des transitions, bien montrer des aspects pratiques et théoriques. Il a manqué d'un tout petit peu de temps à cause de petits problèmes en leçon mais l'ensemble était très cohérent et agréable à suivre.

Au lieu de donner une ébauche de plan sans les titres, autant garder « le suspens » jusqu'au bout et le noter progressivement.

I. Dosages

Cette partie a été très bien traitée, en particulier l'analogie conductimétrie/spectrophotométrie qui a permis de souligner le principe d'un dosage par étalonnage.

Il faut être conscient des limites du modèles, il peut donc être intéressant de montrer un domaine de non respect de la loi (le plus simple est sûrement de montrer la saturation à très haute absorbance de l'appareil). C'est ce qui justifie l'effet de la dilution. De même, il faut bien comprendre les limites : si on a un mélange de composés colorés, il faut se placer à une longueur d'onde où les autres composés n'absorbent pas.¹ La conséquence directe étant le fait d'avoir une relation affine ou linéaire.

La transition était à mon avis mal choisie, c'est plutôt la spécificité du dosage (en conductimétrie, s'il y a d'autres ions, on ne peut pas directement remonter à la concentration d'un composé²) ou la possibilité d'avoir une méthode de détection physique qui limite.

II. Titrages

Le lien entre coefficients stœchiométriques et relation entre les quantité de matière à l'équivalence a été très bien mené. Pour le choix d'un indicateur coloré, le jury a fait une remarque dans le rapport de l'an dernier indiquant qu'il fallait que l'équivalence soit dans l'intervalle de virage mais aussi que le volume versé pour parcourir l'intégralité de l'intervalle soit le plus faible possible afin d'éliminer au maximum le biais que cela introduirait.

Il aurait fallu plus insister sur la nécessité d'adapter l'échantillonnage pour la mesure de pH (mais que ce n'est pas nécessaire pour la conductimétrie) à cause des problèmes de traitement numérique.

Pour les incertitudes, il faut absolument faire le lien entre intervalle de confiance et incertitude-type (facteur en $\sqrt{3}$, $\sqrt{6}$, $\sqrt{12}$ a.k.a $2\sqrt{3}$). Tout comme il faut être conscient des problèmes de répétabilité qui peuvent être bien supérieurs à l'incertitude de type B indiquée par vos instruments. La répétabilité/reproductibilité du protocole est source d'étalement.³

III. Conclusion

Pour ceux qui veulent s'y essayer, une belle carte mentale est à essayer (je suis preneur de vos productions).

1. S'il n'y en a pas, il faut faire une régression multilinéaire à plusieurs longueurs d'onde, mais clairement, vous n'avez pas à en parler ni savoir le faire.

2. il faut passer par des ajouts dosés, cf http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=21783, là encore pour de la culture générale et rien de plus si ça vous intéresse.

3. Mais une partie de l'étalement est corrélée aux incertitudes de type B. Vu que la corrélation n'est pas simple à établir, autant faire l'hypothèse qu'il n'y a pas de corrélation.

IV. Divers

Vu que je n'arrive pas moi-même à retrouver mes corrections sur le portail des études des compte-rendu que j'ai fait l'an dernier et sur feu la LC 21 « analyse chimique quantitative », je vous fait un « book » de mes écrits.

Il y a dans l'ordre :

- LC 21 2017-2018
- LC 7 2017-2018
- LC 21 2016-2017

LC n°21 Analyse chimique quantitative (CPGE)

correcteur : *Martin Vérot*

Présentée par François

I. COMMENTAIRES GÉNÉRAUX

J'ai déjà fait un compte-rendu de 7 pages l'an dernier, du coup je ne vais pas me répéter mais chercher à compléter.

Encore une fois, cette leçon **ne doit pas** être une succession de manipulation et il faut réussir à dégager des généralités sans rester trop près des manipulations et montrer que si chaque titrage/dosage est unique, les concepts scientifiques qui se cachent derrière sont au final assez réduits (je vais y revenir par la suite).

Un des axes possibles de la leçon est de faire en sorte de répondre à la problématique générale suivante :

— Comment être capable de remonter à la concentration d'un composé ?

Pour cela, il est possible de découper en deux très grande catégories : les dosages par étalonnage et les titrages (ce qui donne les deux parties de la leçon).

Il faut faire très attention à la méthode de Winkler, c'est une expérience superbe mais extrêmement technique et assez unique en son genre avec beaucoup d'espèce intermédiaires. Du coup, il est à mon avis impossible de l'expliquer correctement sans passer moins de 15 minutes dessus. Ce qui veut dire occuper 1/3 de votre temps à la manipulation, sur une leçon avec autant de contenu, c'est difficile (elle reste par contre très intéressante dans diagramme E-pH ou elle colle parfaitement).

En terme de manipulation, il est possible de tout faire sur le dosage du sérum physiologique : dosage par étalonnage et titrage avec suivi conductimétrique, potentiométrique ou colorimétrique. Mais le problème est que la partie par étalonnage est moins visuelle qu'avec une espèce colorée. Vous pouvez aussi tout à fait faire deux manipulations n'impliquant pas la même espèce afin de pouvoir mieux illustrer certains concepts. À mon avis, il ne faut pas dépasser deux manipulations pour avoir le temps de bien les traiter (vous devez ici forcément être quantitatif sur vos manips vu le titre, même si vous voulez, vous pouvez rajouter des petites étapes qualitatives autour). Le programme étant aussi assez vaste, il faut savoir se limiter quitte à ne pas tout traiter (dosage indirect par exemple) et justifier vos choix lors des questions.

II. DOSAGES

Ici, le message à faire passer c'est qu'un dosage, c'est un capteur avec une gamme d'utilisation et des limitations intrinsèques.

