

**CONDUIRE UN PROTOCOLE DE DOSAGE DE MANIÈRE RAISONNÉE**

Membres de l'équipe :

D. Beauvils (IUFM de Versailles, DidaScO), M.T. Criado (lycée M. Pagnol, Athis-Mons), P. Durand (lycée L. Michel, Bobigny), J.C. Le Touzé (INRP), H. Richoux (lycée M. Pagnol Athis-Mons, INRP), M. Saint-Georges (IUFM du Limousin) et C. Simon (lycée J.J. Rousseau, Sarcelles).

Le travail proposé ici a été réalisé au sein d'une équipe constituée d'enseignants des académies de Versailles et de Créteil et de chercheurs en didactique. Il s'est inscrit dans le cadre de la recherche "Conception et analyse d'activités pour la formation scientifique" associant l'INRP et l'UMR ICAR (CNRS, université Lyon 2, ENS-LSH et ENS Lyon). Il a été conçu pour étudier les activités effectives des élèves, notamment lors d'observations de phénomènes, de leur interprétation et de l'élaboration d'un protocole expérimental.

Cette activité a été élaborée dans le cadre de l'enseignement de la chimie en première scientifique (B.O. n°7 du 31 août 2000) et vise l'apprentissage par les élèves des concepts de dosage et d'équivalence. Elle s'inscrit ainsi dans la partie "la réaction chimique comme outil de détermination des quantités de matière – équivalence" du programme de la classe.

Lorsque les élèves réalisent ce TP, ils ont déjà travaillé sur les réactions d'oxydo-réduction (mais ne connaissent pas la réaction choisie ici comme support du dosage) et le concept d'équivalence a déjà été introduit (par exemple par le moyen d'un titrage conductimétrique où l'on associe le changement de réactif limitant à un point singulier correspondant à l'intersection de deux courbes).

Cette séance est donc une étape dans la construction des connaissances des élèves sur les dosages.

Par ailleurs, les élèves savent utiliser le matériel standard mis en œuvre ici : pipettes jaugées, burettes graduées etc. On attend ici que les élèves travaillent avec soin mais on ne vise pas pour autant l'acquisition des techniques manipulatoires et expérimentales pour réaliser un dosage avec le maximum de précision, ni l'acquisition de méthodes pour traiter les mesures.

L'activité proposée doit amener les élèves à proposer un protocole expérimental pour doser, avec une solution de permanganate de potassium, les ions fer(II) d'une solution de sulfate de fer(II) de concentration inconnue.

Différents travaux de didactique ont mis en évidence les difficultés des élèves concernant le modèle de la réaction chimique, aussi a-t-on choisi de s'appuyer sur une transformation chimique pour laquelle la disparition des réactifs et la formation de produits peuvent être interprétées à partir d'observations qualitatives (changement de couleur) et permettre ainsi de déterminer le réactif limitant. Afin de ne pas multiplier les obstacles, la transformation chimique choisie peut être suivie sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des mesures, tableaux et graphes.

Dans un première partie, les élèves disposent de deux solutions d'ions fer (II) de concentrations molaires inconnues pour eux notées  $c_1$  et  $c_2$  et doivent, en interprétant les observations d'un ensemble d'expériences qu'ils réalisent, comparer qualitativement les valeurs des concentrations des deux solutions puis arriver à la conclusion que le matériel et les produits proposés permettent de repérer l'équivalence et de déterminer la valeur de  $c_1$  mais pas celle de  $c_2$  (la valeur de  $c_2$  est trop grande pour réaliser l'équivalence dans les conditions expérimentales données).

Dans la deuxième partie du TP, les élèves qui disposent alors d'un complément de matériel et de produits doivent rechercher et tester un protocole de dosage qui permette de déterminer la concentration molaire  $c_2$  de la solution d'ions fer (II).

Toutes ces activités sont prévues pour être conduites en binôme de façon à favoriser les discussions entre élèves et l'élaboration de réponses argumentées : en cohérence avec ce choix, les élèves doivent disposer de suffisamment de temps. Le rôle de l'enseignant dans ce contexte est à la fois d'aider les élèves dans leur réflexion, d'organiser l'analyse des résultats dans des phases de travail en groupe-classe et d'institutionnaliser ces résultats.

