



INSPE Académie de Limoges
Métiers de l'enseignement, de l'éducation et de la formation
Master MEEF Sciences Physique-Chimie
Physique-Chimie

2022/2024

Dosage au lycée : aspects historiques et pédagogiques

Maylis GROS

Mémoire encadré par

Fabien Rémondière

Maître de Conférences, Université de Limoges

Remerciements

Je tiens à remercier mon encadrant de mémoire M. Rémondrière, pour sa disponibilité et ses précieux conseils qui m'ont guidés dans ce travail de recherche, ainsi que dans la rédaction.

Je remercie mon relecteur, M. Lucas-Roper, pour ses conseils et le temps qu'il m'a accordé.

Je remercie également toute l'équipe enseignante de physique-chimie de l'INSPE, qui par les séminaires, m'ont prodigué des conseils quant à la rédaction de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à M. Lascaux, mon tuteur de stage, qui m'a permis de mettre en œuvre mon activité expérimentale auprès de ses élèves, tout en me donnant des conseils pour améliorer ma pratique.

Je tiens à remercier Mme Madrange pour son accompagnement pour ce sujet de recherche.

Enfin, je tiens à remercier ma maman pour ses nombreuses relectures.

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



Table des matières

Remerciements	2
Droits d'auteurs	3
Table des matières	4
Table des illustrations	6
Introduction	7
1. Bulletins Officiels de l'Education Nationale (BOEN).....	8
1.1. Préambules des différents programmes	8
1.2. Seconde générale et technologique (1)	8
1.3. Première générale spécialité physique-chimie (2)	8
1.4. Terminale générale spécialité physique-chimie (3).....	9
1.5. Première STL-SPCL (4)	10
1.6. Terminale STL-SPCL (5).....	10
1.7. Conclusion de l'étude des Bulletins Officiels de l'Education Nationale.....	11
2. Analyse des manuels scolaires	12
2.1. Livre de 2 ^{nde} Hachette (6)	12
2.2. Livre de 1 ^{ère} Hatier (7)	12
2.3. Livre de 1 ^{ère} Belin (8).....	12
3. Calculs d'incertitudes en lien avec les dosages	14
3.1. Les incertitudes de manière générale.....	14
3.2. Les incertitudes liées à la verrerie (11)	15
3.3. Verreries jaugées : pipette jaugée et fiole jaugée	15
3.4. Verreries jaugées : pipette graduée et éprouvette graduée	16
3.5. Verrerie graduée : burette graduée	16
3.6. Les incertitudes liées aux manipulations	16
3.6.1. Les incertitudes liées à une dilution.....	16
3.6.2. Les incertitudes liées à un dosage par titrage.....	16
4. Aspects historiques liés à la burette graduée	18
5. Proposition d'une activité documentaire sur la chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée	27
6. Proposition d'activités expérimentales.....	29
6.1. Vérification de la concentration de la solution mère	29
6.1.1. Manipulation : dosage par titrage colorimétrique	29
6.1.2. Méthode 1 : Calculs d'incertitudes liés au titrage colorimétrique (incertitude de type B) 30	
6.1.3. Méthode 2 : Monte-Carlo.....	33
6.2. Dérives dues au choix de la verrerie.....	35
6.2.1. Dilution avec la pipette jaugée.....	36
6.2.2. Dilution avec la burette graduée	37
6.2.3. Dilution avec l'éprouvette graduée	39
6.2.4. Comparaison des trois méthodes.....	40
6.2.4.1. Pipette jaugée	41
6.2.4.2. Burette graduée	42

6.2.4.3.	Eprouvette graduée.....	42
6.2.4.4.	Discussion sur les incertitudes	43
6.3.	Dérives dues au choix du protocole.....	44
6.3.1.	Dilution à partir de la solution mère	44
6.3.2.	Dilution de proche en proche à partir des solutions filles	46
6.3.3.	Comparaison des deux méthodes	47
6.3.3.1.	Discussion sur les incertitudes	48
7.	Mise en œuvre pédagogique concrète des activités expérimentales	51
7.1.	Présentation de la séance pédagogique.....	51
7.1.1.	Programme de première spécialité physique-chimie	51
7.1.2.	Prérequis.....	51
7.1.3.	Buts de l'activité	51
7.1.4.	Les objectifs disciplinaires et transdisciplinaires	51
7.1.4.1.	Les objectifs disciplinaires	51
7.1.4.2.	Les objectifs transdisciplinaires	51
7.2.	Document élève	52
7.3.	Exemple de disposition des groupes	52
7.4.	Déroulement de la séance.....	53
7.5.	Difficultés pouvant être rencontrées par les élèves.....	55
7.6.	Compétences	56
8.	Analyse a posteriori de la séance pédagogique	59
8.1.	Déroulement réel de la séance.....	59
8.2.	Analyse des rendus des élèves (Annexe 4).....	60
8.2.1.	Analyse des manipulations des élèves	60
8.2.2.	Analyse des comptes rendus	60
8.2.2.1.	Préparation des solutions.....	60
8.2.2.2.	Tracé utilisation et utilisation d'une courbe d'étalonnage	60
8.2.2.3.	Partie 3.....	61
8.2.3.	Analyse des courbes	61
8.2.3.1.	Dérives dues au choix de la verrerie	61
8.2.3.2.	Dérives dues au choix du protocole.....	63
8.3.	Remédiation	64
8.3.1.	Gestion du temps et organisation de l'activité.....	64
8.3.2.	Activité	65
8.4.	Bénéfices de l'activité expérimentale sur le long terme	65
8.4.1.	Evaluation en lien avec la loi de Beer-Lambert.....	65
8.4.2.	Questionnaire (Annexe 5)	65
8.5.	Conclusion de l'activité.....	68
Conclusion	70
Références bibliographiques	72

Table des illustrations

Figure 1 : Planche : Le laboratoire de chimie, et la table des rapports, extrait de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert	18
Figure 2 : Exemples d'instruments de chimie.....	20
Figure 3 : Alcalimètre berthollimètre, 1809 (d'après KLAPROTH et WOLFF, 1811).....	21
Figure 4 : Fioles jaugées (d'après POGGIALE, 1858)	21
Figure 5 : Fioles jaugées (d'après Mohr, 1857).....	21
Figure 6 : Pipettes jaugées (d'après Mohr, 1857)	22
Figure 7 : Polymètre (d'après DESCROIZILLES, 1830).....	23
Figure 8 : Burette de Rosenthal (d'après POGGIALE, 1858).....	23
Figure 9 : Burette de Mohr (d'après POGGIALE, 1858).....	23
Figure 10 : Chloromètre de Gay-Lussac avec ses accessoires (d'après POGGIALE, 1858).23	
Figure 11 : Sulphydromètre (d'après POGGIALE, 1858)	23
Figure 12 : Sulphydromètre de Dupasquier. A gauche, forme initiale de 1840. A droite, forme améliorée de 1858 (d'après HENRY, 1858).....	24
Figure 15 : Burette de Mohr (d'après MORH, 1857)	25
Figure 13 : Burette de Henry (d'après POGGIALE, 1858)	25
Figure 14 : Burette de Cock (d'après MOHR, 1857)	25
Figure 16 : Burette à robinet (d'après POGGIALE, 1858)	25

Introduction

Ce rapport s'inscrit dans le cadre du Travail Encadré de Recherche (TER) du Master MEEF second degré Sciences Physique-Chimie. Ce sujet de recherche présente la problématique, un état de l'art de la bibliographie existante, une méthodologie de recherche liés à ce thème et l'analyse d'une activité pédagogique réalisée auprès d'élèves de Première spécialité physique-chimie.

A l'origine, le titre de ce sujet était « Dosages par titrage au lycée : aspects historiques et pédagogiques ». Cependant, après discussion avec mon encadrant, le sujet d'étude a été élargi et concerne désormais les dosages par titrage et par étalonnage. Le titre du mémoire pourrait donc être reformulé sous la forme suivante : « Dosage au lycée : aspects historiques et pédagogiques ».

A travers ce mémoire, nous nous intéressons à l'histoire des sciences liée à l'évolution du matériel de chimie utilisé au sein des laboratoires. Par la suite, nous portons notre attention sur le choix de la verrerie et du protocole pour la réalisation d'une gamme d'étalonnage lors des manipulations de chimie faites au lycée. L'objectif étant que chaque élève puisse comprendre le choix du matériel et du protocole, pour acquérir un début d'autonomie. La problématique à laquelle ce travail de recherche s'intéresse est la suivante :

« Comment développer un début d'autonomie chez l'élève, dans le champ des manipulations de chimie, par l'étude des dosages ? »

Dans la première partie de ce rapport, nous nous intéressons à une étude des Bulletins Officiels de l'Education Nationale (BOEN), des manuels scolaires et de la bibliographie existante concernant les dosages et les incertitudes liées à ceux-ci. La seconde partie est consacrée aux aspects historiques liés à l'évolution du matériel expérimental de chimie, et en particulier dans le cas de la burette graduée, instrument de chimie analytique fondamental dans le développement des dosages par titrage. Afin d'intégrer ces aspects dans une séquence d'enseignement, une activité documentaire est proposée. Enfin, le dernier chapitre de ce travail de recherche se traduit par une activité pédagogique expérimentale qui vise à consolider d'une part l'autonomie des élèves et d'autre part, l'apprentissage des élèves en stimulant leur réflexion en amont des savoir-faire que le bulletin officiel cible comme repère. L'analyse a posteriori, la critique constructive de la ressource et les travaux des élèves permettent de mettre en lumière des éléments intéressants pour les enseignants et de conclure ce mémoire par une discussion avec une proposition d'améliorations.

1. Bulletins Officiels de l'Education Nationale (BOEN)

Les dosages (par titrage et par étalonnage) ne sont vus qu'au lycée, néanmoins, les élèves commencent à utiliser la verrerie dès le collège, en particulier lors du cycle 4. Pour comprendre au mieux les attentes des BOEN, une analyse doit être menée.

1.1. Préambules des différents programmes

Dans chaque préambule des programmes (classes de Seconde, Première et Terminale), il est mentionné l'importance de développer l'autonomie des élèves.

La physique-chimie doit donc viser à faire évoluer et préciser la pensée de l'élève permettant d'explicitier son raisonnement mais aussi d'accéder à la « vérité » par la preuve, ce qui fait qu'une remise en cause de celle-ci peut avoir lieu.

1.2. Seconde générale et technologique (1)

En classe de Seconde générale et technologique, les élèves sont censés savoir « choisir et utiliser la verrerie adaptée pour préparer une solution par dissolution ou par dilution ». Si cette notion est correctement intégrée et comprise par les élèves, ces derniers sont supposés comprendre pourquoi une dilution est toujours réalisée à partir de la solution mère et également pourquoi le choix de la verrerie jaugée est privilégié. Cependant, nous verrons que les élèves ont tendance à penser à tort qu'un matériel présentant plusieurs graduations leur semble plus précis que du matériel jaugé. C'est ainsi que l'on invite l'élève à acquérir un début d'autonomie.

Les dosages par étalonnage sont également introduits. Cette notion permet de créer un lien avec le programme de Première, plus particulièrement la séquence concernant la loi de Beer-Lambert. Les élèves de Seconde étudient également les notions d'espèces spectatrices, de stœchiométrie, ou encore de réactif limitant.

Par ailleurs, il est suggéré à l'enseignant de **développer et favoriser l'autonomie** chez ses élèves, en proposant notamment des prises d'initiatives, des temps de travail personnel et/ou en groupes. De plus, le recours à l'histoire des sciences et à l'actualité scientifique est fortement recommandé pour une meilleure mise en perspective des savoirs dont la somme est une entité en permanente évolution et actualisation.

Les incertitudes liées aux activités expérimentales sont également vues en classe de Seconde, sensibilisant l'élève à l'influence de l'instrument de mesure mais aussi du protocole sur la justesse et la pertinence des mesures.

1.3. Première générale spécialité physique-chimie (2)

En classe de Première générale, les élèves ont la capacité de « préparer une solution par dissolution ou par dilution en choisissant le matériel adapté ». Les élèves sont donc en possession d'un savoir-faire mais ont-ils la capacité de s'emparer des éléments qui président au choix de la verrerie adaptée mais également au choix du protocole permettant de réaliser une dilution efficace ?

Les dosages par titrage avec suivi colorimétrique sont également abordés en classe de Première générale. Les notions vues en Seconde sont alors réinvesties. « Mettre en œuvre le protocole expérimental d'un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence » est une capacité exigible pour les élèves de Première générale spécialité de physique-chimie. En classe de Première générale, les élèves voient également la loi de Beer-Lambert, avec l'étude de l'absorbance, des spectres d'absorption ou encore de la couleur d'une espèce en solution. Les capacités exigibles intéressantes, dans le cas de ce sujet d'étude, sont les suivantes :

- Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.
- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour réaliser une gamme étalon et déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution par des mesures d'absorbance. Tester les limites d'utilisation du protocole.

Encore une fois, l'enseignant a pour objectif de **développer et favoriser l'autonomie** des élèves par la prise d'initiatives, par le biais de travaux personnels et/ou de groupes. De plus, il est recommandé d'avoir recours à l'histoire des sciences et l'actualité scientifique pour apporter de la culture scientifique aux élèves, mais également une meilleure mise en perspective des savoirs.

Enfin, l'étude des incertitudes est davantage développée dans le programme de Première avec l'introduction des incertitudes de type A ou de type B. Les élèves doivent, en effet, savoir « procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche statistique (évaluation de type A) » mais aussi « procéder à l'évaluation d'une incertitude-type par une approche autre que statistique (évaluation de type B) ». L'enseignant peut également proposer à l'élève d'utiliser un programme informatique (qui lui serait fourni, donc déjà entièrement rédigé) lui permettant d'évaluer la dispersion d'une série de mesures, par exemple grâce au langage Python.

Enfin, les élèves doivent apprendre à comparer qualitativement un résultat avec une valeur de référence.

1.4. Terminale générale spécialité physique-chimie (3)

Pour la troisième fois dans leur cursus, les élèves de Terminale doivent être dans la capacité de savoir « préparer une solution par dissolution ou par dilution en choisissant le matériel adapté ». Ils sont donc censés être capables de justifier le choix du protocole et celui de la verrerie.

En Terminale, les élèves voient les notions de titrage avec suivi pH-métrique et suivi conductimétrique. A la fin de l'année scolaire, ils doivent également savoir pleinement « mettre en œuvre le protocole expérimental d'un titrage ».

La loi de Beer-Lambert est également revue en Terminale, avec en supplément les notions de conductance, de conductivité et la loi de Kohlrausch. A la fin de l'année scolaire, les élèves de Terminale sont supposés être dans la capacité de « tracer une courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration ».

En Terminale, les élèves doivent définitivement **faire preuve d'autonomie**, mais également d'initiative. Pour cela, les « résolutions de problèmes », ou encore les travaux de groupes sont très clairement à privilégier. De plus, la culture scientifique doit être cultivée afin de développer une meilleure mise en perspective des savoirs.

Les élèves abordent également les incertitudes composées, en plus des incertitudes de type A et de type B. Les élèves doivent donc savoir « évaluer, à l'aide d'une formule fournie, l'incertitude-type d'une grandeur s'exprimant en fonction d'autres grandeurs dont les incertitudes types associées sont connues ». L'élève doit savoir « simuler, à l'aide d'un langage de programmation, un processus aléatoire illustrant la détermination de la valeur d'une grandeur avec incertitudes-types composées ».

De plus, le résultat d'une mesure m_{mes} peut être comparé avec une valeur de référence m_{ref} en utilisant le quotient $\frac{|m_{mes}-m_{ref}|}{u(m)}$ où $u(m)$ est l'incertitude-type associée au résultat.

1.5. Première STL-SPCL (4)

En Première STL-SPCL, les élèves étudient la notion de dosage par étalonnage spectrophotométrique. Pour cela, ils ont recours à la loi de Beer-Lambert, et doivent donc être dans la capacité de « concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage » ainsi savoir « tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur ».

Les élèves voient également la notion des dosages par titrage colorimétrique et pH-métrique.

Le professeur doit mettre en œuvre des activités pour **développer et favoriser l'autonomie** des élèves. De plus, une mise en perspective des savoirs avec l'histoire des sciences et l'actualité scientifique est également recommandée et doit être mise en application.

En classe de Première STL-SPCL, les élèves voient les notions d'incertitudes, en particulier les incertitudes de type A et de type B. Pour les incertitudes de type B, les élèves doivent savoir exploiter une relation fournie et/ou les notices constructeurs. Il est également mentionné que les élèves doivent savoir utiliser un programme informatique (exemple Python) ou encore un tableur pour pouvoir traiter des données expérimentales.

1.6. Terminale STL-SPCL (5)

En classe de Terminale STL-SPCL, les élèves abordent d'autres types de dosages par titrage. En effet, à la fin de l'année scolaire, les élèves sont censés avoir vu les titrages acide-base directs et indirects, les titrages par conductimétrie, les titrages par précipitation, les titrages redox directs et indirects et les titrages potentiométriques.

L'élève de Terminale doit faire preuve d'**autonomie**, pour cela la mise en place d'un projet, mais aussi d'activités de groupes sont à privilégier.

La place de l'histoire des sciences et de l'actualité scientifique y est tout particulièrement importante afin d'induire une mise en perspective des savoirs.

Enfin, les incertitudes de type A et de type B sont toujours mentionnées dans le programme. Les élèves doivent être, cependant, capables d'identifier les principales sources d'erreurs au sein d'un protocole, ou encore d'estimer l'incertitude-type de la mesure finale. Les élèves doivent savoir utiliser un programme informatique ou un logiciel ou un tableur pour traiter des données expérimentales, mais également évaluer l'incertitude-type d'une mesure.