Du coup, il faut à mon avis montrer des domaines de non-linéarité (saturation du spectrophotomètre ou comportement non linéaire, limitation à faible concentration en conductimétrie). C'est très important pour montrer que quel que soit le principe physique ou la relation, il y a toujours des limites à la mesure (en général à très haute et très basse concentration, mais sans avoir aucun moyen d'anticiper quelles sont les concentrations limites).

Puis de continuer en insistant sur l'importance de l'étalonnage : c'est à cette étape qu'il est possible de déterminer quelles sont les valeurs extrémales qui définissent l'intervalle dans lequel la relation est vérifiée (qu'elle soit linéaire ou non).

Ensuite, il est possible de montrer une notion importante qui est l'interférence : si le mélange est complexe, d'autres espèces peuvent venir perturber la mesure, par exemple une espèce absorbant

à la même longueur d'onde en spectrophotométrie ou n'importe quelle espèce ionique en conductimétrie. Pour l'illustrer, il est possible d'introduire un colorant autre que celui mesuré ayant une absorbance non nulle pour montrer que le signal évolue alors qu'on est clairement pas en train de toucher à la concentration de l'espèce à laquelle on veut remonter. (ou d'ajouter KI pour du sérum physiologique pour montrer le même effet)

En transition, il est possible d'indiquer que pour éliminer les phénomènes d'interférences, il y a différentes solutions : soit faire de la chimie séparative pour se ramener à un système simple, soit chercher à avoir des méthodes plus spécifiques et que c'est justement possible en utilisant des réactions chimiques. En effet, le nombre de propriétés physiques mesurables facilement et précisément n'est pas infini alors que des réactions possible, il y en a un sacré paquet !

Dosage

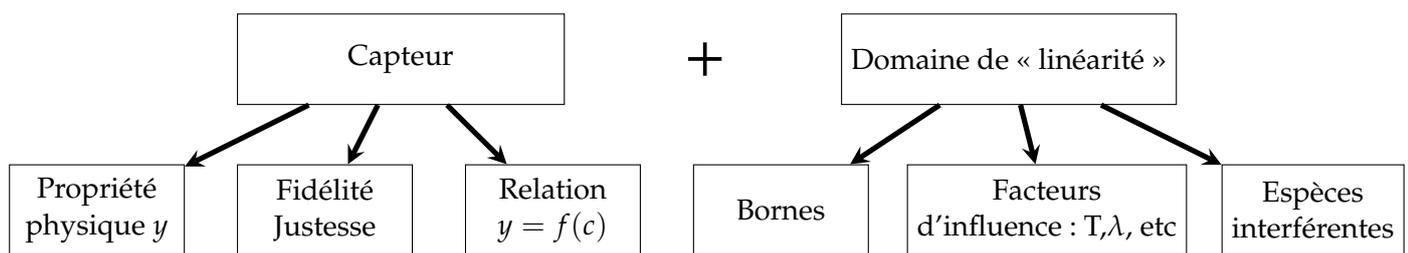


Figure 1 – Exemple de carte conceptuelle pour la notion de dosage.

III. TITRAGES

Pour moi, le message à faire passer, c'est qu'un titrage, c'est une réaction plus une méthode de suivi.

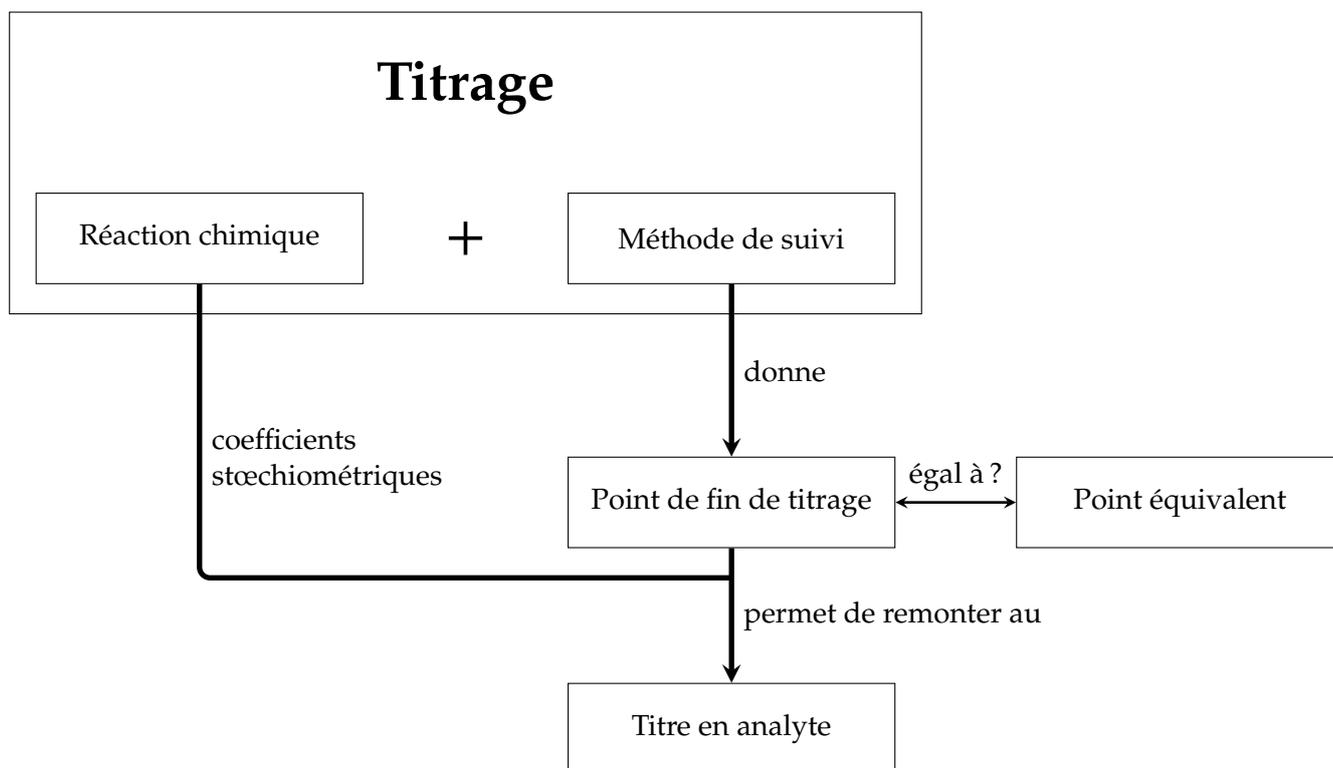


Figure 2 – Exemple de carte conceptuelle pour la notion de titrage.