### CONDUIRE UN PROTOCOLE DE DOSAGE DE MANIÈRE RAISONNÉE

**But :** Réaliser les expériences préliminaires décrites dans la fiche afin de choisir et réaliser le protocole le plus adapté pour doser par titrage deux solutions d'ions fer (II).

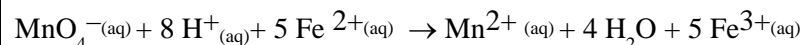
#### Données

On dispose d'une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  contenant également des ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ .

On dispose de 2 solutions de sulfate de fer(II) ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentrations molaires inconnues  $c_1$  et  $c_2$  en ions fer(II).

#### En solution dans l'eau :

- l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$  est de couleur violette,
- l'ion fer(II)  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  est de couleur vert pâle,
- l'ion fer(III)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  est de couleur marron clair,
- l'ion potassium  $\text{K}^+_{(\text{aq})}$  est incolore, il ne réagit ni avec  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ , ni avec  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ,
- les ions  $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$  sont incolores,
- Les ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  et  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$  sont incolores,
- l'ion permanganate réagit avec les ions fer(II) en milieu acide et l'équation de la réaction modélisant cette transformation chimique est la suivante :



#### I. Étude préliminaire

##### Expérience A

A l'aide d'une pipette versez 10,0 mL de la solution de sulfate de fer(II) de concentration  $c_1$  dans un becher. Remplissez la burette graduée avec la solution de permanganate de potassium.

Le professeur ne distribue aux élèves que la première partie ( *l'Etude préliminaire* ) de la fiche de Tp ci-contre

Les postes des élèves sont équipés :

- d'un dispositif classique de titrage (burette graduée de 25 mL, agitateur magnétique, bechers, pipette jaugée de 10 mL et pipeteur ;
- de deux flacons contenant les solutions de sulfate de Fe(II) étiquetés « $c_1$ » et « $c_2$ »,
- d'un flacon étiqueté «solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ».

Les valeurs des deux concentrations molaires des solutions de sulfate de fer(II)  $c_1 = 1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ , ne sont pas communiquées aux élèves.

Les élèves ont à leur disposition les données ci-contre qui doivent leur permettre d'interpréter les observations qu'ils feront dans cette première partie.

Lors de cette manipulation A, la concentration de la solution de sulfate de fer(II) est suffisamment faible pour que l'équivalence soit atteinte pour un faible volume de solution de permanganate de potassium ajouté (entre 3 et 4 mL). Il ne s'agit pas ici d'effectuer le dosage de cette solution (le volume versé étant trop faible), mais de constater que le changement de réactif limitant a lieu, contrairement à ce qu'on verra dans l'expérience B suivante.



**Expérience B**

Réalisez la même manipulation avec la solution de sulfate de fer(II) de concentration  $c_2$

*Notez vos observations*

En vous aidant **des données du texte et de l'équation de la réaction :**

*Interprétez vos observations*

- *Dressez un inventaire qualitatif des ions présents dans l'état initial (contenus du becher et de la burette non mélangés) et dans l'état final*

État initial



État final

**Bilan des résultats expérimentaux**

*En utilisant vos observations comparez de manière qualitative les quantités de matière d'ions fer(II) contenues dans les deux béchers dans l'état initial.*

*Comparez de manière qualitative les concentrations  $c_1$  et  $c_2$  en ions fer(II).*

L'expérience B reproduit l'expérience précédente mais avec une solution à titrer beaucoup plus concentrée. Ainsi, quand les élèves ont ajouté le contenu de toute la burette, ils n'ont pas atteint l'équivalence mais ont pu observer un changement de couleur de la solution contenue dans le bécher (de vert très pâle la solution devient légèrement marron). L'interprétation de cette observation doit leur permettre d'approfondir leur connaissance du modèle de la réaction chimique (la transformation du système commence dès le premier ajout de solution titrante) et donc également celui d'équivalence.

Par ailleurs cette expérience doit amener les élèves à s'interroger sur les conditions expérimentales nécessaires pour obtenir l'état particulier du système que constitue l'équivalence.

Une mise en commun des observations et interprétations pour l'expérience B paraît nécessaire à ce stade, particulièrement si le professeur a repéré des erreurs fréquentes ou des difficultés à faire fonctionner le modèle sous-jacent.