1.7. Conclusion de l'étude des Bulletins Officiels de l'Education Nationale

Dans le cadre de ce sujet de recherche, nous avons focalisé notre attention, principalement, sur les programmes de Seconde générale et technologique, de Première spécialité physique-chimie et STL-SPCL. Par l'étude des BOEN, nous nous sommes aperçus que le développement de l'autonomie de l'élève est un objectif primordial, qui vise à aider l'élève dans la poursuite de ses études et ainsi à devenir le citoyen éclairé de demain. Par ailleurs, la place de l'histoire des sciences au sein des cours de physique-chimie est relativement importante. Dans la suite de ce rapport, une partie et une activité documentaire s'appuyant sur l'histoire des sciences sont proposées et détaillées. Il est également essentiel pour l'élève de comprendre ce qu'il fait ou réalise, et surtout qu'il accède à la « vérité » par la preuve, donc au moyen d'une démarche scientifique qui intègre démonstrations et activités expérimentales. La proposition d'activités doit donc permettre d'atteindre ces objectifs et ce sont les moyens d'actions qui sont questionnés et visés par la problématique de ce mémoire de recherche, qui rappelons-le est :

« Comment développer un début d'autonomie chez l'élève, dans le champ des manipulations de chimie, par l'étude des dosages ? »

2. Analyse des manuels scolaires

Dans cette partie, nous proposons d'étudier la manière dont les auteurs de manuels scolaires se sont approprié les objectifs du BOEN en lien avec les dosages. En effet, c'est une connaissance essentielle afin de développer des propositions originales et pertinentes.

2.1. Livre de 2nde Hachette (6)

A la page 32 de ce manuel scolaire, un dosage à l'aide d'une gamme de dilution est proposé. La gamme de dilution est réalisée à partir d'une burette graduée. L'introduction de cet instrument de chimie analytique permet de créer un lien avec le programme de Première spécialité physique-chimie et STL-SPCL. En amont de cette séance expérimentale ou à la suite de celle-ci, nous pouvons envisager de produire une activité documentaire sur les aspects historiques liés à l'évolution technologique de la burette graduée. De plus, le fait d'aborder la notion de gamme d'étalonnage permet à nouveau de faire un lien avec le programme de Première, et en particulier avec la loi de Beer-Lambert.

A la fin de ce manuel scolaire, les incertitudes sont abordées. En effet, dans ce livre de Seconde, nous nous intéressons à la variabilité de la mesure d'une grandeur physique. L'objectif étant d'étudier la dispersion des mesures en calculant l'incertitude type de répétabilité.

2.2. Livre de 1^{ère} Hatier (7)

Dans ce livre, nous nous intéressons principalement aux cours en lien avec les dosages. Pour le dosage par étalonnage colorimétrique, l'ensemble des concepts en lien avec celui-ci est évoqué : absorbance et spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert, ainsi que le principe d'un dosage par étalonnage (avec le tracé de la courbe d'étalonnage). Les dosages par titrage avec suivi colorimétrique sont également mentionnés dans ce manuel scolaire, et les notions suivantes y sont présentes : l'équivalence du titrage, le repérage de l'équivalence (dû au changement de couleur) et exploitation d'un titrage. L'ensemble de ces connaissances est utile pour pouvoir étudier les dérives dues au choix du protocole ou au choix de la verrerie. Les manipulations expérimentales proposées dans ce travail de recherche peuvent donc être faites à la suite de ces cours.

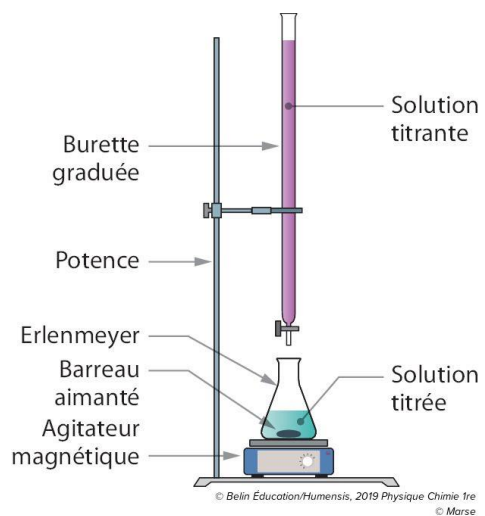
A la fin du manuel scolaire, les incertitudes de type A et B sont mentionnées. L'incertitude de type B est étudiée dans le cas d'une mesure unique. Au sein du livre, il est écrit que « l'évaluation de l'incertitude associée dépend du type de mesure effectué et du type d'appareil ». Cependant, l'approche offerte par le livre reste assez restreinte concernant les incertitudes.

2.3. Livre de 1^{ère} Belin (8)

Ce manuel scolaire propose de nombreuses activités documentaires et expérimentales en lien avec les dosages par titrage et par étalonnage. Une des expériences a d'ailleurs retenu mon attention et celle-ci m'est utile lors des activités expérimentales que je propose dans la suite de ce rapport. Il s'agit d'une activité expérimentale permettant de repérer l'équivalence et définir un réactif limitant. Pour cela, un titrage colorimétrique des ions Fe^{2+} (solution de sel de

Mohr acidifiée) par les ions permanganate MnO_4^- est réalisé. Par ce titrage, l'équivalence est repérée par un changement de couleur de la solution : la couleur passe d'incolore à rose.

Schéma (9) du dosage par titrage :



Solution de permanganate de potassium, V_{eq} , et C_1

Solution de sel de Mohr acidifiée C et V

3. Calculs d'incertitudes en lien avec les dosages

Dans cette partie, nous proposons une analyse du livre *Epreuves orales de chimie*(10) de Florence Porteu-de-Buchère, concernant les dosages et les calculs d'incertitudes liés à la verrerie et aux manipulations. En effet, quand il est question de dosages, les résultats obtenus comportent toujours « une erreur ». Il est donc intéressant que l'élève puisse se rendre compte que les résultats qu'il obtient, lors de manipulations, possèdent des incertitudes qui peuvent être déterminées.

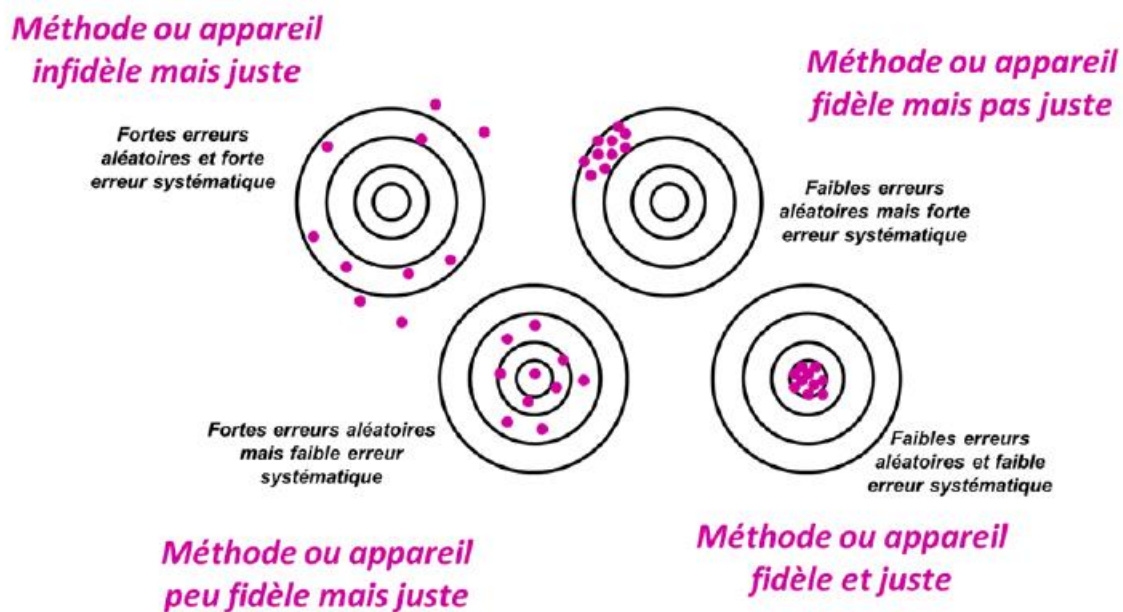
3.1. Les incertitudes de manière générale

Lors des dosages d'une espèce chimique, chaque mesure expérimentale présente une erreur. Celle-ci peut provenir de différents facteurs :

- Erreurs dues au manipulateur.
- Erreurs liées aux instruments de mesures, à leur précision, à leur étalonnage...
- Erreurs dues à la méthode expérimentale.

Il existe donc deux types d'erreurs : les erreurs systématiques et les erreurs aléatoires qui sont incontrôlables.

Une représentation schématique peut être proposée aux élèves :



Afin d'approcher efficacement l'incertitude inhérente à tout processus de mesure, il est proposé de distinguer deux méthodologies :

- Incertitude de type A : cas d'une mesure répétée un grand nombre de fois

Cette incertitude est déterminée par un traitement statistique en s'appuyant sur le nombre N de fois que l'expérience a été répétée. Ce traitement se fonde sur une distribution normale ou gaussienne des mesures. Pour déterminer cette incertitude, nous devons calculer dans l'ordre : la moyenne, l'écart-type expérimental, l'incertitude-type et l'incertitude élargie :

- La moyenne : $x_{\text{moy}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$
- L'écart-type expérimental : σ_{N-1} ou $s_{\text{exp}} : \sigma_{N-1} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{\text{moy}})^2}$
- L'incertitude-type : $u = \sigma_{N-1} / \sqrt{N}$
- L'incertitude élargie : $U = k \cdot u$ avec k qui représente le facteur d'élargissement. Il est associé à un niveau de confiance. Pour un intervalle de confiance de 95%, d'après la loi de Student :

N	2	4	6	8	10	20	30	50	100
k	4,30	3,78	2,45	2,31	2,20	2,09	2,04	2,01	1,98

Le plus souvent, k est environ égal à 2 pour un niveau de confiance de 95%.

Le résultat de la mesure est indiqué sous la forme suivante : $X = x_{\text{moy}} \pm U$ (avec le niveau de confiance qui est précisé).

- Incertitude de type B : cas d'une mesure unique

Pour déterminer ce type d'incertitude, on analyse toutes les sources d'erreurs possibles (spécifications des appareils de mesures et les conditions expérimentales).

- Pour une indication de tolérance ou de précision $\pm a$: $u = \frac{a}{\sqrt{3}}$
- Pour une lecture sur un appareil numérique dont la résolution est $q = 2a$: $u = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{q}{2\sqrt{3}}$
- Pour une lecture sur un appareil avec 1 graduation $= 2a$: $u = \frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Dans la majorité des cas, nous pouvons montrer que le coefficient d'élargissement k est égal à 2 pour un intervalle de confiance de 95%.

- Incertitude de type composée

Une incertitude peut avoir plusieurs sources d'erreurs et il peut également y avoir une propagation des incertitudes. Pour les déterminer, nous utilisons les formules suivantes :

- Si $A = b \cdot X \pm c \cdot y$: $u(A) = \sqrt{b^2 \cdot u(X)^2 + c^2 \cdot u(Y)^2}$
- Si $A = \frac{b \cdot X \cdot Y}{c \cdot Z}$: $u(A) = A \times \sqrt{\left(\frac{u(X)}{X}\right)^2 + \left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}$

3.2. Les incertitudes liées à la verrerie (11)

Pour la verrerie de précision, l'incertitude absolue (ou tolérance) dépend de la classe (A ou B) du matériel, mais également du volume. De manière générale, le matériel de classe A est plus précis que le matériel de classe B et donc plus onéreux. Lors des manipulations, il faut donc prendre en compte cet aspect rapport qualité-prix.

3.3. Verreries jaugées : pipette jaugée et fiole jaugée

Pour l'incertitude de mesure d'une pipette (ou d'une fiole) jaugée, elle se détermine à partir de la relation suivante :

$$u(V_{\text{pipette}}) = u(V_{\text{fiole}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

3.4. Verreries jaugées : pipette graduée et éprouvette graduée

Pour l'incertitude de mesure d'une pipette (ou d'une éprouvette) graduée, elle se détermine à partir de la relation suivante :

$$u(V_{\text{pipette}}) = u(V_{\text{épreuve}}) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + u(V_{\text{lecture}})^2}$$

Tels que :

- $u(V_{\text{tolérance}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
- $u(V_{\text{lecture}}) = \frac{1.\text{graduation}}{\sqrt{12}}$ (pour l'éprouvette et pour la pipette avec le zéro en bas)

3.5. Verrerie graduée : burette graduée

Pour l'incertitude de mesure d'une burette graduée, elle se détermine à partir de la relation suivante :

$$u(V_{\text{burette}}) = u(V_{\text{équivalence}}) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + 2 \cdot u(V_{\text{lecture}})^2}$$

Tels que :

- $u(V_{\text{tolérance}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
- $u(V_{\text{lecture}}) = \frac{1.\text{graduation}}{\sqrt{12}}$

3.6. Les incertitudes liées aux manipulations

3.6.1. Les incertitudes liées à une dilution

Lors d'une dilution, la quantité de matière du soluté se conserve, tel que : $C_m \times V_m = C_f \times V_f$

Avec :

- C_m : concentration de la solution mère
- V_m : volume de la solution mère (ou volume de la pipette jaugée, utilisée pour prélever la solution mère)
- C_f : concentration de la solution fille
- V_f : volume de la solution fille (ou volume de la fiole jaugée)

La relation peut alors s'écrire sous la forme suivante : $C_f = \frac{C_m \times V_m}{V_f}$

L'incertitude type sur C_f peut alors être calculée :

$$u(C_f) = C_f * \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

3.6.2. Les incertitudes liées à un dosage par titrage

Lors d'un titrage, à l'équivalence, il y a conservation de la quantité de matière.

Soit un titrage colorimétrique, un volume $V_A = V_{\text{pipette}}$ d'acide fort, de concentration C_a , a été prélevé. La burette graduée est remplie jusqu'au 0 par une base forte, de concentration C_b . Le volume à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = V_{\text{burette}}$. Pour déterminer C_a , la relation suivante est utilisée :

$$C_a = \frac{C_b \times V_{\text{eq}}}{V_a}$$

L'incertitude-type est de la forme suivante :

$$\frac{u(C_a)}{C_a} = \sqrt{\left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{pipette}})}{V_{\text{pipette}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{eq}})}{V_{\text{eq}}}\right)^2}$$

L'incertitude élargie pour un niveau de confiance de 95% est notée : $U = 2 \cdot u(C_a)$. Cette valeur doit être arrondie à la valeur supérieure.

4. Aspects historiques liés à la burette graduée

A travers cette partie, nous proposons un état de l'art de la bibliographie existante sur les aspects historiques liés à la verrerie (en particulier la burette graduée) sans que celle-ci ne soit exhaustive. Cette partie permet de faire un lien avec les attentes du BOEN en termes d'histoire des sciences. Par l'étude des aspects historiques liés à la burette graduée, une activité documentaire sera par la suite proposée.

L'étude d'ouvrages à planches (12) datant du XVII^{ème} siècle permet de se rendre compte de l'évolution des laboratoires. Ceux-ci deviennent des espaces organisés, présentant un ensemble de caractéristiques pour qu'ils soient parfaitement fonctionnels. En effet, le laboratoire idéal doit, au minimum, mesurer 16 m², tout en étant suffisamment ventilé et lumineux pour éviter l'humidité. Pour cela, il doit être situé au-dessus du rez-de-chaussée pour valider ces critères, et également posséder une cheminée en maçonnerie avec une hotte sur le côté.

Ce laboratoire idéal doit être doté d'un ensemble de constituants comme des fourneaux de différents types (par exemple : fourneaux de fusion, pour distiller l'alambic...). Le laboratoire idéal est pourvu également de verrerie (bouteilles, flacons...), d'une cuvette pour laver la vaisselle...

Au milieu de ce laboratoire est présent une longue table permettant d'effectuer diverses expériences de chimie.



Figure 1 : Planche : Le laboratoire de chimie, et la table des rapports, extrait de l'Encyclopédie de Diderot et d'Alembert

De nombreux scientifiques ont eu un impact dans l'évolution de ces laboratoires, comme Antoine Lavoisier (1743-1794) ou encore Guyton de Morveau (1737-1816), dont la description de ces lieux est faite par Arthur Young, économiste et agronome anglais, qui a rendu visite à ces deux savants à la fin du XVIII^{ème} siècle.

Antoine Lavoisier (13) est vu comme le fondateur de la chimie moderne. En effet, par l'utilisation de la balance, il permet de prouver la conservation de la quantité de matière et

donc de confirmer les propos de Lucrèce qui déclare : « Rien ne naît de rien, rien ne retourne au néant ». Lavoisier a donc permis la systématisation de l'utilisation de la balance. D'après Baumé (professeur de chimie au collège de France en 1752), la balance de précision devait toujours être enfermée dans une sorte de « lanterne de verre » pour protéger celle-ci de l'humidité ou encore de la poussière.