Le choix de la réaction chimique se base généralement sur les propriétés de l'espèce : on va logiquement s'orienter vers de la pH-métrie pour une espèce acido-basique, de la potentiométrie pour une espèce rédox(mais attention aux surtensions), etc.

De même, la méthode de suivi est lié aux espèces impliquées (les réactions de précipitations d'espèce ioniques auront tendance à pouvoir être suivies par conductimétrie vu qu'on va former une espèce insoluble non conductrice et que les λ° sont généralement du même ordre de grandeur).

Un autre facteur important est de pouvoir accéder à des espèces titrantes avec une grande pureté. L'incertitude sur la pureté est souvent de l'ordre du pourcent là où celle de la verrerie est d'un ordre de grandeur plus faible en général.

LC n°7 (6) Dosages (Lycée)

correcteur : Martin Vérot

Présentée par Claire.

Commentaires généraux

Il s'est agi de la première leçon de l'année et tous les ingrédients étaient là. L'entretien a été de bonne qualité et Claire ne s'est pas découragé ni n'a cherché à contourner les difficultés. Il faut viser à améliorer les aspects pédagogiques pour cette leçon (qui est faussement « facile »). Le fond scientifique était là et était maîtrisé, c'est l'aspect pédagogique qui peut encore être amélioré.

En terme de concept, le dosage par étalonnage repose très fortement sur la chaîne de mesure (sans oublier l'importance de la préparation de l'échantillon). Pour un titrage c'est plus compliqué, il faut :

- Avoir accès au réactif titrant avec une grande pureté (pour diminuer l'incertitude au maximum) ;
- Trouver une réaction quantitative et rapide, si possible spécifique à l'espèce titrée ;
- Trouver une méthode de suivi du titrage performante ;

L'un et l'autre sont tout autant utilisés mais les limitations et problématiques sont un peu différentes.

I. Les programmes

I. 1. Filière S

Réaction chimique : réactif limitant, stœchiométrie, notion d'avancement. Dosage de solutions colorées par étalonnage. Loi de Beer-Lambert.	Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique. Interpréter en fonction des conditions initiales la couleur à l'état final d'une solution siège d'une réaction chimique mettant en jeu un réactif ou un produit coloré. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée à partir d'une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert.
Contrôle de la qualité par dosage Dosages par étalonnage : - spectrophotométrie ; loi de Beer-Lambert ; - conductimétrie ; explication qualitative de la loi de Kohlrausch, par analogie avec la loi de Beer-Lambert. Dosages par titrage direct. Réaction support de titrage ; caractère quantitatif. Équivalence dans un titrage ; repérage de l'équivalence pour un titrage pH-métrique, conductimétrique et par utilisation d'un indicateur de fin de réaction.	Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide de courbes d'étalonnage en utilisant la spectrophotométrie et la conductimétrie, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité. Établir l'équation de la réaction support de titrage à partir d'un protocole expérimental. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce chimique par titrage par le suivi d'une grandeur physique et par la visualisation d'un changement de couleur, dans le domaine de la santé, de l'environnement ou du contrôle de la qualité. Interpréter qualitativement un changement de pente dans un titrage conductimétrique.

I. 2. Filière STL

Analyses physico-chimiques

En **classe de première**, l'analyse aborde des aspects qualitatifs relatifs aux tests d'identification et à l'analyse structurale, mais aussi des aspects plus quantitatifs avec la réalisation de dosages par étalonnage et une première approche des titrages, directs et indirects, avec des suivis colorimétrique, conductimétrique et pH-métrique.

En **classe terminale**, ces thématiques sont prolongées et d'autres sont introduites. La préparation des solutions complète la description de la composition des solutions ainsi que les problèmes liés à leur conservation. Les dosages par étalonnage permettent d'étudier de manière plus approfondie les mesures conductimétriques. Les dosages par titrage, quant à eux, sont enrichis par des titrages mettant en jeu des réactions de précipitation et des indicateurs colorés. Les capteurs électrochimiques constituent une nouvelle thématique qui permet d'aborder la notion d'électrode spécifique et d'analyse en temps réel.

Modalités

La structure du programme ne doit pas être perçue comme une entrave à la liberté pédagogique du professeur. Par exemple, l'optimisation du rendement d'une synthèse peut être étudiée en mettant en œuvre simultanément un dosage d'un type nouveau ; un temps étant consacré ensuite pour structurer les différentes notions étudiées. Le professeur proposera un rythme et des activités d'apprentissage en articulation avec les enseignements obligatoires

II. Introduction

L'introduction a été un tout petit peu rapide et la contextualisation aurait dû être mise plus en valeur. Il existe une multitude d'exemples de la vie courante liés aux contrôles de qualité (encore récemment, le dosage de perturbateurs endocriniens dans la vaisselle en plastique des cantines de la mairie de Bordeaux (10/09/2017)). C'est ce genre de contextualisation qui peut permettre de montrer que ce n'est pas « de la chimie pour de la chimie » mais un vrai enjeu sociétal (pour une fois que c'est simple de le montrer, autant en profiter).