On attend des élèves un bilan formulé en ces termes :

On a versé la même quantité de matière d'ions permanganate dans les deux expériences (même volume - le contenu de la burette - et même concentration). Dans l'expérience B tous les ions permanganate apportés réagissent alors que dans l'expérience A ils sont en excès : il y avait donc plus de matière de fer(II) dans un même volume de solution lors de l'expérience B, la concentration  $c_2$  est supérieure à  $c_1$ .

**Remarque :**

Pour l'ensemble de cette première partie, les binômes doivent se mettre d'accord sur une rédaction commune des réponses afin d'explicitier leurs raisonnements et de préciser les connaissances qu'ils mettent en œuvre. La discussion a pour but de questionner et faire évoluer leurs connaissances, si nécessaire. Même si leurs réponses sont fausses, même s'ils y passent beaucoup de temps, l'enseignant doit laisser les élèves élaborer les liens entre leurs observations et les modèles qu'ils connaissent (dire la couleur de la solution est déjà un premier niveau d'interprétation). Dans ce contexte le rôle de médiateur de l'enseignant est d'aider les élèves à réaliser ces liens (retour sur l'équation de la réaction et son interprétation en termes de réactifs et produits formés, réactifs en excès etc.).

## II. Application au dosage des solutions de sulfate de fer(II)

### 1. Un peu de réflexion à partir des résultats précédents

- 1.1. On veut réaliser le dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}$  d'une solution de sulfate de fer(II) par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ . Comment peut-on ici repérer l'équivalence ?
- 1.2. Afin de juger si les résultats expérimentaux des manipulations précédentes sont exploitables pour déterminer les concentrations molaires  $c_1$  et  $c_2$  des deux solutions, un tableau récapitulatif vous est proposé :

Complétez ce tableau. Si les formulations proposées ne vous conviennent pas pour expliciter votre problème vous pouvez proposer une explication de votre choix dans les lignes vides.

Interprétation des résultats des expériences	Dosage de la solution de concentration $c_1$	Dosage de la solution de concentration $c_2$
Le point d'équivalence est atteint lors de l'expérience		
Le point d'équivalence n'est jamais atteint lors de l'expérience		
<b>Situation identifiée</b>		
Je parviens à doser		
Je ne parviens pas du tout à doser		

Dans le cas où le dosage est impossible proposez une explication.  
Quelles modifications pouvez vous proposer pour réaliser le dosage de cette solution ?

C'est dans une phase suivante que la mise en commun, la discussion et l'institutionnalisation du résultat prendra du sens.

Le professeur distribue maintenant le texte de la deuxième partie du TP ( Application au dosage des solutions de sulfate de fer (II))

Ce tableau est un moyen de recentrer les élèves sur l'activité qui va suivre : écrire et tester un protocole pour doser la solution de concentration  $c_2$ .  
Il va permettre au professeur qui passe de binôme en binôme de s'assurer que le problème à résoudre a bien été identifié sans pour autant interrompre les discussions des élèves qui ont commencé à réfléchir au protocole. Il permet également au professeur de d'engager une remédiation si les explications produites sont inexactes (ou incomplètes) ou si le groupe ne parvient pas à proposer une modification des conditions expérimentales..

## 2. Choix d'un protocole

On se propose de doser la solution de sulfate de fer(II) de concentration  $c_2$ . On dispose du matériel et des produits suivants :

### Matériel et produits disponibles :

*pipettes jaugées : 5 mL ; 10 mL ; 20 mL*

*éprouvette graduée : 100 mL*

*fioles jaugées : 50 mL, 100 mL,*

*burette graduée de 25 mL*

*solutions de permanganate de concentrations molaires :*

$$c'_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \text{ et } c'_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

En fonction de l'étude menée, de la liste du matériel disponible sur le bureau, proposez un mode opératoire pour effectuer ce dosage (vous pouvez si nécessaire faire des essais) :

Essais effectués :

Protocole de dosage proposé :

*Rappel : le volume maximum de la solution de permanganate de potassium à utiliser pour le dosage correspond au volume de 25 mL de la burette graduée.*

### 3. Réalisation du dosage

- Réalisez le dosage et notez le volume versé à l'équivalence  $V_e =$
- Calculez la concentration  $c_2$  de la solution

**Conclusion** (faite ensemble)

Sur le bureau, les élèves ont à leur disposition le complément de matériel dont la liste est donnée ci-contre

En adaptant le volume de la solution à titrer ou en choisissant parmi les solutions titrantes proposées, les élèves doivent réunir les conditions qui permettent d'observer l'équivalence. Après des essais expérimentaux pour tester leur choix, ils doivent élaborer un protocole pour doser la solution de sulfate de fer (II) de concentration  $c_2$ . À ce stade la démarche est encore qualitative.