Cette loi de la conservation est très utile au sein des dosages, car la stœchiométrie (nom donné par Jeremias Benjamin Richter, chimiste allemand du XVIII^{ème} siècle) en est la notion centrale et explicative. Ce principe est alors inscrit dans le *Traité Élémentaire de chimie* de Lavoisier (1789). Pour démontrer ce principe, au cours de ses expériences, Antoine Lavoisier pèse systématiquement la masse des réactifs et ensuite des produits qu'il obtient. Il s'aperçoit que les masses sont alors identiques. Pour illustrer ses propos, il réalise en 1785 une synthèse de l'eau. Cependant, Antoine Lavoisier ne serait pas vu comme le pionnier de cette découverte. Effectivement, Jean Rey (14) (docteur en médecine) a écrit, au XVII^{ème} siècle, dans les *Essais* un premier énoncé de la loi de conservation de la masse.

Cette loi est donc essentielle pour expliquer les dosages par titrage. Lors de ces dosages, l'utilisation d'une burette graduée est importante. Cependant, pour obtenir celle d'aujourd'hui, de nombreuses évolutions et modifications ont eu lieu. Guyton de Morveau (15) est vu comme le précurseur de l'invention de la burette. En 1784, il invente le gazo-mètre, ancêtre de la burette, qui permet de doser le CO₂ dissous dans l'eau. En effet, « cet instrument est composé d'un tube de verre cylindrique sur lequel on a collé en dehors un papier portant des divisions qui correspondent à la capacité d'une très petite fiole qui sert de mesure : on met d'abord dans le cylindre deux mesures de bonne eau de chaux et on y verse ensuite trois fois autant ou six mesures d'eau saturée d'acide méphitique (CO₂) à la température de 10° du thermomètre de Réaumur (12,5°C), c'est-à-dire qui tiennent à très peu près un volume égal de cet acide. La première rendra le mélange laiteux, et, à mesure qu'on en ajoutera, la couleur blanche s'affaiblira jusqu'à ce que la sixième la fasse décroître entièrement ». Cet extrait permet donc d'illustrer le test de reconnaissance du dioxyde de carbone. De plus, cela fait également référence aux notions de réactif limitant et de volume à l'équivalence lorsque la couleur blanche disparaît totalement. Ce qui prouve que les deux réactifs ont été introduits dans des proportions stœchiométriques.

Par la suite, François-Antoine-Henri Descroizilles, considéré comme le père de la volumétrie, invente à son tour un ancêtre de la burette graduée : le berthollimètre.

Cet instrument de chimie n'est pas inventé en vain. Andrea Sella (16), chimiste et professeur de chimie inorganique à University College London, l'explique au sein d'un article concernant l'apparition de cet instrument. Effectivement, en 1774, Carl Wilhelm Scheele (chimiste suédois-allemand) découvre le pouvoir décolorant du gaz chlore. Par la suite, en reprenant ces travaux, Claude-Louis Berthollet (chimiste français) se rend compte que le chlore se dissout très bien dans les solutions alcalines, ce qui permet de créer des agents de blanchiment. En 1788, Grandcourt, un des élèves de Berthollet fait une démonstration pour prouver l'efficacité de cette méthode. Cependant, l'expérience ne fonctionne pas comme prévu : en effet, une partie des échantillons de cotons fut brûlée, tandis que l'autre partie fut partiellement blanchie.

A la suite de cela, ce qui frappe Descroizilles est donc le manque de contrôle concernant la quantité d'acide chlorhydrique oxygéné présent au sein de la solution. D'où la création du Berthollimètre. Celui-ci permet de doser correctement la quantité de chlore à introduire dans la solution et ainsi, éviter d'abimer le vêtement sur lequel la solution chlorée est appliquée. Effectivement, en 1824, Descroizilles déclare : « Il fallait bien qu'un régulateur destiné à indiquer la force d'un nouvel agent chimique qui allait être employé par une multitude d'ouvriers absolument étrangers à toute théorie chimique ».

En 1804, Descroizilles aurait inventé, à la suite du Berthollimètre, l'alcalimètre (Figure 4). Cet instrument est utile dans le cadre des dosages des alcalis. Celui-ci serait utilisé pour neutraliser les alcalis par une solution de SO_4H_2 . Le rôle de l'alcalimètre est donc d'être un verseau-mesureur gradué.

En 1809, l'analyse volumétrique est en possession de trois instruments fondamentaux : la burette graduée, fioles (Figures 5 et 6) et pipettes jaugées (Figure 7). Cependant, seule la burette graduée subit encore de nombreuses transformations pour devenir celle que l'on connaît actuellement.

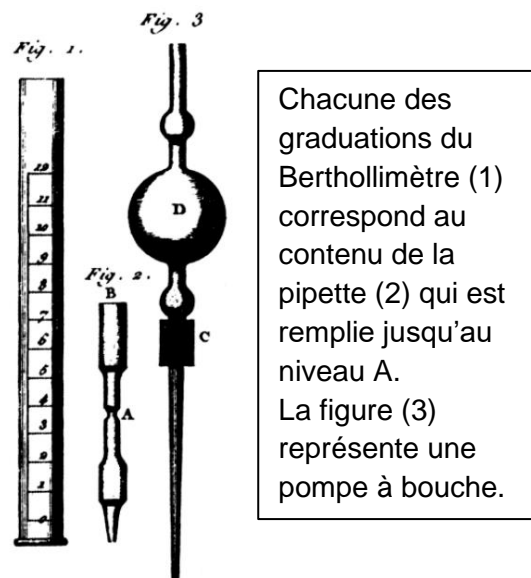


Figure 2 : Exemples d'instruments de chimie

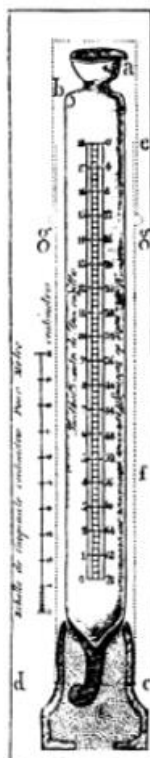


Figure 3 : Alcalimètre berthollimètre, 1809 (d'après KLAPROTH et WOLFF, 1811)



Figure 4 : Fioles jaugées (d'après POGGIALE, 1858)



Figure 5 : Fioles jaugées (d'après Mohr, 1857)

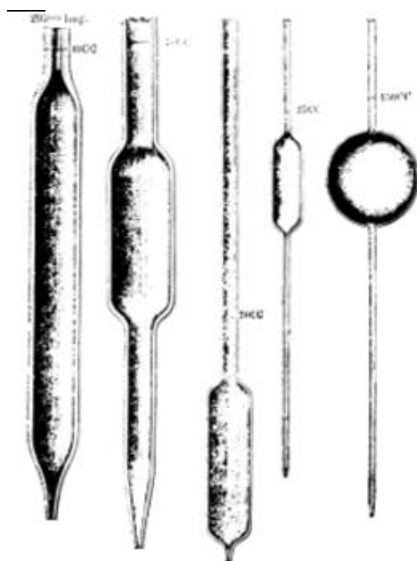


Figure 6 : Pipettes jaugées (d'après Mohr, 1857)

En 1824, Descroizilles met en place un « tube-métrique » (Figure 8) regroupant 4 échelles : berthollimètre, l'alcalimètre, le millilitrimètre descendant et le millilitrimètre ascendant. Ce polymètre chimique est donc l'ancêtre de l'éprouvette graduée.

Toujours en 1824, Gay-Lussac invente de son côté le chloromètre (Figure 9), qui est, à la graduation près, l'ancêtre de la burette de Gay-Lussac. Par la suite, de nombreuses autres burettes apparaissent avec des variantes propres à chaque inventeur.

Figure 7 : Polymètre (d'après DESCROIZILLES, 1830)



Figure 8 : Burette de Rosenthal (d'après POGGIALE, 1858)



Figure 9 : Burette de Mohr (d'après POGGIALE, 1858)

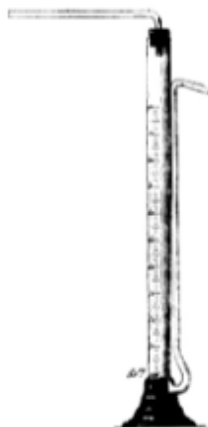


Figure 10 : Chloromètre de Gay-Lussac avec ses accessoires (d'après POGGIALE, 1858)



En 1840, Gaspard Alphonse Dupasquier (médecin, pharmacien et chimiste français) invente le sulfhydromètre (Figure 12). Cet instrument a pour but de doser le soufre contenu dans les eaux sulfureuses. Cet instrument est à écoulement inférieur. La gestion de l'écoulement se fait alors en obturant l'orifice supérieur par l'extrémité de l'index. Cependant, le fonctionnement ne fut pas apprécié. De ce fait, les Henry (père et fils) proposent une forme « améliorée » s'inspirant de la burette de Gay Lussac (Figure 13).



Figure 11 : Sulphydromètre (d'après POGGIALE, 1858)

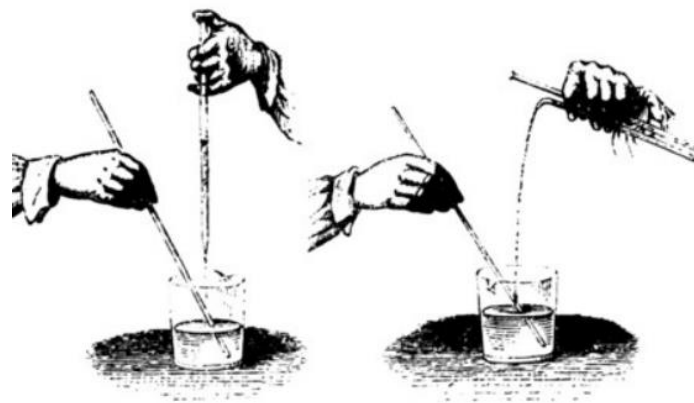


Figure 12 : Sulphydromètre de Dupasquier. A gauche, forme initiale de 1840. A droite, forme améliorée de 1858 (d'après HENRY, 1858)

En 1846, Henry (chimiste français) crée, à son tour, le potassimètre (Figure 14). Cet instrument présente alors un robinet de cuivre et des graduations présentes sur une règle, ainsi qu'un petit entonnoir de remplissage.

Vers 1850, l'introduction des robinets de verre se fait, en particulier sur la burette de Cock (Figure 15). Toutefois, la burette à robinet (Figure 16) est difficile de construction, ainsi qu'onéreuse.

Ce n'est qu'en 1855 que Karl Friedrich Mohr (chimiste allemand) consolide définitivement la position de la burette (Figure 17). Celle-ci est désormais verticale et l'écoulement se fait par la partie inférieure à partir d'un dispositif « d'obturation à pince sur tube de caoutchouc ». Par la suite, toutes les burettes « droites » (à robinet ou pince) seront qualifiées de burette de Mohr.

Cependant, dans la littérature, seuls les noms de Gay Lussac et de Mohr sont restés. En effet, Descroizilles n'y est jamais mentionné.

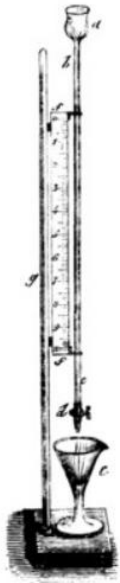


Figure 13 :
Burette de
Henry (d'après
POGGIALE,
1858)

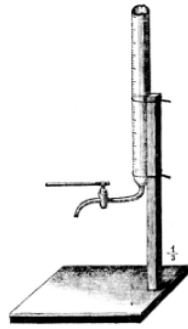


Figure 14 :
Burette de Cock
(d'après
MOHR, 1857)

Figure 15 : Burette de Mohr
(d'après MORH, 1857)

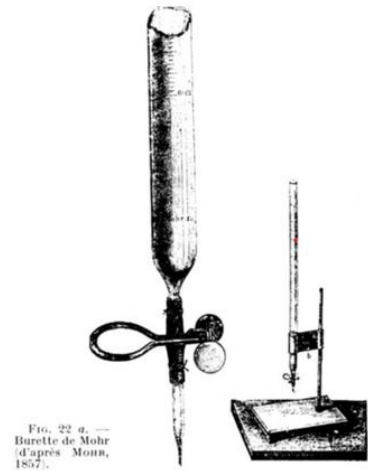


Fig. 22 a. —
Burette de Mohr
(d'après Mohr,
1857).

Figure 16 : Burette à robinet
(d'après POGGIALE, 1858)



Un tableau récapitulatif de toutes les inventions et des dates correspondantes peut alors être fait. Dans l'extrait rédigé par R. Christophe au sein de la revue d'Histoire des Sciences, le tableau suivant est proposé :

Chronologie des instruments caractéristiques

Auteur Date	Mode de fonctionnement	« Lignée » Burette	« Lignée » Pipette	« Lignée » Fiote jaugée
Guyton-Morveau 1784		Gazo-mètre	« Très petite fiote » qui a servi à graduer le gazo-mètre	
<i>Descroizilles</i> 1794	Mesureurs et réacteurs	Bertholli-mètre { mesureur. réacteur. Pompe à bouche : verseur	Jauge du Berthollimètre	Bouteille non jaugée mise au titre par pesées 1 gros SO_4H_2 + H_2O solut. indigo + 7 gros + 7 l. 12 onces → indigo 1 $\frac{0}{100}$
Walter 1804		Ensemble mesureur-verseur Cylindre mesure = 50 unités et Pipette pour compléter	N'existe qu'en tant que mesureur-verseur	
1806		Alcali-mètre	Mesure de 1 dl	Mesure de 2 dl ou
<i>Descroizilles</i> 1809	Mesureurs à déversement			Carafon marqué d'un trait de diamant ou de pierre à fusil à l'endroit précis de son col où s'arrête la ligne de niveau (2 dl)
Gay-Lussac 1824		Chloromètre		
Dupasquier 1840		Sulphydromètre		
Henry 1846	Mesureurs à écoulement inférieur	Potassimètre		
Mohr 1855		Burette à pince		

5. Proposition d'une activité documentaire sur la chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée

Dans cette partie, une proposition pédagogique est présentée. En effet, l'introduction de la manipulation de la burette graduée peut être faite dès la classe de Seconde, lors de la réalisation d'une gamme d'étalonnage. En amont ou à la suite de cette séance expérimentale, une activité documentaire peut être proposée sur la chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée. Cette activité fait référence à l'histoire des sciences, ce qui permet d'apporter de la culture scientifique aux élèves mais également une meilleure mise en perspective des savoirs, et donc de faire un lien avec les attentes du BOEN.

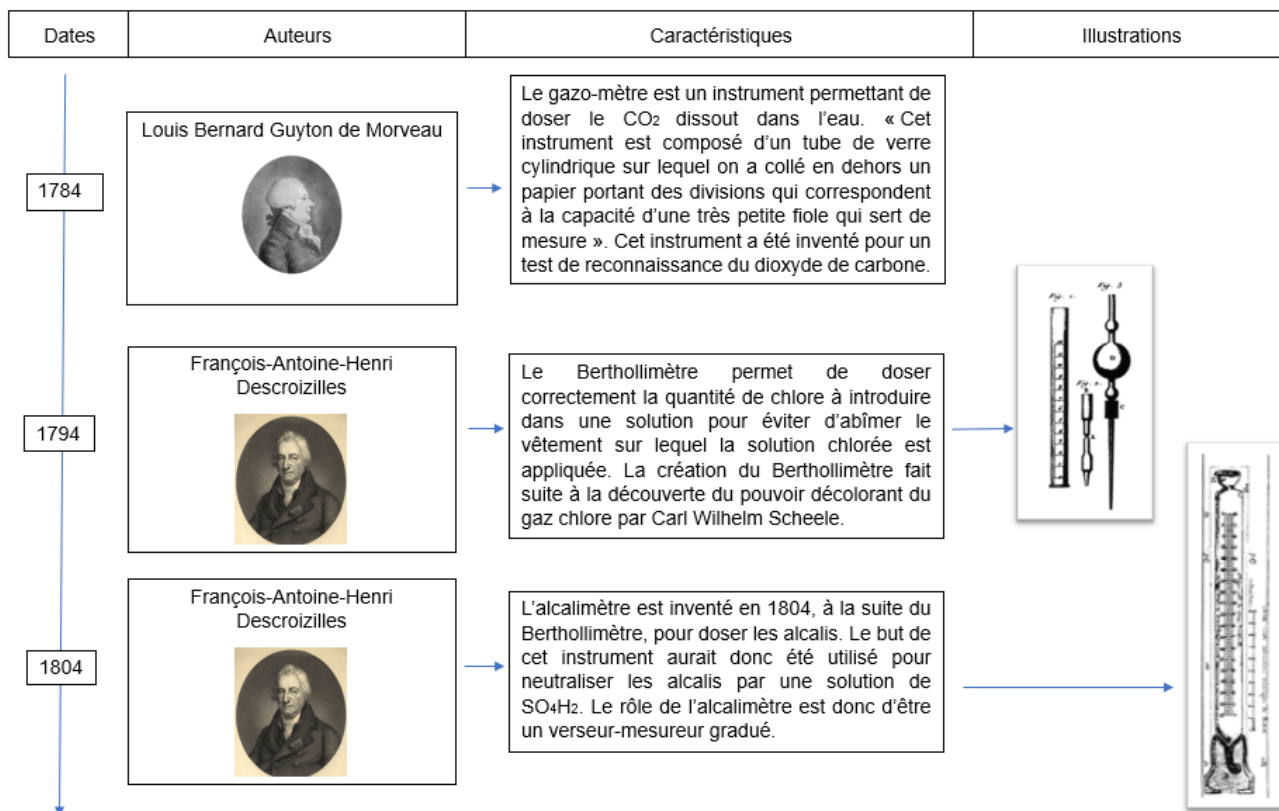
Pour la réalisation de cette activité documentaire, l'enseignant regroupe les élèves en îlot et, par un travail de groupe, ils devront compléter un polycopié avec l'aide d'un document expliquant l'évolution technologique de la burette graduée. Cette activité permet aux élèves de se répartir les tâches, tout en comprenant les innovations scientifiques et technologiques qui ont permis d'aboutir à la burette graduée d'aujourd'hui. Par ce travail, les élèves peuvent donc acquérir un début d'autonomie.