Les dosages par étalonnage sont une sous-catégorie des dosages, tout comme les titrages.

III. Dosage par étalonnage

Ici, il a manqué un message simple et transverse. Il faut différencier les spécificités liées aux moyens de détection de la méthode générale du dosage par étalonnage.

Dans le cadre des programmes, le dosage par étalonnage consiste à :

1. Préparer une gamme étalon du composé ;
2. Faire une mesure du signal obtenu grâce à un appareil ;
3. En déduire le coefficient de proportionnalité entre signal détecté et concentration ;
4. Faire une mesure sur un échantillon inconnu pour remonter à la concentration via le coefficient déterminé à la première étape.

Un point important : tout ce qui va altérer la relation de proportionnalité va rendre caduc la méthode : espèces absorbant à la même longueur d'onde en UV-visible ou autres espèces ioniques en conductimétrie.

Le programme parle de conductivité par analogie à la loi de Beer-Lambert pour moi c'est signaler le comportement additif et proportionnel à la concentration lié au fait que les ions conduisent tous indistinctement le courant par *migration*.

Il faut faire attention au vocabulaire qui doit être précis : ion hydrogénécarbonate et pas autre chose. L'importance de se placer à λ_{\max} n'a pas été suffisamment soulignée à mon goût – c'est subjectif.

△ Ici, il y a eu plusieurs mauvais gestes techniques et expérimentaux : il faut garder la même cuve entre le blanc et la mesure car l'absorbance de cuves différentes est elle aussi différente. Si jamais vous avez fait la « bêtise », le mieux est de vérifier avec le jury que les deux cuves ont la même absorbance (ou pas) et du coup en déduire si vous avez bien fait une erreur ou non. D'autant plus qu'au question Claire a évoqué le problème du rinçage de la cuve avec la solution ce qui est effectivement très important et aurait mérité sa place dans la leçon.

Le fait de montrer l'échelle de teinte en tube était très bien et on aurait même pu passer plus de temps dessus.

Un petit commentaire aurait été le bienvenu sur la comparaison de la valeur expérimentale avec la valeur théorique.

IV. Titration directe

△ Écrire qu'à l'équivalence il y a égalité des quantités de matière est faux dans le cas général (ce n'est vrai que pour une stœchiométrie 1 : 1) et serait sanctionné à l'oral à mon avis. Il faut ici veiller à

ne pas dire d'erreur sans toutefois rentrer dans des considérations trop théoriques avec des formules génériques. Dire que la réaction de support nous permet de savoir combien de molécules de réactif titrant il faut ajouter par mole de réactif titré puis passer directement à l'exemple précis qui donne ici l'égalité.

Ici aussi il manquait un point simple mais qui n'a pas été suffisamment mis en valeur : lors d'un titrage, on part d'une solution avec un titre connu le plus précisément possible (le titrant) et la réaction de support nous impose une relation à l'équivalence qui permet alors de remonter au titre de la solution inconnue par déduction.

Sur le plan expérimental : dès que vous faites un dosage « colorimétrique » (avec indicateur de fin de réaction), pensez à mettre des tubes témoins pour pouvoir comprendre/montrer ce qui va se passer. Ici, l'explication de la rupture du changement de pente en conductimétrie n'a pas été suffisamment faite (c'est au programme).

Toute la manipulation a souffert d'un problème de reproductibilité qui n'a pas facilité les choses. Il ne faut pas hésiter à le dire clairement. D'autant plus qu'ici, en ne partant pas de la même bouteille de vinaigre, ce n'est pas très surprenant. Une des difficultés ici vient du fait de ne pas connaître la composition exacte du vinaigre et il a manqué un peu d'explications sur ce fait. On assimile le vinaigre à un mélange eau/acide acétique, mais il y a également d'autres composés **minoritaires**. De plus, on ne sait pas si ces composés sont acides, neutres ou basiques. Sur le fond des choses, comme ils sont présents à l'état de trace, ce n'est pas grave, mais il faut quand même le dire. Car le titre en acide peut être défini de plein de manières différentes (acidité volatile, permanente, etc..)

Il peut être envisageable d'utiliser un logiciel de simulation comme Dozzaqueux¹. Cela permet alors de montrer la distribution des espèces et donc d'avoir le volume équivalent théorique. Si vous le faites, il faut l'anticiper car le logiciel n'est pas ultra simple d'utilisation et la base de données assez limitée.

V. Conclusion

L'idée du tableau récapitulatif était très bonne, mais en insistant sur certains points au court de la leçon, il aurait pu permettre de renforcer la synthèse. Ici, beaucoup d'éléments ont été présentés rapidement dont une partie l'étaient pour la première fois.

VI. Questions

Il ne faut pas être déstabilisé par des questions un peu bateau. (nom de l'acide acétique en nomenclature officielle par exemple)

Je n'ai pas posé de questions de calcul de pH, mais j'aurais pu...

VII. Au-delà

Les titrages peuvent se répartir en plein de catégories.

Pour les titrages, il est possible de les classer par type de réactions mises en jeu :

1. Réaction acido-basique (vinaigre par la soude) ;
2. Réaction rédox (fer cérium/fer permanganate) ;
3. Réaction de précipitation (dosage des halogénures par l'argent) ;
4. Réaction de complexation (dureté de l'eau) ;

1. <http://jeanmarie.biansan.free.fr/dozzaqueux.html>

Les titrages peuvent être directs, indirects, en retour.

Le suivi ou le dosage par étalonnage peut se faire par (la liste est non exhaustive) : pH métrie, potentiométrie, conductimétrie, gravimétrie, coulométrie, turbidimétrie, IR, RMN, CPV/CPG, ampérométrie. Et il existe des méthodes de dosage/titrages un peu moins connues : gravimétrie (pesée d'un solide), méthode des ajouts dosés (cf BUP 2014, 965, p 931 ou 2015, 978, p 1421), étalon interne, etc.