Le complément de matériel et de produit est fait en sorte que trois possibilités s'offrent à eux :

- Faire un prélèvement d'ions fer (II) d'un volume moins grand,
- Diluer la solution d'ion fer (II),
- Utiliser une solution d'ions permanganate plus concentrée que celle de départ.

Les consignes pour la réalisation des expériences A et B sont directives alors qu'elles sont au contraire très ouvertes ici de façon à engager les élèves dans un processus expérimental qui ne leur est pas habituellement dévolu (en général les concentrations sont calculées par l'enseignant pour que les volumes des solutions soient directement en cohérence avec le matériel mis à disposition).

Le calcul de la concentration présente une nouvelle difficulté théorique pour l'élève : celle de l'utilisation correcte du tableau d'évolution pour traduire la relation entre les quantités de matière à l'équivalence

L'analyse des résultats obtenus par l'ensemble des binômes peut permettre, lors du cours suivant, un retour critique sur les conditions expérimentales choisies, sur les techniques manipulatoires et une réflexion sur le choix de conditions « optimales » pour réaliser les dosages des solutions  $c_1$  et  $c_2$  (dans les conditions habituelles d'enseignement).

## Quelques résultats d'observations d'élèves

Les remarques ci-dessous proviennent d'une expérimentation menée avec une classe de première S (avec une version très voisine de la fiche présentée ici) : les copies de l'ensemble des 14 binômes ont été relevées et les échanges de deux binômes ont été enregistrés.

### Première partie : étude préliminaire

L'analyse des comptes-rendus montre que le tiers des élèves réalisent des bilans incomplets pour les expériences A et B et leurs commentaires font apparaître de nombreuses difficultés. Ainsi dans certaines interprétations (et tout particulièrement pour l'expérience B) la réaction chimique n'apparaît pas comme une transformation mais comme un bilan de l'absence ou de la présence des réactifs (c'est à dire les produits chimiques qui sont listés dans les données du texte).

Les compte-rendus des élèves et les enregistrements réalisés montrent qu'une mise en commun avec discussion et institutionnalisation de l'analyse est indispensable après chacune des phases d'interprétation et de propositions relevées ci-dessus : ce travail en commun permet notamment aux élèves qui n'ont pas acquis le modèle de la réaction chimique (et pour lesquels la discussion au sein du binôme n'a pas été suffisante) de s'appuyer sur de nouvelles bases pour faire évoluer leurs représentations.

Par ailleurs, on a pu observer, au cours de la manipulation B, des binômes qui paraissaient inquiets de ne pas obtenir de changement de couleur et pensaient avoir « raté quelque chose » dans la réalisation. Ils n'ont pas tous eu "spontanément" l'idée d'exploiter la réaction chimique pour savoir quelles étaient les espèces qui apparaissaient et celles qui disparaissaient et faire les inventaires des espèces présentes.

Cette difficulté à établir des liens entre les observations expérimentales (changements de couleur) et le modèle de la réaction chimique (bilan des espèces présentes) et la lecture du tableau de données (propriétés des espèces chimiques) montre la nécessité d'y consacrer le temps d'apprentissage suffisant avant la mise en oeuvre du dosage.

Cette étude préliminaire demande beaucoup de temps aux élèves, notamment pour réaliser l'inventaire qualitatif des ions présents dans l'état initial et dans l'état final et la grande majorité d'entre eux n'a pu mener à son terme le dosage réalisé dans la deuxième partie.

### Deuxième partie : dosage de la solution

Dans la deuxième partie du TP, la majorité des binômes propose un protocole de dosage avec un volume initial de sulfate de fer (II) plus petit que lors de l'étude préliminaire, rares sont les binômes qui choisissent de ne pas modifier ce volume mais d'utiliser plutôt une solution de réactif titrant plus concentrée.

Lors de l'expérimentation, aucun élève n'est parvenu à exploiter numériquement ses résultats. Ceci ne présente pas d'inconvénient majeur car les objectifs d'apprentissage visés dans cette activité ne sont pas fortement ciblés sur l'exploitation quantitative d'une réaction chimique. Il est tout à fait envisageable de reconduire ce travail théorique lors de la séance suivante.