Dans la suite de ce dossier, je propose un document complété à destination de l'enseignant. L'objectif serait que chaque élève complète les encadrés avec ses propres phrases et une remédiation serait faite pour corriger et vérifier les réponses de chacun.




Il s'agit, ici, d'une proposition qui ne sera pas testée auprès d'une classe.

Exemples des documents enseignant :

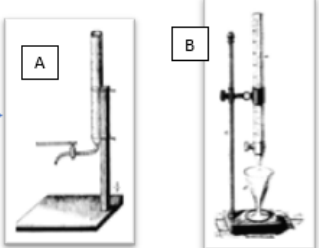


Chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée



Chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée

Dates	Auteurs	Caractéristiques	Illustrations
1824	Joseph Louis Gay Lussac 	En 1824, il inventa le chloromètre (Fig 10), qui à la graduation près, est l'ancêtre de la burette de Gay-Lussac. L'illustration associée présente le chloromètre avec ses accessoires.	
1840	Gaspard Alphonse Dupasquier 	Le sulfhydromètre est créé en 1840. Cet instrument a pour but de doser le soufre contenu dans les eaux sulfureuses. Cet instrument est à écoulement inférieur. Cela signifie que la gestion de l'écoulement se fait alors en obturant l'orifice supérieur par l'extrémité de l'index.	
1846	Etienne Ossian Henry	Henry créa en 1846 le potassimètre. Cet instrument présente alors un robinet de cuivre, des graduations présentes sur une règle, ainsi qu'un petit entonnoir de remplissage.	

Chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée

Dates	Auteurs	Caractéristiques	Illustrations
1850		En 1850, la burette de Cock (A) est dotée d'un robinet de verre. Cependant, l'apparition de ce robinet est difficile à dater. On peut donc considérer que dès cette époque, les burettes à robinet à verre existent (B). Mais la construction est compliquée et le prix élevé.	
1855	Karl Friedrich Mohr 	La consolidation de la burette n'est réalisée que en 1855 par M. Mohr. Celle-ci est désormais verticale, et l'écoulement se fait par la partie inférieure à partir d'un dispositif « d'obturation à pince sur tube de caoutchouc ». Par la suite, toutes les burettes « droites » (à robinet ou pince) seront qualifiées de burette de Mohr.	

6. Proposition d'activités expérimentales

Dans cette dernière partie, nous étudions d'autres propositions pédagogiques à travers des activités expérimentales.

En classe de Seconde et de Première spécialité physique-chimie ou STL-SPCL, l'élève est censé savoir réaliser une dilution, c'est-à-dire comprendre le choix du protocole et de la verrerie, qui peuvent donc exercer une influence sur les résultats obtenus.

Pour étudier les dérives dues à ces deux critères, nous avons recours à la spectrophotométrie et aux dosages par étalonnage, notions vues au sein du programme de Première. Ces manipulations s'adressent donc à des élèves de Première générale spécialité physique-chimie et STL-SPCL.

Pour choisir la solution à étudier, je me suis inspirée d'une séance expérimentale que j'ai réalisée sur l'eau de Dakin®, avec une classe de Première STL-SPCL, lors du stage de semestre 2. L'objectif de cette activité expérimentale était de déterminer la concentration en ions permanganate de la solution de Dakin® en ayant recours à la spectrophotométrie.

Dans la suite de cette partie, nous étudions un titrage avec suivi colorimétrique. Celui-ci permet de vérifier que la concentration de la solution mère, utilisée lors des dilutions pour les gammes étalons, correspond bien à celle affichée sur le flacon. A la suite, nous étudions les dérives dues au choix de la verrerie, puis les dérives dues au choix du protocole.

Pour toutes ces expériences, nous avons recours à une solution de permanganate de potassium de concentration à $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, d'eau distillée et d'une solution de sel de Mohr (acidifiée) de concentration à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

6.1. Vérification de la concentration de la solution mère

6.1.1. Manipulation : dosage par titrage colorimétrique

Pour vérifier que la concentration de la solution mère correspond bien à celle indiquée sur le flacon, nous procédons à un titrage colorimétrique d'une solution de sel de Mohr acidifiée à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L par une solution de permanganate de potassium dont la concentration est censée être à $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

Lors de cette réaction de titrage, les couples présents sont : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

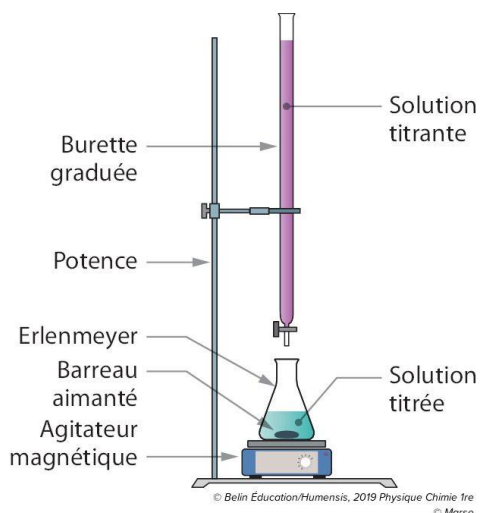
Tels que : $(\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-) \times 5$ et $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Soit la réaction de support de titrage suivante : $5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Lors d'un titrage, à l'équivalence, les espèces sont introduites dans les mêmes proportions stœchiométriques, d'où :

$$\begin{aligned}n_{\text{Fe}^{2+}} &= 5 \times n_{\text{MnO}_4^-} \\ \text{C} \cdot \text{V} &= 5 \cdot \text{C}_1 \cdot \text{V}_{\text{eq}} \\ \text{C}_1 &= \text{C}(\text{MnO}_4^-) = \frac{\text{C} \cdot \text{V}}{5 \cdot \text{V}_{\text{eq}}}\end{aligned}$$

Montage de l'expérience :



Solution de permanganate de potassium, $V_{eq} = 19,6 \text{ mL}$ et C_1 à déterminer

Solution de sel de Mohr acidifiée
 $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $V = 20,0 \text{ mL}$

La solution de sel de Mohr a été acidifiée pour que l'on travaille en milieu acide, et ainsi pouvoir travailler avec le couple suivant : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$. Par ailleurs, il est important que le permanganate soit placé dans la burette graduée. Dans le cas inverse, une réaction de médiamutation pourrait avoir lieu, tel que : $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$

A l'équivalence, la solution titrante passe d'incolore à légèrement rosée, ce qui montre que les deux espèces ont été introduites dans des proportions stœchiométriques.

$$\text{Tel que } C_1 = \frac{C \cdot V}{5 \cdot V_{eq}} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \times 2,5 \cdot 10^{-3}}{5 \times 19,6 \cdot 10^{-3}} = 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Nous pouvons voir que nous obtenons une valeur quasi-identique avec celle affichée sur l'étiquette. Un calcul d'incertitude peut être fait pour déterminer quelle est l'incertitude sur la concentration C_1 calculée.

Il aurait été intéressant de titrer la solution mère (solution de permanganate de potassium) par une solution d'acide oxalique, qui est une solution aqueuse réalisée à partir d'un étalon tampon, et ainsi avoir une valeur de $u(C_{\text{mère}})$ la plus faible possible.

6.1.2. Méthode 1 : Calculs d'incertitudes liés au titrage colorimétrique (incertitude de type B)

Pour déterminer l'incertitude de la concentration de la solution de permanganate de potassium, nous avons recours aux formules suivantes, établies dans la partie 3. Calculs d'incertitudes en lien avec les dosages.

Soit :

$$\frac{u(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2}$$

Avec :

- C_1 qui représente la concentration de la solution de permanganate de potassium (solution mère dans la suite des expériences).
- C qui représente la concentration de la solution de sel de Mohr acidifiée.
- V qui représente le volume de la pipette jaugée.
- V_{eq} qui représente le volume à l'équivalence.

- Pour déterminer $u(V_{eq})$, nous utilisons les formules suivantes :

$$u(V_{burette}) = u(V_{\text{équivalence}}) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + 2 \cdot u(V_{\text{lecture}})^2}$$

Tels que :

- $u(V_{\text{tolérance}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
- $u(V_{\text{lecture}}) = \frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}}$

Application numérique :

$$u(V_{\text{équivalence}}) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + 2 \cdot u(V_{\text{lecture}})^2} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

$$u(V_{\text{équivalence}}) = \sqrt{\left(\frac{0,03}{\sqrt{3}}\right)^2 + 2 \times \left(\frac{0,05}{\sqrt{12}}\right)^2}$$

$$\mathbf{u(V_{\text{équivalence}}) = 0,027 \text{ mL}}$$

- Pour déterminer $u(V)$, nous utilisons la formule suivante : $u(V_{\text{pipette}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Application numérique :

$$u(V_{\text{pipette}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \left(\frac{0,03}{\sqrt{3}}\right)$$

$$\mathbf{u(V_{\text{pipette}}) = 0,018 \text{ mL}}$$

- Pour déterminer $u(C)$, nous utilisons plusieurs formules. Tout d'abord la concentration C se détermine à partir de la masse m de sel de Mohr dissout dans un volume V_1 d'eau distillée. Tel que $C = \frac{m}{M \cdot V_1}$ avec M qui représente la masse molaire (on considère que cette masse molaire ne possède pas d'incertitude) du sel de Mohr. D'où :

$$u(C) = C \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}$$

- Pour déterminer $u(m)$, il faut prendre en compte les caractéristiques de la balance, c'est-à-dire sa linéarité (indiquée par le fabricant), ainsi que l'affichage de la mesure (par exemple, s'il y a deux chiffres après la virgule). On note :

$$u(m) = \sqrt{u(\text{lecture})^2 + u(\text{linéarité})^2}$$

$$\text{Avec } u(\text{lecture}) = \frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}} \text{ et } u(\text{linéarité}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Application numérique :

$$u(m) = \sqrt{u(\text{lecture})^2 + u(\text{linéarité})^2}$$

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$u(m) = \sqrt{\left(\frac{0,001}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$u(m) \approx 0,70 \text{ mg}$$

- Pour V_1 , nous avons utilisé une fiole jaugée, donc pour déterminer $u(V_1)$ nous utilisons la formule suivante :

$$u(V_{\text{fiole}}) = u(V_1) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Application numérique :

$$u(V_1) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

$$u(V_1) = \frac{0,3}{\sqrt{3}}$$

$$u(V_1) = 0,18 \text{ mL}$$

D'où :

$$u(C) = C \times \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2}$$

$$u(C) = 2,5 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{10^{-3}}{0,196}\right)^2 + \left(\frac{0,18}{200}\right)^2}$$

$$u(C) = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- Détermination de l'incertitude de la concentration de la solution de permanganate de potassium, nous avons recours aux formules suivantes, établies dans la partie 4. Analyse de la bibliographie existante.

Soit :

$$\frac{u(C_1)}{C_1} = \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{Veq})}{\text{Veq}}\right)^2}$$

$$u(C_1) = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{Veq})}{\text{Veq}}\right)^2}$$

$$u(C_1) = 5,10 \cdot 10^{-4} \times \sqrt{\left(\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^{-3}}\right)^2 + \left(\frac{0,018}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,027}{19,6}\right)^2}$$

$$u(C_1) = 5,10 \cdot 10^{-4} \times \sqrt{(0,8\%)^2 + (0,09\%)^2 + (0,14\%)^2}$$

$$u(C_1) = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

La concentration de la solution mère est $C_1 \pm u(C_1) = (5,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

6.1.3. Méthode 2 : Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo est une approche probabiliste. Le programme suivant permet de réaliser un calcul de la concentration mère (C_1) un très grand nombre de fois en piochant au hasard la valeur des grandeurs d'entrée dans l'intervalle autorisé tout en respectant la nature de la loi normale de distribution autour de la valeur moyenne d'entrée annoncée. L'utilisation de ce programme permet de répondre aux attentes de BOEN (voir 1. *Etude des Bulletins Officiels de l'Education Nationale*). En effet, l'utilisation d'un langage de programmation est importante dans le cadre des capacités mathématiques et numériques.

```
1 import numpy as np
2 import math
3 import matplotlib.pyplot as plt
```

Cette fonction permet d'importer les bibliothèques qui nous seront utiles pour réaliser le programme. La fonction « numpy » permet d'effectuer des calculs logiques et mathématiques. Cette fonction est utilisée pour manipuler des tableaux, vectoriser des fonctions, et parfois tracer des graphes. La fonction « math » permet de disposer des fonctions mathématiques usuelles. Enfin la fonction « matplotlib » permet de tracer des figures et importer des images.

```
5 #Précisons les valeurs d'entrée avec leur incertitude-type sous forme de listes
6 c=[2.5e-3,2e-5]
7 veq=[19.6e-3,0.027e-3]
8 v=[20e-3,0.018e-3]
```

Dans ces lignes, nous écrivons les données numériques donc nous avons besoin, sous la forme suivante : [valeur, incertitude-type de cette valeur]. Ces valeurs sont écrites sous forme de crochets, et séparées par des virgules, c'est ce qui définit l'écriture d'une liste sur Python.

```
10 #Définition d'une fonction traduisant le bilan matière à l'équivalence
11 def Alea(x):
12     return np.random.normal(x[0],x[1])
```

A la ligne 11, nous définissons la fonction Alea qui permet (en lien avec la fonction random) de sélectionner une valeur aléatoire entre 0 et 1.

```
14 #Simulation d'un grand nombre de calculs de la grandeur de sortie
15 Resultat=[]
16 N=100000
17 for i in range (N):
18     alea_c1=(Alea(c)*Alea(v))/(5*(Alea(veq))) #on multiplie par 5 pour respecter la stoechiométrie
19     Resultat.append(alea_c1)
```

Ici, on réalise 100 000 fois l'expérience de manière aléatoire, en fonction des incertitudes-types de chaque valeur. A la fin, on utilise la fonction « append » pour rattacher les résultats obtenus à Resultat. Cette fonction permet d'ajouter les éléments dans la liste Resultat.

```
21 #Tracé de l'histogramme
22 plt.hist(Resultat, bins=200)
23 plt.xlabel('concentration en mol/L')
24 plt.ylabel('nombre de calculs')
25 plt.show()
```

A partir des lignes au-dessus, nous pouvons tracer le graphe. Pour cela la fonction « plt.hist » permet de tracer un histogramme à partir des différentes valeurs de Resultat avec des intervalles de 200 (bins).

Les fonctions plt.xlabel et plt.ylabel permettent de nommer les axes.

Enfin la fonction plt.show permet d'afficher la fenêtre graphique, soit l'histogramme.

```
27 #Calcul de la concentration c et de l'incertitude-type
28 c=np.mean(Resultat)
--
```

La concentration c prend la valeur moyenne de toutes les valeurs comprises dans Resultat.

```
30 #Calcul de la moyenne sur la distribution des résultats
31 u_c=np.std(Resultat, ddof=1)
```

La fonction « std » permet de calculer l'écart-type d'un ensemble de données numériques, ici Resultat. Le paramètre ddof représente le degré de liberté. Ce paramètre permet d'ajuster le calcul de l'écart-type en fonction d'un échantillon plutôt que de la population entière.