Pour les indicateurs de fin de réaction, il y a leur formule et zone de virage dans le Cachau.

Pour le principe et le fonctionnement du conductimètre, je vous invite à lire attentivement le BUP sur le sujet.[5] Mais un conductimètre mesure l'impédance. Certains électrochimistes aussi font des diagrammes de Nyquist!

Pour des subtilités sur le pH et pourquoi le pH à la demi-équivalence n'est pas toujours – rarement ? – égal au pK_a , idem, vous pouvez aller lire le BUP correspondant.[1]

Pour tout ce qui est appareillage, dosages et mesures en chimie, si vous voulez pousser la barre, je vous conseille le Harris[2] qui est très bien fait avec des encadrés très pertinents. Même s'il est en anglais, il est beaucoup plus digeste que les Skoog (disponibles en français).[3, 4]

Références

- [1] Cécile CANLET et Jean-Pierre BAYLE. "Quel est le pH d'un mélange équimolaire d'acide et de base conjuguée?" In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 105.938(1) (2011), p. 1129–1146. DOI : 21089. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=21089 (visité le 08/11/2013).
- [2] Daniel C HARRIS. *Quantitative chemical analysis*. English. OCLC : 901203226. New York, N.Y : Freeman, 2010. ISBN : 978-1-4292-1815-3.
- [3] Douglas A SKOOG. *Chimie analytique*. English. OCLC : 833077690. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-6295-5.
- [4] Douglas A SKOOG et al. *Principes d'analyse instrumentale*. French. OCLC : 52360596. Paris : De Boeck, 2003. ISBN : 978-2-7445-0112-8.
- [5] Thomas ZABULON. "Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie". In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 104.926 (2010), p. 777–795. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750.

LC n°21 Analyse chimique quantitative (CPGE)

correcteur : Martin Vérot

Présentée par Louisiane D.

COMMENTAIRES GÉNÉRAUX

Cette leçon est assez difficile à aborder dans son approche. D'autant plus que le programme de classe préparatoire n'est pas forcément explicite.

8. Analyses chimiques qualitatives et quantitatives - Caractérisation d'un composé Tests de reconnaissance ; témoin. - Dosages par étalonnage Conductimétrie. Spectrophotométrie. - Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés.	<p>Proposer à partir d'une banque de données et mettre en œuvre un test de reconnaissance pour identifier une espèce chimique présente (ou susceptible de l'être) dans un système.</p> <p>Déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques du composé ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage.</p> <p>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-Visible.</p> <p>Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.</p>
Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs colorés de fin de titrage. Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	<p>Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.</p> <p>Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.</p> <p>Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.</p>

Figure 1 – Programme de MPSI pour l'analyse chimique quantitative.

Pour moi, la leçon a manqué de liant et a ressemblé à une suite de manipulations sans trop de lien. Aux questions Louisiane a pour le coup insisté sur le message qu'elle voulait faire passer, mais ce n'est pas du tout suffisamment ressorti lors de la leçon. En particulier, les titres du plan étaient très mal choisis en ne soulignant pas du tout les enjeux de l'analyse chimique quantitative.

Le programme laisse de côté un pan entier de l'analyse chimique quantitative qui est le problème de la simplification du système considéré : en effet, dans le cas le plus général, on analyse un mélange de beaucoup de substances qui peuvent toutes éventuellement interagir avec ce que l'on fait lors de l'analyse. La plupart du temps, il y a donc une étape de préparation de l'échantillon à analyser. Très souvent, il s'agit d'étapes de chromatographie, dissolution, etc. Ce n'est pas à mon avis à traiter lors de la leçon, mais ça mérite d'être évoqué en introduction par exemple et d'être explicité par la suite.

Dans cette leçon, il faut faire la distinction entre erreur et incertitude dans votre discours. De même, je pense que le programme cherche à axer cette leçon sur la capacité à justifier théoriquement un protocole expérimental. Il faut à mon avis constamment chercher à faire le lien entre aspects théoriques et protocole pratique.

Une des difficultés dans cette leçon est de jongler entre aspects généraux de l'analyse chimique quantitative et aspects particuliers de la manipulation que vous êtes en train de réaliser. Vous ne pouvez pas vous contenter de commenter uniquement vos expériences sans en tirer des règles de bases applicables à d'autres types de dosage. Tout comme vous ne pouvez pas faire une leçon trop théorique sans jamais faire le lien avec votre protocole.

I. DOSAGE DES IONS PERMANGANATE DANS LE DAKIN

Louisiane n'a pas rincé ses cuves avec la solution qu'elle allait utiliser, dans les règles de l'art, il faut le faire pour éviter de fausser la valeur de la concentration. Ici, c'est uniquement l'expérience qui a été traitée, mais il faut étoffer le discours pour élargir la portée de ce qui est fait.

Par exemple, il est à mon avis nécessaire/indispensable/possible de mentionner :

- La méthode par étalonnage peut être non destructive ! ce qui la différencie très nettement d'un titrage où il est très rare de pouvoir faire la réaction inverse sans avoir considérablement modifié l'échantillon de départ.
- En général, on cherche une relation simple et linéaire entre la grandeur mesurée et la concentration, mais il se peut que ce ne soit pas le cas : pour l'absorbance, Beer-Lambert n'est pas forcément vérifiée sur tout l'intervalle de concentration. Il peut être très intéressant de montrer cette non linéarité pour justifier l'intérêt dans certains cas d'effectuer une dilution dans le protocole afin de se ramener à des concentrations où il existe une relation plus simple entre grandeur et concentration.
- Il faut faire attention aux sources d'interférence : pour l'étalonnage en conductimétrie, s'il y a n'importe quelle autre espèce ionique, alors ça fausse le résultat. Pour l'absorbance, c'est si une autre espèce absorbe à la longueur d'onde d'étude.
- Pour Beer-Lambert, la longueur d'onde importe : si on ne se place pas au maximum, ça marche quand même, mais l'incertitude est beaucoup plus grande.