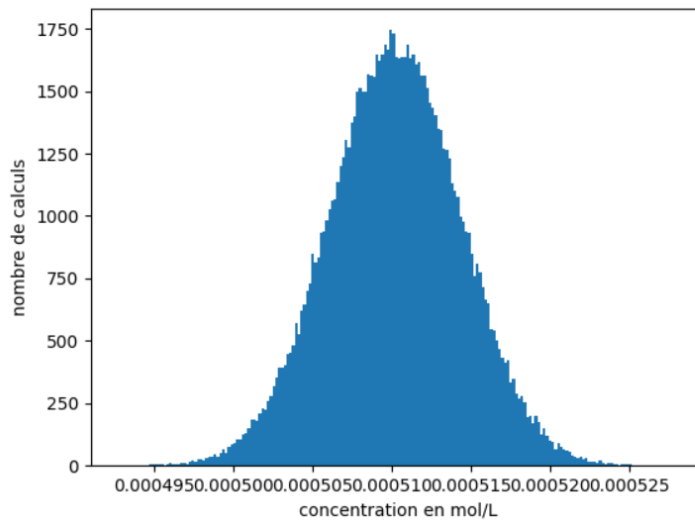
```
33 def round_up(u_c, decimals=6):
34     multiplicier=10**decimals
35     return math.ceil(u_c*multiplicier)/multiplicier
```

La fonction « round-up » permet d'arrondir, au plus proche, une valeur avec un nombre de décimal spécifié (ici, 6). La fonction « math.ceil » permet de renvoyer le plus petit entier supérieur ou égal au nom donné.

```
37 #Calcul de l'écart-type sur la disitribution des résultats
38 print ("la valeur de c1 est (en mol/L)", round (c,6),
39 "et l'incertitude-type est", round_up(u_c))
```

Ce sont les dernières lignes du programme. Celles-ci permettent d'afficher les résultats, c'est la valeur de c1 (concentration de la solution mère) arrondie à 6 chiffres après la virgule, et l'incertitude type également arrondie à 6 chiffres après la virgule.

```
la valeur de c1 est (en mol/L) 0.00051 et l'incertitude-type est 5e-06
```

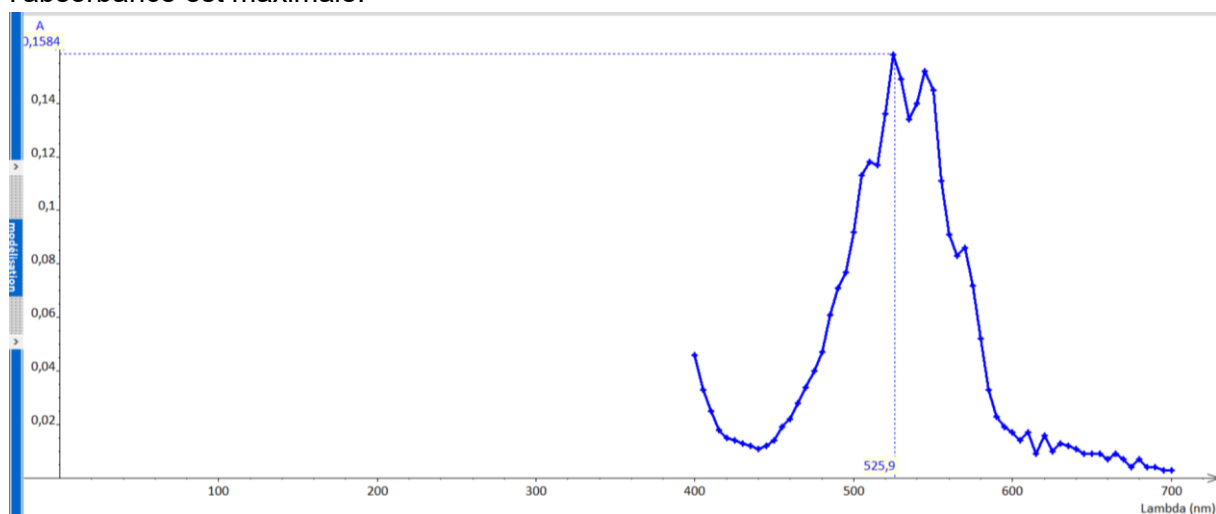


Nous pouvons voir que nous obtenons des valeurs identiques à celles calculées avec l'incertitude de type B. La courbe de Gauss permet de nous représenter la distribution de la concentration c_1 . Nous pouvons également voir que la courbe est assez « pointue » ce qui signifie que l'écart-type est faible.

6.2. Dérives dues au choix de la verrerie

Pour réaliser une dilution, nous choisissons préférentiellement une fiole jaugée. Les élèves ont normalement vu cette notion en Seconde lorsque qu'ils ont étudié la variabilité du volume entre une éprouvette graduée ou une fiole jaugée. En utilisant la spectrophotométrie et la loi de Beer-Lambert, nous pouvons étudier l'influence du choix de la verrerie pour prélever un volume (pipette jaugée, burette graduée et éprouvette graduée) lors de la réalisation d'une gamme étalon. Pour comparer l'influence de ces 3 verreries, nous traçons l'absorbance des solutions filles obtenues en fonction de leurs concentrations et nous regardons si la loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les trois courbes obtenues.

Pour régler au mieux le spectrophotomètre, nous réalisons le spectre d'absorption de la solution de Dakin. Celui-ci permet de déterminer la longueur d'onde notée λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale.



Spectre d'absorption de la solution de Dakin

Le **maximum d'absorption** est pour $\lambda_{max}=526$ nm, soit environ **530 nm**. Le spectrophotomètre est donc réglé à cette longueur d'onde. Le blanc est ensuite effectué, cela permet de ne mesurer que l'absorbance de l'espèce chimique colorée.

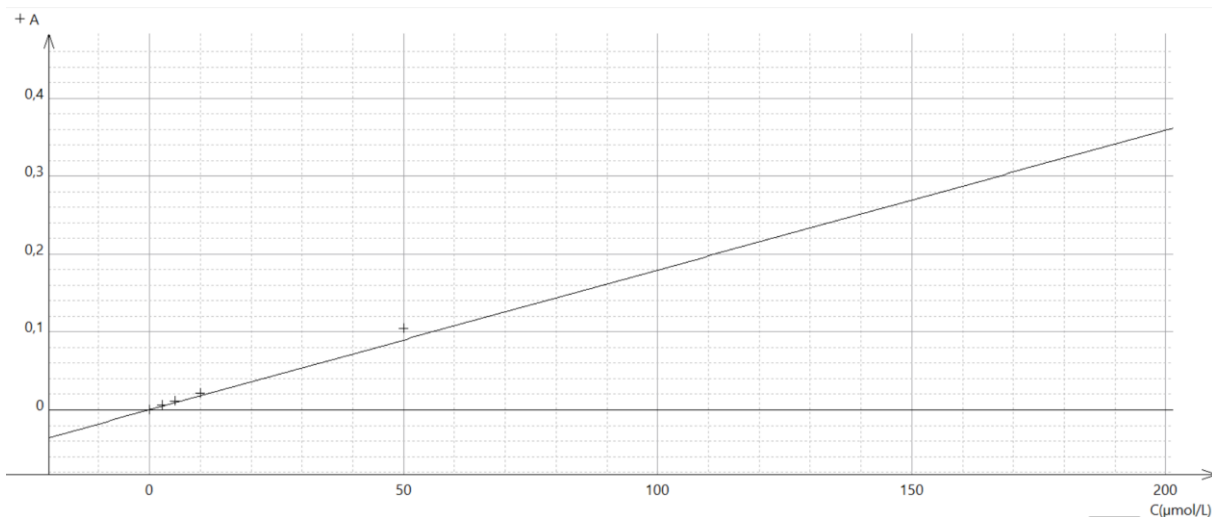
6.2.1. Dilution avec la pipette jaugée

Tracé et exploitation de la courbe d'étalonnage :

Nous mesurons ensuite l'absorbance de chaque solution fille obtenue par dilution de la solution mère. Pour réaliser la gamme étalon, nous utilisons une fiole jaugée et une pipette jaugée. Pour déterminer les volumes de la fiole jaugée et de la pipette jaugée, nous utilisons la formule faisant intervenir le facteur de dilution $F = \frac{C_{mère}}{C_{fille}} = \frac{V_{fiole}}{V_{pipette}}$

Solutions	0	1	2	3	4
Concentrations visées (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole (mL)		50	50	100	200
V pipette (mL)		5	1	1	1
Absorbances	0,896	0,105	0,022	0,011	0,006

Grâce au logiciel Regressi, nous pouvons tracer une courbe d'étalonnage $A=f(C)$, et en utilisant le réticule libre, nous pourrions déterminer la concentration de la solution de Dakin® et comparer la valeur obtenue avec celle affichée par le fabricant.



Un modèle linéaire a été appliqué. La loi de Beer-Lambert est donc bien vérifiée car nous obtenons $A=k \cdot C$. En outre, les points sont quasi-alignés avec l'origine. De plus le coefficient de corrélation étant proche de 1, fait que le lien linéaire entre les deux variables est fort.

Calculs des incertitudes des concentrations de chaque solution fille :

De la même manière que dans la partie 6.1.2, nous avons recours aux formules suivantes pour pouvoir déterminer les incertitudes des concentrations de chaque solution fille :

$$u(C_i) = C_f \times \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

Avec $u(C_m)$ qui représente l'incertitude liée à la concentration de la solution mère, déterminée dans la partie 6.1.2.

De plus, $u(V_m)$ et $u(V_f)$, respectivement les incertitudes liées aux volumes de la pipette jaugée et de la fiole jaugée, seront déterminées à partir de la relation suivante :

$$u(V_{\text{pipette}}) = u(V_{\text{fiole}}) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Solutions	0	1	2	3	4
Concentrations visées (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole jaugée (mL)		50	50	100	200
Tolérance fiole jaugée (mL)		0,06	0,06	0,10	0,15
V pipette (mL)		5	1	1	1
Tolérance pipette jaugée (mL)		0,015	0,015	0,015	0,015
Incertitudes concentrations (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$

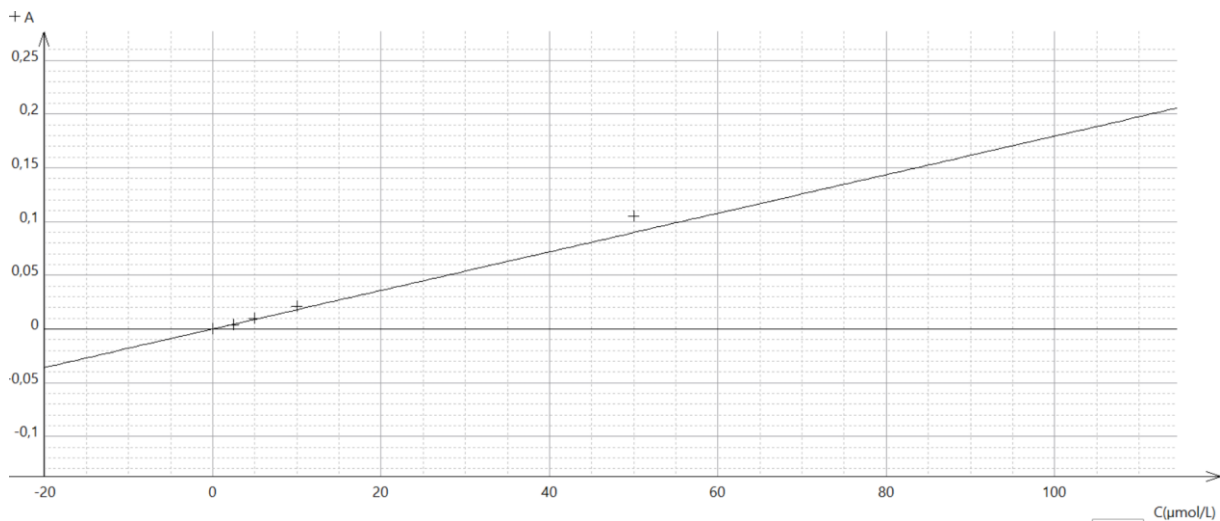
6.2.2. Dilution avec la burette graduée

Tracé et exploitation de la courbe d'étalonnage :

Nous réalisons ici une gamme étalon à l'aide d'une fiole jaugée et d'une burette graduée.

Solutions	0	1''	2''	3''	4''
Concentrations visées (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole (mL)		50	50	100	200
V versé (mL)		5	1	1	1
Absorbances	0,896	0,105	0,021	0,010	0,004

Nous pouvons tracer $A=f(C)$:



La loi de Beer-Lambert est de nouveau vérifiée, car les points sont quasi-alignés avec l'origine (sachant qu'un modèle linéaire a été appliqué). De plus, le coefficient de corrélation est très proche de 1.

Calculs des incertitudes des concentrations de chaque solution fille :

Pour déterminer l'incertitude des concentrations de chaque solution, lorsque nous utilisons une burette graduée, nous utilisons les formules suivantes :

$$u(C_f) = C_f \times \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

Avec $u(C_m)$ qui représente l'incertitude liée à la concentration de la solution mère, déterminée dans la partie 6.1.2.

De plus, $u(V_m)$ et $u(V_f)$, respectivement les incertitudes liées aux volumes de la burette graduée et de la fiole jaugée, seront déterminées à partir des relations suivantes :

- $u(V_{\text{burette}}) = u(V_m) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + 2 \cdot u(V_{\text{lecture}})^2}$
- $u(V_{\text{tolérance}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,03}{\sqrt{3}}$
- $u(V_{\text{lecture}}) = \frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{0,05}{\sqrt{12}}$
- $u(V_{\text{fiole}}) = u(V_f) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

D'où $u(V_{\text{burette}}) = 0,03 \text{ mL}$

Solutions	0	1''	2''	3''	4''
Concentrations visées (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole (mL)		50	50	100	200
Tolérance fiole jaugée (mL)		0,06	0,06	0,10	0,15
V versé (mL)		5	1	1	1

Incertitudes concentrations (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
-------------------------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

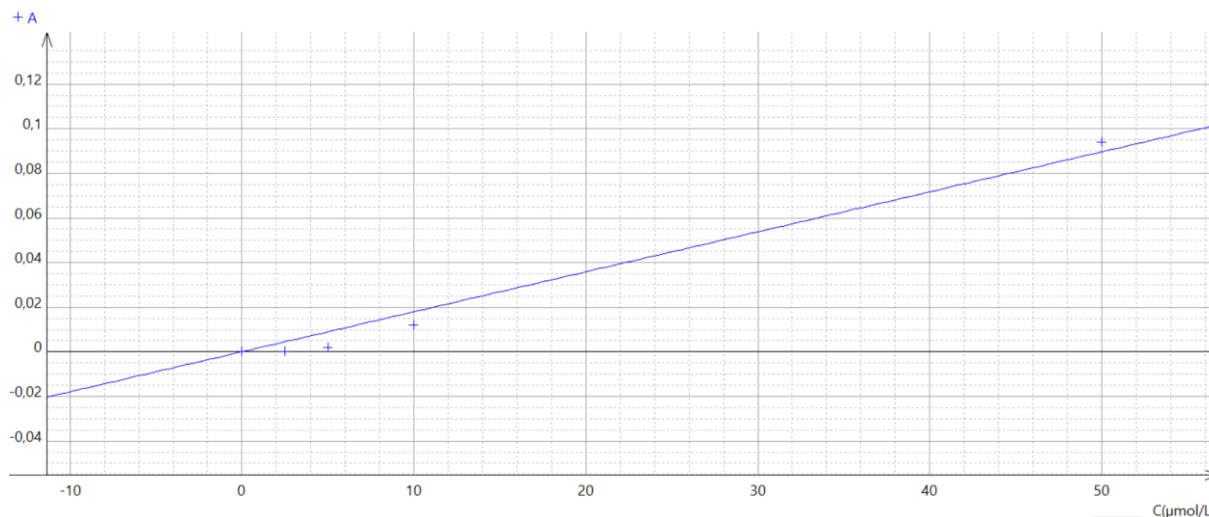
6.2.3. Dilution avec l'éprouvette graduée

Tracé et exploitation de la courbe d'étalonnage :

Nous réalisons ici une gamme étalon à l'aide d'une fiole jaugée et d'une éprouvette graduée.

Solutions	0	1'''	2'''	3'''	4'''
Concentrations	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole (mL)		50	50	100	200
V versé (mL)		5	1	1	1
Absorbances	0,896	0,094	0,012	0,002	0,000

Nous pouvons tracer $A=f(C)$:



Un modèle linéaire est appliqué. Certains points ne sont pas alignés avec l'origine et sont également très éloignés de la droite linéaire modélisée, donc la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. Nous pouvons donc comprendre qu'une gamme étalon ne peut pas être réalisée à l'aide d'une éprouvette graduée.

Calculs des incertitudes des concentrations de chaque solution fille :

Comme précédemment, nous déterminerons dans cette partie les incertitudes des concentrations de chaque solution fille. Ces dilutions ayant été réalisées avec une éprouvette graduée et une fiole jaugée, nous utilisons les formules suivantes :

$$u(C_f) = C_f \times \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

Avec $u(C_m)$ qui représente l'incertitude liée à la concentration de la solution mère, déterminée dans la partie 6.1.2.

De plus, $u(V_m)$ et $u(V_f)$, respectivement les incertitudes liées aux volumes de l'éprouvette graduée et de la fiole jaugée, seront déterminées à partir des relations suivantes :

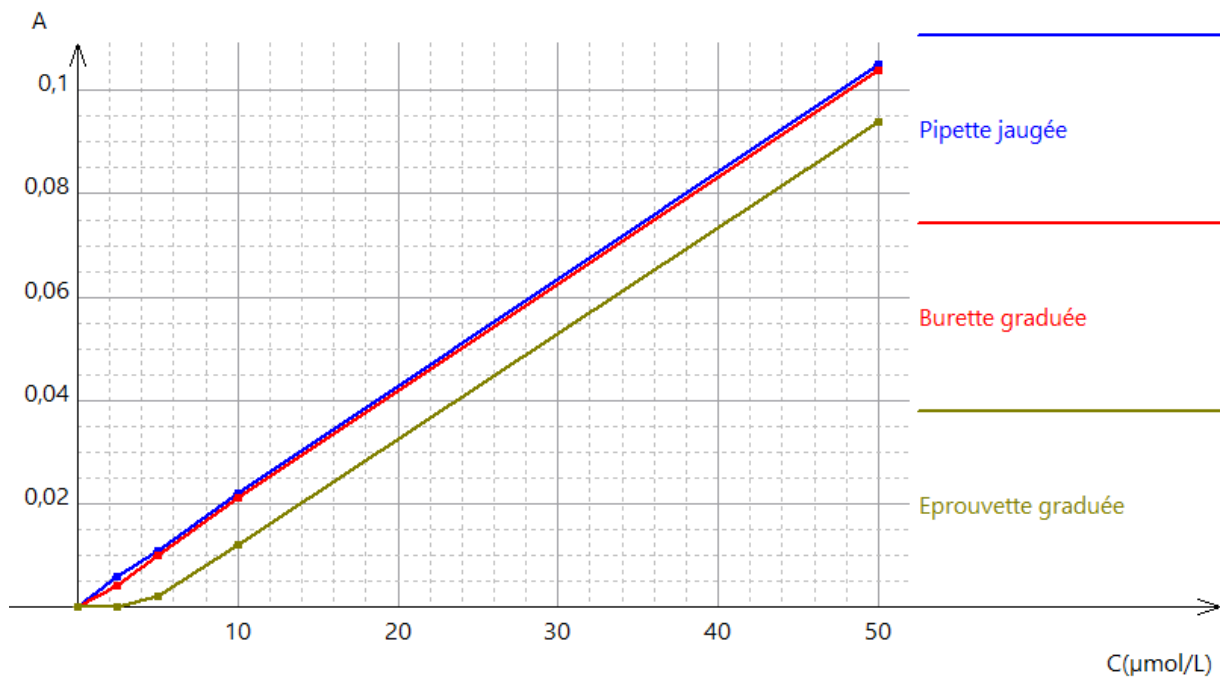
- $u(V_{\text{épiprouvette}}) = u(V_m) = \sqrt{u(V_{\text{tolérance}})^2 + u(V_{\text{lecture}})^2}$
- $u(V_{\text{tolérance}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,1}{\sqrt{3}}$
- $u(V_{\text{lecture}}) = \frac{1 \cdot \text{graduation}}{\sqrt{12}} = \frac{0,1}{\sqrt{12}}$ (pour l'éprouvette et pour la pipette avec le zéro en bas)
- $u(V_{\text{fiole}}) = u(V_f) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

D'où $u(V_{\text{épiprouvette}}) = 0,07 \text{ mL}$

Solutions	0	1'''	2'''	3'''	4'''
Concentrations	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
V fiole (mL)		50	50	100	200
Tolérance fiole jaugée (mL)		0,06	0,06	0,10	0,15
V versé (mL)		5	1	1	1
Incertitudes concentrations (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$

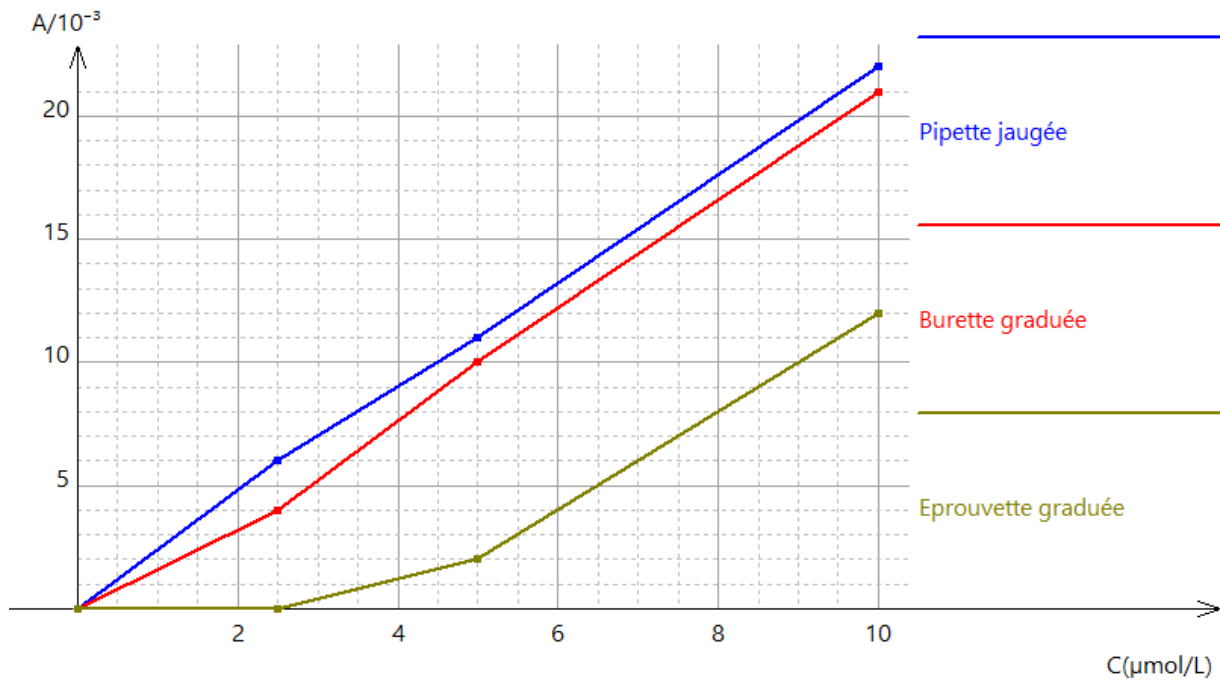
6.2.4. Comparaison des trois méthodes

A la suite de ces manipulations, nous pouvons comparer les différentes courbes que nous avons obtenues. Nous comparons les solutions 1,2,3,4 ; 1'',2'',3'',4'' et 1''',2''',3''',4'''.



Nous pouvons voir que les courbes représentant la dilution pipette et dilution burette restent relativement proches. En revanche, lorsque la gamme étalon est faite avec l'éprouvette graduée, nous pouvons voir que les résultats obtenus sont très éloignés de ceux de la gamme

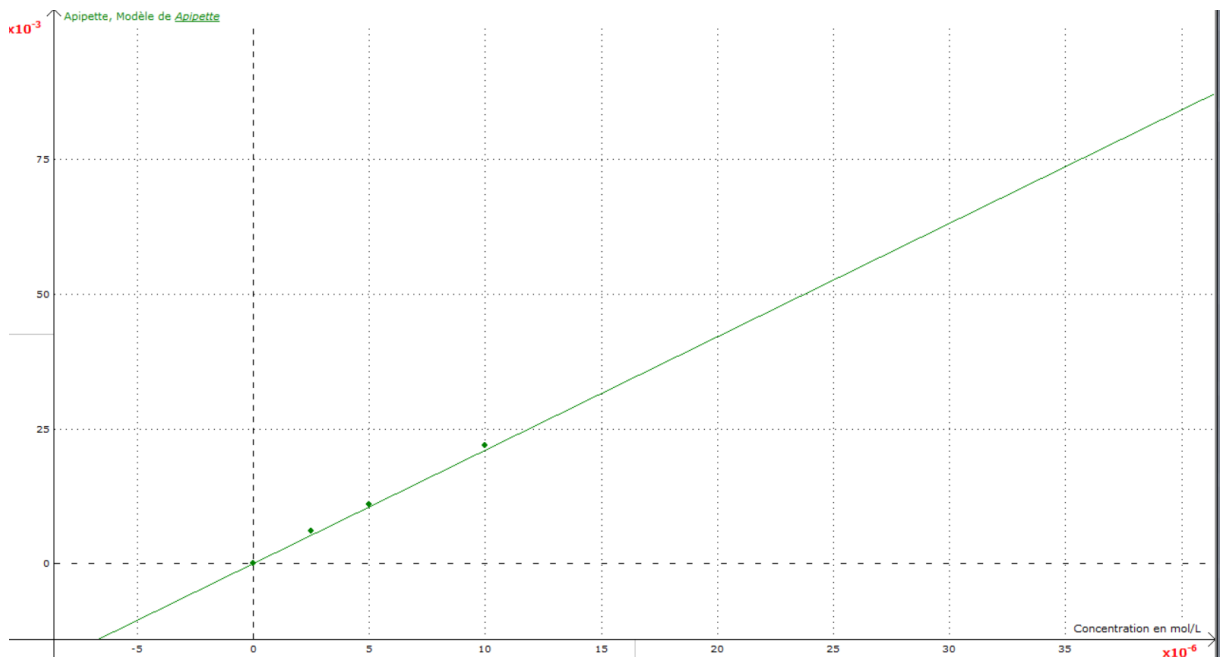
étalon réalisée avec une pipette jaugée. Afin de visualiser mieux l'écart entre les courbes, nous sélectionnons les solutions suivantes : 2,3,4 ; 2",3",4" et 2"',3"',4"'.



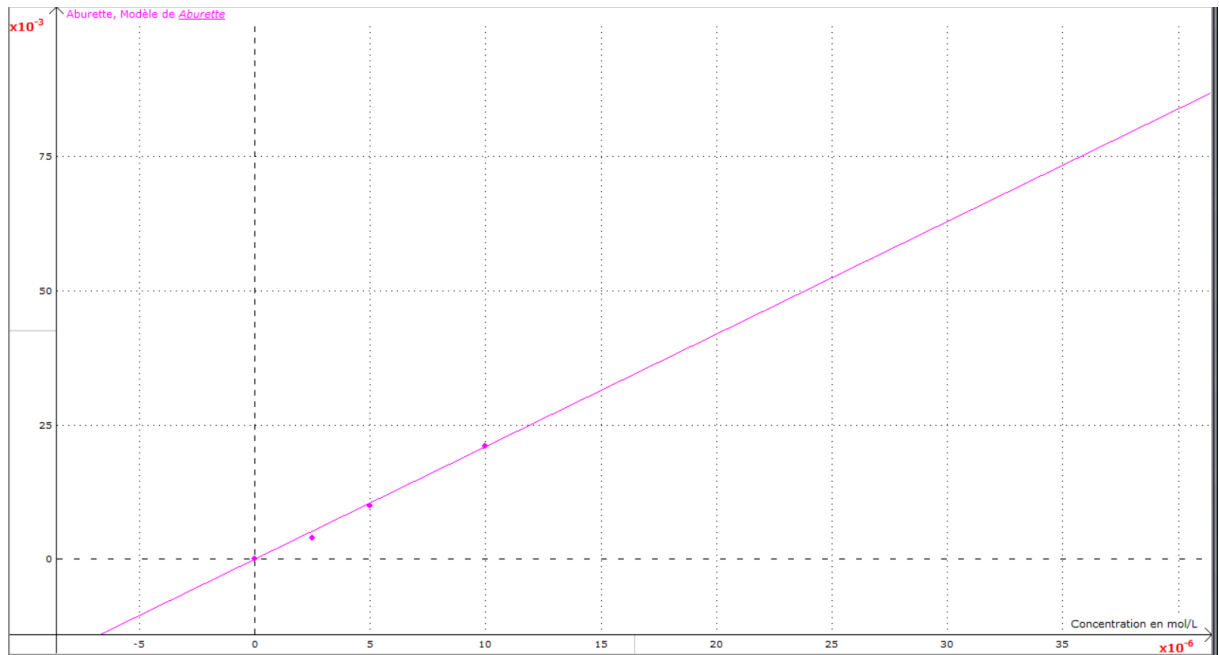
Nous pouvons voir que plus la solution fille sera diluée, plus un écart est visible entre les courbes.

Si nous appliquons un modèle linéaire à chaque courbe, nous obtenons les graphiques suivants :

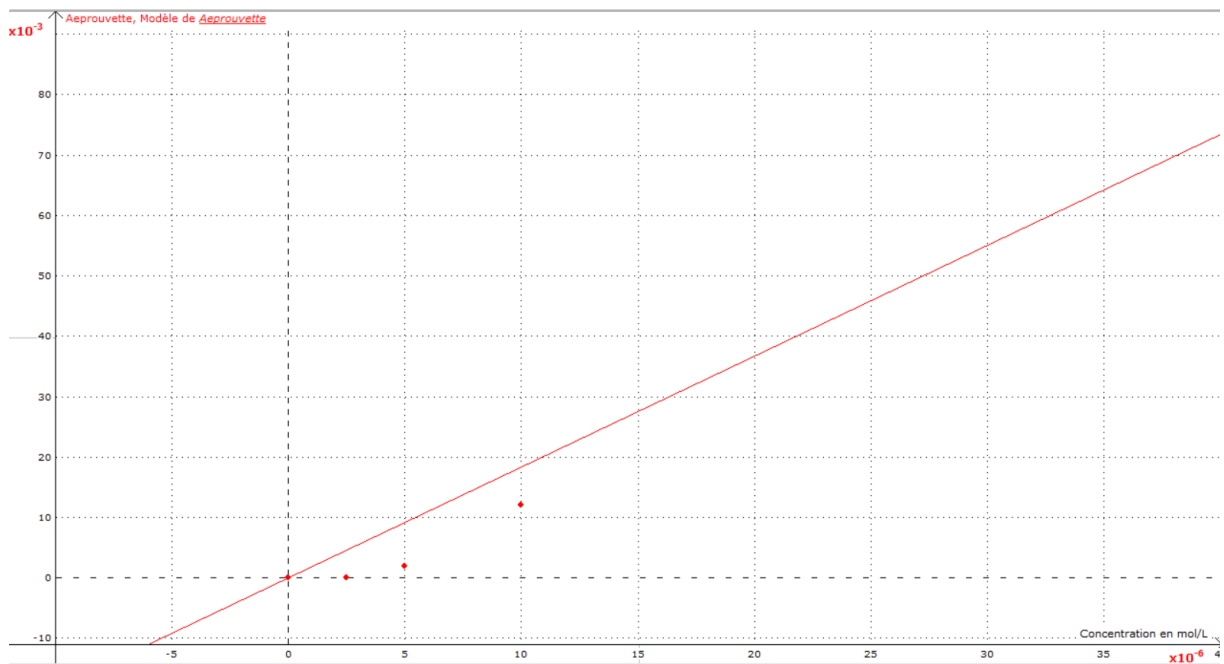
6.2.4.1. Pipette jaugée



6.2.4.2. Burette graduée



6.2.4.3. Eprouvette graduée



D'après la loi de Beer-Lambert, la droite linéaire est vérifiée pour la pipette jaugée (mais aussi pour la burette graduée). Cependant, pour réaliser une gamme étalon il est essentiel d'utiliser un matériel de précision.

Pour déterminer quelle verrerie est la plus juste, nous comparons l'incertitude-type des deux verreries :

- L'incertitude-type de la pipette jaugée dépend de la tolérance de celle-ci.
- L'incertitude-type de la burette graduée dépend de la tolérance de celle-ci mais s'ajoute à cela une incertitude liée à la lecture du volume.

Donc le prélèvement du volume d'un liquide sera plus précis avec une pipette jaugée. Le matériel le plus adéquat pour réaliser une gamme étalon est celui qui est jaugé, soit la pipette jaugée.

6.2.4.4. Discussion sur les incertitudes

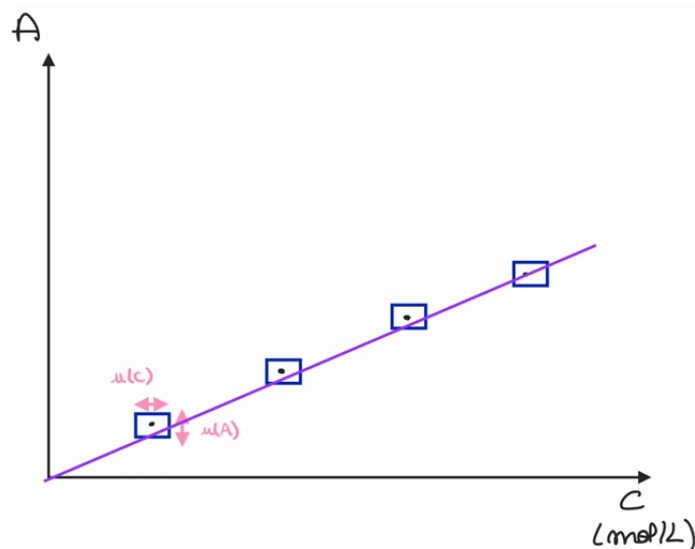
Pour déterminer l'incertitude de la concentration de chaque solution fille, nous avons utilisé la formule suivante :

$$u(C_f) = C_f \times \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

D'après les résultats obtenus pour chaque solution fille, nous pouvons voir que les incertitudes des concentrations sont minimales peu importe la verrerie choisie.

En effet, pour mieux percevoir l'impact de la précision de la verrerie utilisée, lors du prélèvement de volume de la solution mère, sur l'incertitude de la concentration des solutions filles, il faudrait que les termes $\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)$ et $\left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)$ soient négligeables face à $\left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)$. Pour cela, nous aurions pu titrer la solution mère par une solution d'acide oxalique, qui est une solution aqueuse réalisée à partir d'un étalon tampon, et ainsi avoir une valeur de $u(C_m)$ la plus faible possible. De même, pour minimiser $\left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)$, nous aurions dû utiliser une fiole jaugée particulièrement précise. De ce fait, nous aurions pu ainsi déterminer l'incertitude de la concentration de chaque solution fille en fonction de l'incertitude de la verrerie choisie. Une représentation graphique aurait pu être faite pour visualiser les positions possibles de chaque concentration des solutions filles.

Exemple de représentation graphique :



Nous partons du principe que l'incertitude liée au spectrophotomètre est toujours identique. L'objectif étant que les rectangles autour de chaque point soient les plus petits possibles pour

fiabiliser la méthode de la dilution à partir de la pipette jaugée, et à l'inverse, que l'aire du rectangle augmente ensuite pour la burette graduée, et pour l'éprouvette graduée, ce qui permettrait de conclure que la pipette jaugée est la verrerie la plus fiable et donc la plus précise pour réaliser une dilution.

6.3. Dérives dues au choix du protocole

Le protocole d'une dilution est le suivant :

- Verser la solution mère dans un bécher. A l'aide d'une pipette jaugée de V_{pipette} mL, munie d'une poire à prélèvement, prélever cette solution mère.
- Verser la solution mère prélevée dans une fiole jaugée.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'au $\frac{3}{4}$ de la fiole.
- Boucher la fiole, puis agiter pour homogénéiser la solution.
- Remplir, de manière précise, avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Boucher la fiole, agiter pour homogénéiser.

Par ce protocole, nous pouvons voir que les dilutions sont faites directement à partir de la solution mère.

Nous souhaitons donc étudier l'influence du protocole en réalisant une gamme d'étalonnage faite à partir de dilutions de la solution mère, et une faite à partir de dilutions de solutions filles « de proche en proche ».