Ces remarques permettent alors de justifier le protocole et en quoi cela permet d'avoir une analyse chimique quantitative (ou non si le protocole n'est pas adapté !).

II. DOSAGE DE L'ASPIRINE

Ici, il y avait une énorme bulle dans l'ECS, il faut absolument l'enlever pour avoir un circuit électrique fermé. Une fois la bulle enlevée, le pH mesuré avait changé de quasiment une unité, soit bien plus que l'incertitude de l'appareil. Ici, il aurait fallu plus axer son discours sur la comparaison des deux méthodes. Louisiane a bien amorcé mais sans aller au bout des choses. Il aurait été plus intéressant d'aller jusqu'à la comparaison des deux résultats avec leurs incertitudes. En particulier de plus faire référence à cette partie du programme :

Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.

À cet endroit, la simulation a tout son sens (dozzaqueux, simulwin, ou tout autre logiciel) : il faut montrer ce qui ne marche pas pour pouvoir expliquer ce qui marche ! Par exemple, en pH métrie qu'est ce qu'il se passerait si on diluait beaucoup, si on titrait avec une base très faible. De même en conductimétrie où discuter de la dilution est intéressant : si elle est très élevée, le changement de pente peut être peu marqué (et donc augmenter l'incertitude sur le volume équivalent), mais

cela permet de négliger l'influence de la dilution lors du traitement. La simulation permet aussi de répondre aux exigences du programme :

Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.

Louisiane a ici totalement tué l'intérêt d'avoir fait le dosage de deux méthodes différentes en faisant la moyenne des deux mesures. Il faut au contraire aller jusqu'au bout pour comparer les deux méthodes et voir si elles concordent ou non. Si elles ne concordent pas, il faut alors expliquer pourquoi et si elles concordent, cela permet d'avoir accès à des étalons. Le résultat peut fortement dépendre du protocole suivi ! Il n'est pas rare d'avoir des méthodes connues pour sous/sur-estimer la grandeur mesurée, ce n'est pas forcément dramatique si c'est su et que tout le monde fait pareil en se mettant d'accord sur le sens donné à la mesure (d'où l'importance de l'aspect normatif en métrologie).

Le fait de faire deux méthodes différentes permet d'avoir des erreurs systématiques différentes pour chaque chaîne de mesure. De même, les points trouvés en leçon ne se superposaient pas à ceux obtenus en préparation. Ce n'est pas grave, bien au contraire, cela souligne les problèmes de répétabilité/reproductibilité : à quatre heures d'intervalles, la température peut avoir changé, l'électrode avoir été contaminée/mal rincée, vous pouvez avoir fait différemment de votre technicien, etc.

La phase de traitement a été trop longue, on avait l'impression d'avoir un concours sur la manipulation de Regressi. De plus, calculer une dérivée sur une courbe avec un échantillonnage super pauvre (tous les mL) c'est évident que la méthode de la dérivée va vous donner n'importe quoi (c'est comme en traitement du signal) ! Il faut plus de points vers l'équivalence et même avec ça, le traitement numérique demande un lissage/une modélisation de vos données pour pouvoir avoir une dérivée qui ait un sens. Il est ensuite possible de donner une estimation de l'incertitude sur la détermination du volume équivalent (vous pouvez donner une estimation raisonnable sans forcément faire un calcul très précis). L'utilisation de la méthode de Gran était également l'occasion de montrer que le traitement des données impacte (ou non) le volume équivalent mesuré.

À la fin, Louisiane a donné une valeur sans son incertitude, ce qui a considérablement nui à la portée de ses résultats : une valeur sans l'incertitude n'a pas grand intérêt :

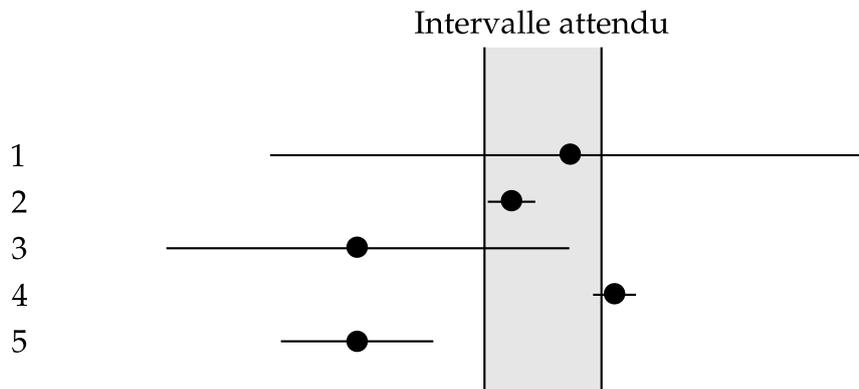


Figure 2 – Différents résultats : les résultats 1 et 2 sont dans l'intervalle attendu mais les incertitudes sont très différentes. Les résultats 3 et 4 ont un domaine commun avec la valeur attendue mais encore une fois, les incertitudes sont très différentes et l'erreur est plus grande que pour les résultats 1 et 2. Le résultat 5 est complètement hors des choux alors que le résultat 3 se recoupe au moins avec la valeur attendue. L'ajout des barres d'incertitude change complètement la portée des résultats 3 et

5.

III. DOSAGE DE LA VITAMINE C

Ici, il fallait coller encore plus au programme :

Justifier la nécessité de faire un titrage indirect.

Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

Vous avez tout ce qu'il faut pour montrer tout ça : en faisant en tube à essai le dosage direct par les ions iodate et montrer qu'il n'y a rien de visible, donc ce n'est pas exploitable tel quel (il est difficile de prouver la lenteur cinétique à ce stade) et lors du dosage en présence d'ions iodure en milieu acide on voit la couleur disparaître progressivement, c'est donc une manière de souligner l'importance de la cinétique. C'était flagrant pour l'équivalence où on a vu qu'en fait on y était pas encore.

Pour ce dosage, il n'est pas en retour ni indirect, c'est juste que vous avez optimisé le système (présence d'acide et d'ions iodures) pour créer in situ l'espèce titrante (mais comme c'est l'espèce titrante qui est générée in situ, il n'est pas à proprement parler indirect).

- Dosage indirect : A est transformé en réactif B (par ajout d'un réactif C) et on titre B par autre chose (un composé D)
- Dosage en retour : A est transformé en réactif B par ajout de C en excès connu puis on titre C restant pour en déduire C consommé par la transformation de A en B.

Attention, tout le monde ne distingue pas forcément ces deux notions, certains qualifient d'indirect ces deux cas de figure.

Mais vous pouvez faire le dosage indirect en ajoutant un excès de diiode et doser en retour avec du thiosulfate. (fait dans le Cachau je crois). Attention, les dosages en retours sont explicitement hors programme du tronc commun de terminale S mais peuvent être fait en spécialité physique. Il faut bien en tenir compte dans vos pré-requis.

L'ajout d'empois d'amidon a été massif (alors que Lousiane nous a dit qu'il en fallait peu !). Le iotect est de l'empois d'amidon avec une masse molaire plus contrôlée et certains indicateurs dérivés peuvent contenir de la poudre de perlimpinpin pour rendre la coloration encore plus forte. L'empois d'amidon est un polymère ramifié de glucose.

Si vous faites le dosage en retour, c'est l'occasion de montrer le coup de la mauvaise détection de l'équivalence si vous ajoutez l'empois d'amidon au début (dans l'idéal très longtemps à l'avance).

PROPOSITION DE PLAN

Il est indicatif, n'a surtout pas valeur de loi et il est possible de faire des choses très différentes.

. 1. Introduction

Utiliser le livre de Harris *Quantitative Chemical Analysis*, ça doit un peu dépendre des éditions, mais dans la mienne, il y a plein de choses très intéressantes :

- Un graphique avec le résultat d'une centaine de laboratoire pour le même échantillon qui montre une très large distribution des résultats avec leur incertitude. Cela montre qu'il y a un quasi continuum de valeur avec une vingtaine de laboratoires qui font une erreur de plus de 50% sur la valeur tabulée ! Et il y a quatre laboratoires de métrologie nationaux qui sont quasi pile-poils dans l'intervalle attendu.
- Il y a également un graphique qui différencie des laboratoires se considérant comme experts pour une mesure mais qui sont très loin de la valeur tabulée alors que des laboratoires se déclarant sans expertise ont de bien meilleurs résultats. Comme quoi, ce qui compte c'est la cohérence de résultats et la comparaison avec des données normées plus qu'une prétendue expertise.
- Il y a aussi un encart sur les pluies acides qui montre que des divergences de résultats sur des mesures de pH ont permis de mettre en évidence des défauts de fabrication et un problème lié à l'électrolyte support dans l'électrode !

Cela permet de montrer que l'analyse chimique quantitative n'a rien de trivial en contextualisant bien le problème et d'évoquer l'importance de la préparation (et l'analyse) de l'échantillon. Ensuite annoncer que la problématique va être la justification des différentes étapes de protocole pour remonter à la composition d'un système a priori inconnu.

. 2. Utilisation d'une mesure physique

Principe de l'étalonnage

Tracé d'une relation entre grandeur et concentration (pas forcément linéaire : les électrodes indicatrices mesurent généralement un potentiel et la relation entre tension et concentration est logarithmique!).

Faire la manipulation classique, quelle qu'elle soit.

Limites de la méthode

Il faut alors s'assurer de se placer dans le domaine où la « linéarité » de la loi est vérifiée (Beer-Lambert, Kohlrausch, Nernst, Biot et Savart). Il faut également vérifier l'absence d'espèces interférentes. De même, il faut avoir accès à une grandeur physique mesurable (faire de la spectrophotométrie pour les ions chlorure, c'est plus difficile!).

Montrer la possible non linéarité ou saturation de l'appareil (facile en spectrophotométrie, plus difficile en conductimétrie je pense), la possibilité d'avoir une espèce interférente qui vienne modifier le signal mesuré (plus simple en conductimétrie, en colorimétrie, il faut trouver une espèce qui absorbe dans le même domaine.).

Nécessité d'avoir une chaîne de mesure très fiable et donc de ré-étalonner régulièrement l'appareil utilisé.

Comme transition : ici, on fait une mesure en un point que l'on compare à des données de référence pour d'autre solution de composition donnée, mais cela demande d'avoir une précision sur la mesure élevée et pas d'autres espèces interférentes (effet de matrice). Il est alors possible de faire différemment en utilisant une réaction chimique pour observer alors une **variation** de propriété physique du système (et non plus une mesure statique). Par exemple, il est très difficile d'avoir une mesure de pH très précise alors qu'un titrage pH-métrique peut être très précis même si l'électrode ne donne pas le bon pH. Il est très difficile d'avoir une incertitude inférieure à 0,005 sur la mesure absolue alors qu'il est possible d'avoir une incertitude inférieure à 0,001 sur la variation de pH.

. 3. Utilisation d'une réaction chimique pour analyser la composition : titrage

En intro la définition d'un titrage et les caractéristique nécessaire : réaction rapide et quantitative.

Titration directe

Introduire la notion de point de fin de titrage et de volume équivalent. Le premier est le moment où il y a variation brusque de la propriété physique et le deuxième est le moment où les réactifs ont été introduits en quantité stœchiométrique. C'est justement tout l'enjeu d'un titrage : que ces deux points coïncident au maximum.