6.3.1. Dilution à partir de la solution mère

Tracé et exploitation de la courbe d'étalonnage :

Pour réaliser la gamme étalon, nous allons procéder à la dilution de la solution mère. Pour cela, nous avons recours à la formule faisant intervenir le facteur de dilution $F = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}}$

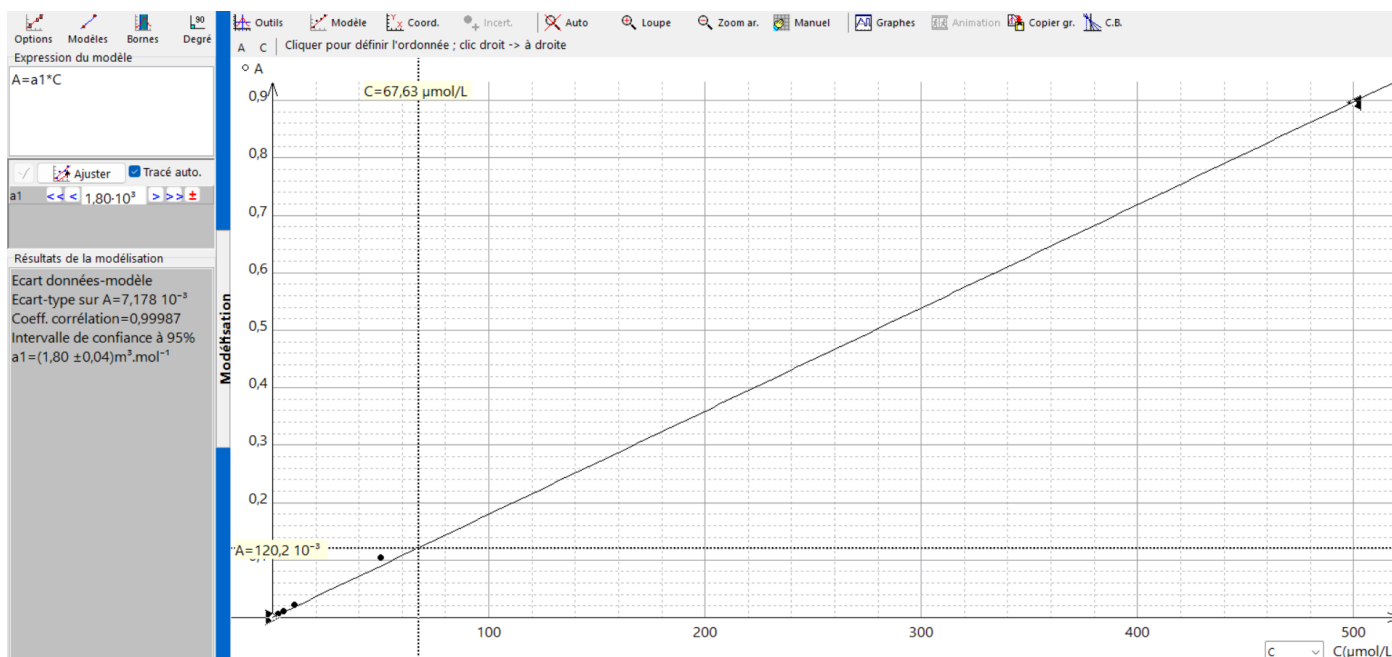
Pour réaliser ces dilutions, nous utilisons de la verrerie dite jaugée : fiole jaugée et pipette jaugée, permettant d'avoir une mesure précise des volumes.

Dans la suite de cette partie, nous gardons les mêmes paramètres que pour la partie « Dérives dues au choix de la verrerie ».

Solutions	0	1	2	3	4	Dakin
Concentrations visées (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$?
Absorbances	0,896	0,105	0,022	0,011	0,006	0,120
V fiole jaugée (mL)		50	50	100	200	
Tolérance fiole jaugée (mL)		0,06	0,06	0,10	0,15	
V pipette (mL)		5	1	1	1	

Tolérance pipette jaugée (mL)		0,015	0,015	0,015	0,015	
Incertitudes concentrations (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	

Grâce au logiciel Regressi, nous pouvons tracer une courbe d'étalonnage $A=f(C)$, et en utilisant le réticule libre, nous pouvons déterminer la concentration de la solution de Dakin et comparer la valeur obtenue avec celle affichée par le fabricant.



Pour tracer ce graphe, le modèle linéaire a été appliqué. Pour vérifier la justesse des résultats, le coefficient de corrélation a été affiché, il est de 0,99987. Plus la valeur du coefficient de corrélation est proche de 1 ou -1, plus le lien linéaire entre les deux variables est fort. De plus, les points de mesure sont quasi-alignés avec l'origine (cela est vérifié à partir du coefficient de corrélation), d'où $A=k \cdot C$. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée. Le coefficient directeur de la droite est $k=1,80 \cdot 10^3$ L/mol.

Par ailleurs, en projetant sur la courbe la valeur de l'absorbance de la solution de Dakin, la concentration de celle-ci peut être déterminée. En effet, nous trouvons que la concentration expérimentale des ions permanganate de la solution de Dakin® est de $67,63 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

En comparant avec les données affichées sur le flacon de Dakin, nous avons une concentration massique de permanganate de potassium de 0,0010 g pour 100 mL, soit $C_m=0,0010/100 \cdot 10^{-3} = 0,01$ g/L.

D'où, $C_{th} = C_m/M = 0,01/158 = 6,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Nous pouvons voir que les deux concentrations (théorique et expérimentale) sont très proches, donc la valeur affichée par le fabricant est correcte.

6.3.2. Dilution de proche en proche à partir des solutions filles

Tracé et exploitation de la courbe d'étalonnage :

De la même manière que la dilution à partir de la solution mère, nous effectuons les mêmes étapes, à l'exception que la gamme d'étalonnage est réalisée directement à partir de dilutions des solutions filles.

La solution S1' est obtenue par dilution de la solution S0. Le facteur de dilution est donc 10, et la verrerie utilisée est une fiole jaugée de 50 mL (tolérance : 0,06 mL) et une pipette jaugée de 5 mL (tolérance : 0,015 mL).

La solution S2' est obtenue par dilution de la solution S1'. Le facteur de dilution est donc 5, et la verrerie utilisée est une fiole jaugée de 50 mL (tolérance : 0,06 mL) et une pipette jaugée de 10 mL (tolérance : 0,04 mL).

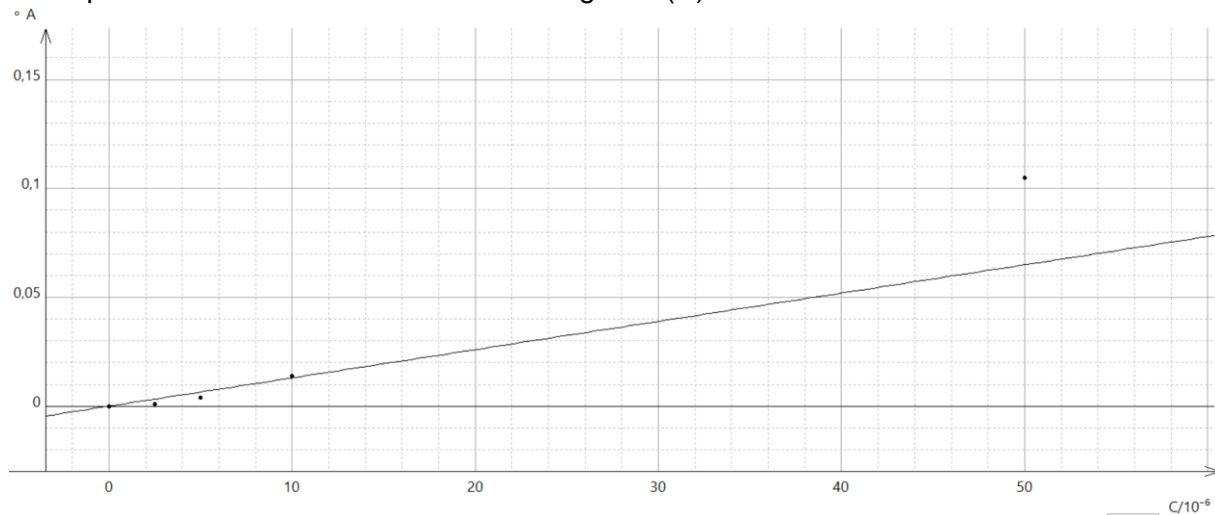
La solution S3' est obtenue par dilution de la solution S2'. Le facteur de dilution est donc 2, et la verrerie utilisée est une fiole jaugée de 50 mL (tolérance : 0,06 mL) et une pipette jaugée de 25 mL (tolérance : 0,06 mL).

La solution S4' est obtenue par dilution de la solution S3'. Le facteur de dilution est donc 2, et la verrerie utilisée est une fiole jaugée de 50 mL (tolérance : 0,06 mL) et une pipette jaugée de 25 mL (tolérance : 0,06 mL).

Nous mesurons ensuite l'absorbance de chaque solution fille obtenue.

Solutions	0'	1'	2'	3'	4'	Dakin
Absorbances	0,896	0,105	0,014	0,004	0,001	0,120
Concentrations visées (mol/L)	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$?
Incertitudes concentrations (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	/

Nous pouvons tracer une courbe d'étalonnage $A=f(C)$:



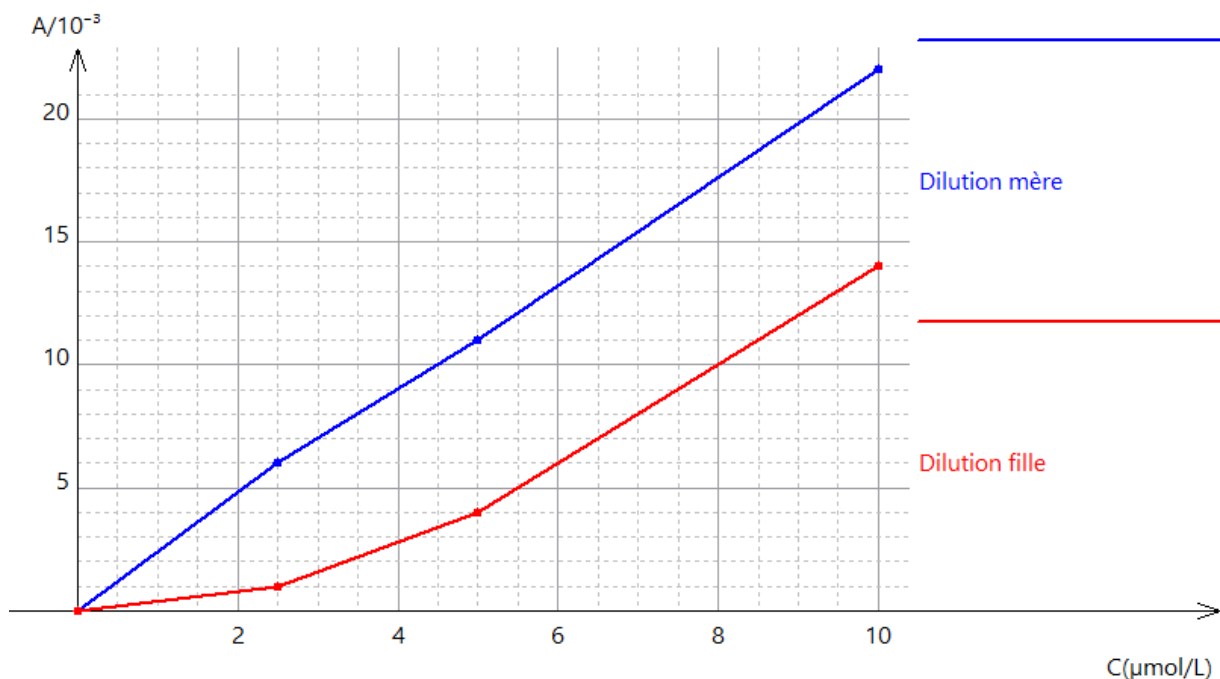
Un modèle linéaire est appliqué. Certains points ne sont pas alignés avec l'origine et sont également très éloignés de la droite linéaire modélisée, donc la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. Nous pouvons donc comprendre qu'une gamme étalon doit être réalisée à partir de dilutions de la solution mère.

6.3.3. Comparaison des deux méthodes

Exploitation des courbes d'étalonnage :

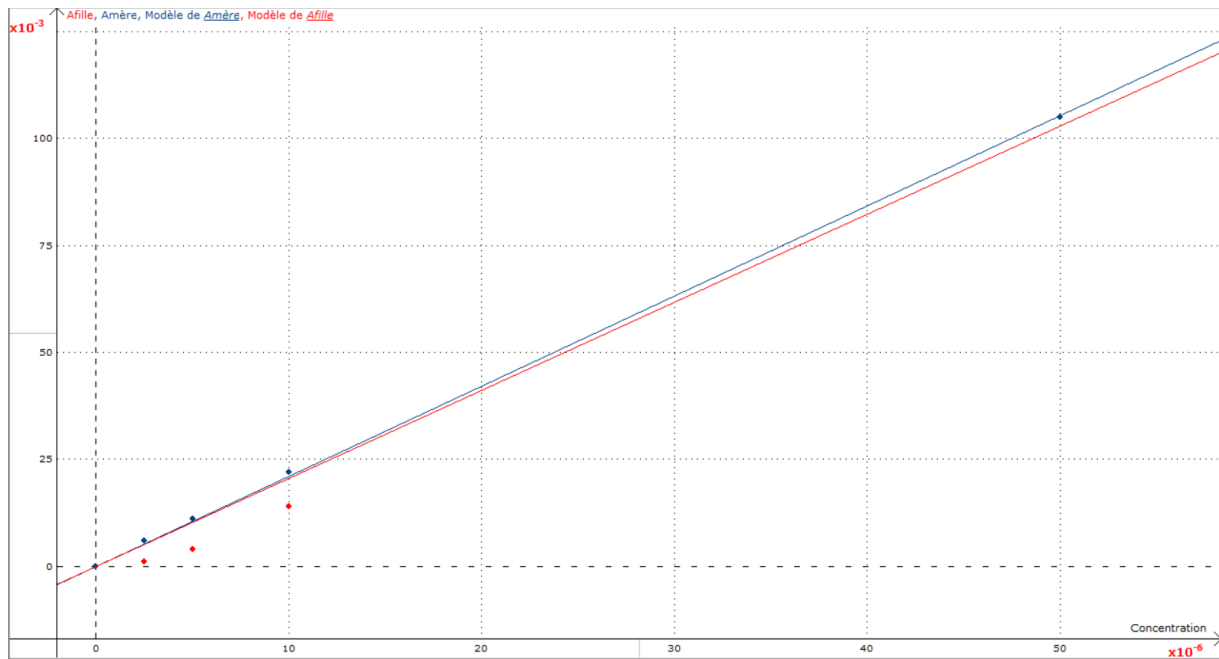
Ce qui est intéressant, c'est de comparer les deux courbes obtenues. Nous savons que la méthode de dilution utilisée est celle à partir de la solution mère. Pour comparer les deux courbes, nous avons sélectionné seulement les solutions 2,3,4 et 2',3',4' car les solutions 0,1 sont identiques à 0',1'.

Soient les courbes suivantes :



A partir de ces courbes, nous pouvons voir que la courbe de dilution fille s'éloigne progressivement de celle de dilution mère.

Si nous appliquons un modèle linéaire à chaque courbe, nous obtenons le graphique suivant (en bleu : dilution mère et en rouge : dilution fille).



Seule la courbe de la dilution mère suit le modèle linéaire appliqué, ce qui respecte donc la loi de Beer-Lambert. Donc, les dilutions doivent toujours se faire à partir de la solution mère.

Cette manipulation est importante, car certains élèves, par soucis de simplification, auraient tendance à vouloir réaliser une gamme étalon par dilution de proche en proche des solutions filles. Avec cette expérience, nous pouvons leur montrer que des dilutions successives à partir des solutions filles n'est donc pas la méthode à privilégier. Nous risquons d'obtenir des résultats éloignés de ceux correspondant aux dilutions faites à partir de la solution mère.

Par ailleurs, lors des dilutions des solutions filles de proche en proche, l'erreur présente dans l'une se propage au sein des autres lors de la création d'une gamme étalon, ce qui fait que les erreurs s'accumulent au sein de chaque solution fille.

C'est pour cela que les dilutions à partir de la solution mère sont donc à privilégier si l'on veut obtenir une gamme étalon avec le moins d'erreurs possible.

6.3.3.1. Discussion sur les incertitudes

Pour déterminer l'incertitude de la concentration de chaque solution fille, nous avons utilisé la formule suivante :

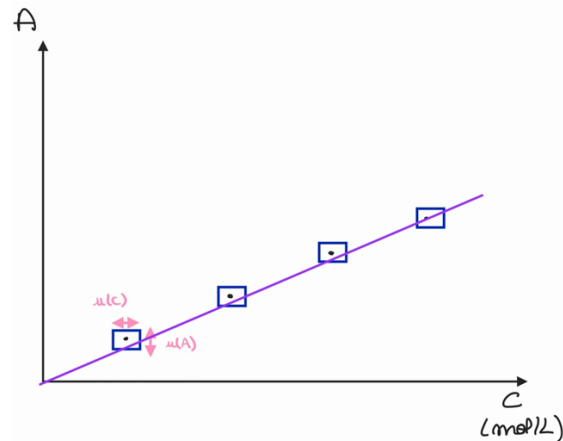
$$u(C_f) = C_f * \sqrt{\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)^2}$$

D'après les résultats obtenus pour chaque solution fille, nous pouvons voir que les incertitudes des concentrations sont minimales peu importe la méthode de dilution choisie.