Comparaison de deux méthodes pour montrer que normalement, le point de titrage doit coïncider pour pouvoir dire qu'ils correspondent au point équivalent – les sources d'erreurs systématiques de chaque méthode étant décorréliées de celles de l'autre. Si l'erreur systématique commise est importante pour une méthode, alors le point de fin de titrage n'est pas l'équivalence et le protocole n'est pas bon. Pour moi, le plus simple est d'utiliser la pH-métrie ou la conductimétrie d'un part et un indicateur de fin de réaction d'autre part pour respecter la ligne suivante du programme :

Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

Limites de la méthode

Déjà, en faisant des réactions chimiques, vous introduisez des espèces qui peuvent réagir avec l'échantillon à analyser et vous perturbez la composition du système.

L'utilisation de l'outil numérique pour montrer ce qu'il peut se passer est à mon avis un gros plus pour ne pas perdre de temps tout en montrant ce qui peut faire un mauvais protocole. (donc

que vous fassiez de bon protocole et que vous compariez à ce que donnent de mauvais protocoles en simulation). Par exemple cumuler toutes les erreurs possibles pour montrer qu'une solution très diluée (réaction d'autoprotolyse de l'eau non négligeable) d'acide faible dosé par une base très faible (petite constante d'équilibre) avec un indicateur coloré mauvais (mauvais point de fin de titrage) donne un point de fin de titrage complètement différent de l'équivalence pour insister sur la phrase du programme citée ci-dessus. Idem, problème lié aux conditions de base d'un titrage : mesurer une variation brusque pour une réaction rapide et quantitative. C'est l'occasion de répondre à :

Identifier et exploiter la réaction support du titrage

Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.

Titrage en retour

Expliquer que parfois il faut ruser à cause de problèmes divers liés aux limites données en transition. D'où le titrage en retour. Par exemple montrer que iodate et vitamine C, on ne voit rien (pas de variation de propriété physique) et même si vous ne pouvez pas le prouver simplement, parler du problème de cinétique. Les contraintes sont alors autres : on rajoute d'autres espèces, il faut vérifier qu'il n'y a pas d'autres réactions possibles, il faut connaître précisément la quantité de réactif ajouté en excès, etc.

. 4. Conclusion

Vous pouvez ouvrir sur la préparation de l'échantillon, la séparation avec la chromatographie, la spectrométrie de masse, etc. Idem, vous pouvez parler de la catastrophe sanitaire de la ville de Flint aux états-unis (pollution au plomb liée à la corrosion des canalisations). Le scandale a été suffisant pour que Barack Obama aille sur place en 2016 et que les autorités sanitaires de la ville soient mises sous tutelle.¹ Ils ont triché sur les points de prélèvements (dans les quartiers neufs avec des canalisations sans plomb au lieu d'aller dans les vieux quartiers) et pas sur la mesure quantitative en elle-même.

Mais les problèmes d'analyse chimique quantitative sont légions : pesticides, polluants dans les couches pour bébé (24 janvier 2017, 60 millions de consommateurs), perturbateurs endocriniens dans les cheveux des enfants (20 avril 2017, 60 Millions de consommateurs), contamination à la mélamine du lait pour bébé en chine (2008, 94 000 personnes touchées !) et la liste est quasi interminable.

. 5. Remarques sur ce plan

— Il manque la ligne

concentration d'une espèce dosée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

avec laquelle je ne suis pas d'accord (cf ci-dessous).

— De même, il manque un peu d'emphase sur

Titrages simples, successifs, **simultanés**.

successifs = indirect avec ma nomenclature, traiter les dosages simultanés est assez technique ;

— La fin du plan n'est pas super bien articulée autour des dosages indirects et les titres tout comme le découpage ne me satisfont pas à 100 % mais c'est tout de même cohérent et articulé.

1. https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise_sanitaire_de_Flint

QUESTIONS

J'ai fait plusieurs erreurs lors des questions : le permanganate a bien un rôle de conservation comme évoqué par Louisiane : c'est que les ions hypochlorite peuvent réagir à la lumière et le permanganate permet d'éviter la photodécomposition (mais je n'ai rien trouvé de sérieux le justifiant).

De même, la détermination de grandeur thermodynamique est bien évoquée dans le programme. Je trouve personnellement que c'est tiré par les cheveux,² mais c'est dans le programme... donc Louisiane pouvait le mettre à raison dans la leçon.

Pour doser le permanganate, il est effectivement plus compliqué de faire le titrage direct (il y a sinon médiamutation entre Mn^{2+} et MnO_4^- pour former MnO_2).

- Qu'est ce que l'empois d'amidon ?
- Pourquoi le mettre au début ?
- Comment améliorer l'exploitation de la courbe de conductimétrie ? (linéariser avec la correction liée à la dilution)
- À priori, est-ce qu'une des deux dernière mesure était meilleur que l'autre ? (on en sait rien sans les incertitudes)
- Est-ce que la chaîne de mesure est satisfaisante ? (bulle dans l'ECS)
- Est-ce que la conductance varie beaucoup avec la conductimétrie ?
- Est-ce que ça a un sens de faire la dérivée numérique des points obtenus ? (problème d'échantillonnage)
- Est-ce que la mesure au spectrophotomètre a été correctement réalisée ? (problème de rinçage de la cuve)
- La relation est-elle affine ou linéaire (pour Beer-Lambert) ? Ça dépend de ce qu'on veut y mettre, normalement le blanc assure que non et que même si on mesure quelque chose pour le blanc, c'est de l'incertitude et pas une erreur.

2. http://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=21089 pour une des raisons qui explique que non, lors d'un titrage acide base, il n'y pas de raison d'être capable de retrouver le pK_a . C'est aussi vrai en oxydoréduction avec le E° dans le cas le plus général.