En effet, pour voir l'impact de la méthode de dilution choisie, il faudrait que les termes $\left(\frac{u(C_m)}{C_m}\right)$ et $\left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)$ soient négligeables face à $\left(\frac{u(V_m)}{V_m}\right)$. Nous aurions pu titrer la solution mère par une solution d'acide oxalique, qui est une solution aqueuse réalisée à partir d'un étalon tampon, et

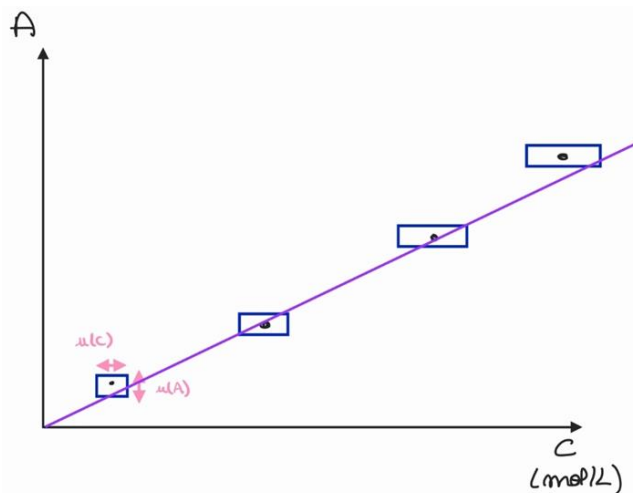
ainsi avoir une valeur de $u(C_m)$ la plus faible possible. De même, pour minimiser $\left(\frac{u(V_f)}{V_f}\right)$, nous aurions dû utiliser une fiole jaugée particulièrement précise. Pour voir l'impact de la dilution de proche en proche, nous aurions dû choisir une pipette jaugée de mauvaise classe, pour mieux visualiser l'augmentation de l'incertitude de la concentration de chaque solution fille et ainsi exagérer l'effet de dilution de proche en proche.

Exemple de représentation graphique pour la gamme étalon obtenue à partir de différentes dilutions de la solution mère :



L'aire de chaque rectangle n'est donc pas censée être modifiée (ou alors très légèrement) étant donné que nous réalisons toujours une dilution à partir de la solution mère.

Exemple de représentation graphique pour la gamme étalon obtenue à partir de la dilution de proche en proche de solutions filles :



L'aire des rectangles augmente progressivement car chaque solution fille est obtenue par dilution de la solution fille précédente, donc les erreurs se répercutent et l'incertitude de chaque concentration de solution fille devient de plus en plus importante.

L'objectif étant d'avoir l'aire des rectangles la plus petite possible pour justifier quelle méthode de dilution est la plus précise.

7. Mise en œuvre pédagogique concrète des activités expérimentales

Cette séance est proposée à une classe de Première spécialité physique-chimie (la séance aurait pu être proposée à des élèves de Première STL-SPCL). Les élèves faisant cette spécialité sont au nombre de 21, et sont scolarisés dans la cité scolaire Léonard Limosin à Limoges.

7.1. Présentation de la séance pédagogique

7.1.1. Programme de première spécialité physique-chimie

Se référer à la page 8, partie 1.3.

7.1.2. Prérequis

Pour réaliser cette activité, il est essentiel que les élèves aient vu en amont la loi de Beer-Lambert (l'expression de la loi, mais aussi la représentation graphique).

Les formules de dilution, de concentration molaire et massique doivent avoir été également vues avant cette séance.

De plus, les élèves doivent connaître l'utilisation de la verrerie (réalisation d'une dilution, fiole jaugée, pipette jaugée, burette graduée, éprouvette graduée).

7.1.3. Buts de l'activité

Cette activité présente deux buts principaux :

- Valider un protocole et un choix de matériel en ayant recours à la loi de Beer-Lambert.
- Vérifier que la concentration de permanganate de potassium dans la solution de Dakin® est en accord avec celle affichée sur le flacon.

7.1.4. Les objectifs disciplinaires et transdisciplinaires

7.1.4.1. Les objectifs disciplinaires

- Les compétences exigibles du programme de Première spécialité physique-chimie ou STL-SPCL (partie 1.3 et 1.5).
- L'utilisation d'un logiciel d'acquisition comme LatisPro ou encore Regressi.
- La préparation aux ECE (Evaluation des Compétences Expérimentales).
- Faire preuve d'esprit critique.

7.1.4.2. Les objectifs transdisciplinaires

- Communication : orthographe, soin apporté à la copie, syntaxe.
- Travail de groupe : savoir communiquer avec son binôme ou trinôme, bien se répartir le travail pour gérer son temps.
- Faire preuve d'autonomie.
- Travail collaboratif entre tous les groupes.
- Accéder à la « vérité » par la preuve.

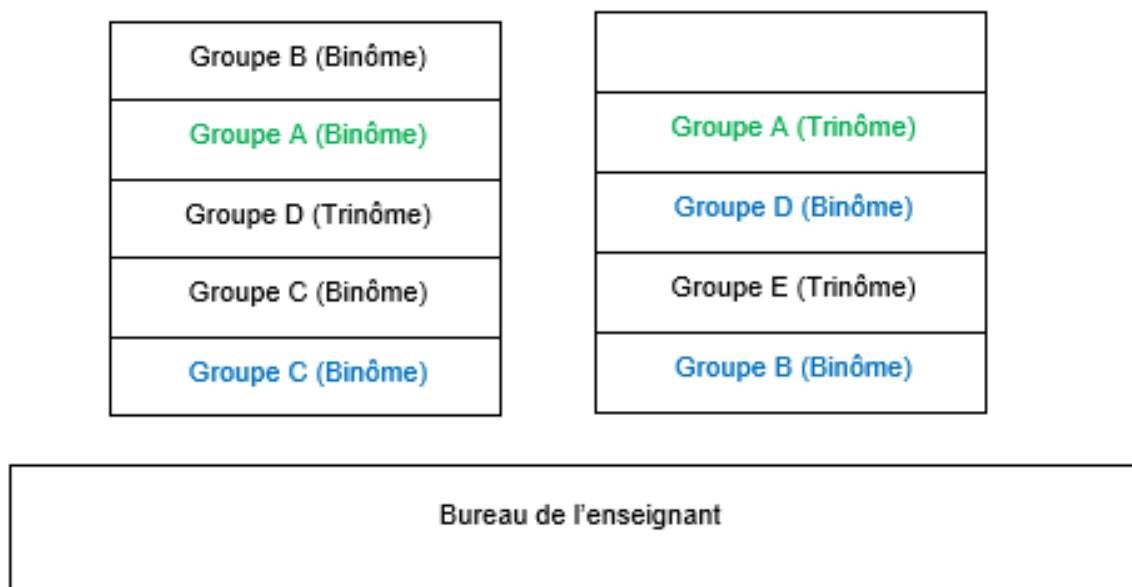
7.2. Document élève

Voir Annexe 1

7.3. Exemple de disposition des groupes

Du fait de la disponibilité du matériel et du nombre d'élèves présents (21), la salle de TP est organisée selon le modèle suivant :

Paillasse des élèves :



7.4. Déroulement de la séance



Minutage	Rôle de l'élève	Rôle de l'enseignant
<u>4 minutes</u> : Entrée en classe	<ul style="list-style-type: none"> Les élèves entrent en classe et s'installent avec le binôme qu'ils souhaitent. Sur chaque paillasse, une lettre (A, B, C, D, E) est notée pour chaque binôme. Ces lettres permettent de désigner leur groupe pour la suite du TP. 	<ul style="list-style-type: none"> Pendant l'installation, l'enseignant fait l'appel et demande aux élèves de sortir leurs affaires et mettre leur blouse.
<u>1 minute</u> : Présentation de l'enseignant	<ul style="list-style-type: none"> Les élèves m'écoutent lors de la présentation. 	<ul style="list-style-type: none"> Je me présente ensuite aux élèves car c'est la première fois que je les vois.
<u>2 minutes</u> : Présentation des objectifs de la séance et du tableau des compétences	<ul style="list-style-type: none"> L'élève écoute l'enseignant. 	<ul style="list-style-type: none"> L'enseignant présente la séance, en expliquant les objectifs et le fonctionnement du tableau de compétences. Celui-ci explique que les compétences sont évaluées de A à D, avec A qui est considéré comme acquis et D comme non acquis. L'enseignant distribue le sujet à chaque élève.
<u>3 minutes</u> : Lecture de l'énoncé, de la situation déclenchante.	<ul style="list-style-type: none"> Un élève lit l'énoncé et les problématiques associées à cette activité expérimentale. 	<ul style="list-style-type: none"> L'enseignant donne la parole à un élève pour qu'il puisse lire l'énoncé. L'enseignant explique la problématique en accentuant sur le fait qu'il est important de

		choisir la bonne méthode pour réaliser une gamme étalon, ce qui sera utile pour les ECE du baccalauréat.
<u>9 minutes</u> : Présentation des documents	<ul style="list-style-type: none"> Les élèves sont « passifs » et écoutent attentivement l'enseignant et peuvent poser des questions si besoin. Les élèves participent à l'oral concernant le document 2. 	<ul style="list-style-type: none"> L'enseignant présente les documents : <ul style="list-style-type: none"> - <u>Document 1 : Loi de Beer-Lambert</u> (1 minute). L'enseignant explique et rappelle brièvement la loi de Beer-Lambert. - <u>Document 2 : Balayage spectral de la solution de permanganate de potassium</u> (3 minutes). L'enseignant demande aux élèves pour quelles raisons $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$. Puis, il demande ensuite quelle couleur est absorbée et donc de quelle couleur sera la solution de permanganate de potassium. L'enseignant précisera également que l'on prend le maximum d'absorbance pour que le spectrophotomètre possède la meilleure sensibilisation, et ainsi avoir A et C qui sont bien corrélés. (3 minutes) - <u>Document 3 : Mesure de l'absorbance d'une solution</u> (5 minutes). L'enseignant présente le document et, ensuite montre aux élèves les étapes à réaliser (les branchements du

		<p>spectrophotomètre à l'ordinateur, le fonctionnement du logiciel LatisPro, comment tenir correctement la cuve de spectrophotomètre). Puis il réalise le blanc face aux élèves.</p>
<u>50 minutes</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en activité des élèves : <ul style="list-style-type: none"> - Manipulation avec l'éprouvette graduée : 30 minutes. Durant le temps restant, l'élève doit ensuite débiter la partie 3 du TP. - Manipulation avec la burette graduée : 40 minutes. Dans les 10 minutes restantes, l'élève débute la partie 3 du TP. - Manipulation avec la pipette jaugée : 50 minutes. 	<ul style="list-style-type: none"> • L'enseignant va voir en priorité les élèves avec la pipette jaugée pour être sûr qu'ils savent correctement manipuler avec et qu'ils aient bien compris les attendus. • L'enseignant va ensuite voir les élèves manipulant avec la burette graduée. Il s'assure que les élèves savent correctement l'utiliser et qu'ils ont bien compris les attentes. • L'enseignant va ensuite voir les élèves manipulant avec l'éprouvette graduée pour s'assurer qu'ils effectuent les bonnes manipulations. • Les élèves avec l'éprouvette graduée sont normalement les premiers à finir leur gamme étalon. Pour la mesure des absorbances, l'enseignant accompagne l'élève pour la première mesure, puis il laisse ensuite les
		<p>élèves en autonomie (principe du « modelage »).</p> <ul style="list-style-type: none"> • Il fait de même avec les autres groupes (d'abord la burette graduée et ensuite la pipette jaugée).
<u>7 minutes</u> : Institutionnalisation de la partie 1	<ul style="list-style-type: none"> • L'élève écoute l'enseignant. • Un échange se fait en classe entière où chaque élève peut prendre la parole, expliquer leurs manipulations à ceux ne les ayant pas faites. • Les élèves participent également concernant le choix de la verrerie pour réaliser une gamme étalon. 	<ul style="list-style-type: none"> • L'enseignant projette au tableau les résultats des élèves et une discussion peut être menée avec eux sur le choix du matériel. Si les résultats des élèves ne sont pas concluants, l'enseignant peut également projeter au tableau ses courbes. • L'enseignant rebondit sur la discussion et les réponses des élèves pour expliquer les raisons pour lesquelles on choisit la pipette jaugée au lieu de la burette graduée ou encore de l'éprouvette graduée. • Un rappel sur les attendus des ECE peut être explicité par l'enseignant.
<u>4 minutes</u> : Institutionnalisation de la partie 2	<ul style="list-style-type: none"> • Même exercice que précédemment. Si les élèves ont bien compris, ceux-ci peuvent expliquer le raisonnement concernant le choix du protocole. 	<ul style="list-style-type: none"> • Même fonctionnement que précédemment mais avec ici le choix du protocole pour réaliser une gamme étalon. L'enseignant laisse les élèves construire leur raisonnement à l'oral.

		<p>L'enseignant peut ajouter des informations ou compléter ce que les élèves disent.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Un lien est fait avec les ECE. • Distribution du bilan de la partie 2.
<u>5 minutes :</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Les élèves construisent le bilan avec l'aide de l'enseignant. 	<ul style="list-style-type: none"> • L'enseignant construit avec les élèves un bilan à l'oral pour réaliser correctement une gamme étalon.
<u>Temps restant :</u>	<ul style="list-style-type: none"> • Mise en activité des élèves en lien avec la partie 3. 	<ul style="list-style-type: none"> • L'enseignant distribue la partie 3 aux élèves ayant manipulé avec les pipettes jaugées. Mise en activité des élèves. • Un bilan lors des 5 dernières minutes de cours pourra être fait.

7.5. Difficultés pouvant être rencontrées par les élèves

Les difficultés potentielles que peuvent rencontrer les élèves sont récapitulées dans le tableau suivant avec des pistes d'aides pour pouvoir accompagner les élèves.

Difficultés	Aides
Les élèves pourraient rencontrer des difficultés concernant l'organisation de la séance, le rôle de chaque groupe.	En amont de la séance, des feuilles avec la lettre de chaque activité (A, B, C, D, E) sont préparées et collées sur les paillasse des élèves. Ensuite à l'oral, l'enseignant accentue bien sur le rôle de chaque groupe en montrant un schéma récapitulatif projeté au tableau.
Les élèves pourraient rencontrer des difficultés pour l'utilisation du matériel, même si normalement cela doit être acquis.	L'enseignant vérifie en se déplaçant dans la salle si les élèves manipulent correctement. Si ce n'est pas le cas, l'enseignant va voir les élèves. Il leur montre les bons gestes, puis il demande aux élèves de le reproduire face à lui et ensuite il laisse les élèves en autonomie (modelage).
Les élèves pourraient rencontrer des difficultés pour l'utilisation du logiciel LatisPro pour la mesure de l'absorbance des solutions étalons.	L'enseignant accompagne chaque groupe pour la prise d'une mesure d'absorbance pour vérifier que cela est bien compris par les élèves.
Les élèves du groupe D pourraient rencontrer des difficultés pour comprendre ce qu'est une dilution de solutions filles de proche en proche.	L'enseignant pourrait demander aux élèves ce qu'ils ont compris. En fonction de leur réponse, l'enseignant pourrait expliquer ce qui est attendu en schématisant la situation ou en montrant avec la verrerie présente sur la paillasse la méthode de dilution attendue.



<p>Les élèves pourraient rencontrer des difficultés sur l'interprétation des courbes obtenues en lien avec le choix du matériel.</p> <p>(Même problème avec le choix du protocole).</p>	<p>Pour guider les élèves, l'enseignant leur demande pour quelles conditions la loi de Beer-Lambert est vérifiée.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) La courbe doit avoir un aspect linéaire, une modélisation linéaire peut être appliquée. Dans ce cas-là, la courbe d'étalonnage obtenue avec l'éprouvette graduée peut donc être exclue. 2) Pour différencier la pipette jaugée et la burette graduée, l'enseignant pourrait guider les élèves sur une discussion en lien avec les incertitudes-types.
---	---

7.6. Compétences

La compétence « Réaliser » est évaluée durant la séance expérimentale par une observation des différents élèves.

Réaliser	A	B	C	D
Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.	<p>L'élève manipule correctement, reste sérieux lors des manipulations.</p> <p>Celui-ci ne se met pas en danger et ne met pas en danger autrui.</p> <p>De plus, l'élève ne bavarde pas avec les autres binômes lors des manipulations.</p>	<p>L'élève manipule mais celui-ci n'est pas suffisamment concentré sur la tâche (bavardages...) ou alors l'élève n'a parfois pas les bons gestes lorsqu'il manipule.</p>	<p>L'élève n'a pas les bons gestes pour manipuler. En revanche, un effort de sa volonté peut être notifié.</p>	<p>Non-respect des règles de sécurité.</p>

La compétence « Valider » est évaluée à partir du compte-rendu des élèves, mais ils peuvent avoir une valorisation sur cette compétence en fonction de leurs échanges avec l'enseignant.

Valider	A	B	C	D
Confronter un modèle à des résultats expérimentaux	<p>L'élève est capable de justifier pourquoi la droite d'étalonnage permet de valider ou non la loi de Beer-Lambert.</p>	<p>L'élève explique que les points sont alignés ou non le long d'une droite passant par l'origine du repère, mais il oublie de</p>	<p>L'élève écrit seulement « oui, la loi de Beer-Lambert est vérifiée » ou « non, la loi de Beer-Lambert n'est pas</p>	<p>Absence de réponse ou hors sujet.</p>

	<p>L'élève énonce clairement la loi de Beer-Lambert : $A = k \times C$.</p> <p>Après avoir appliqué une modélisation linéaire, l'élève mentionne si les points sont alignés le long de cette droite.</p> <p>Si c'est le cas, cela signifie que l'absorbance est proportionnelle à la concentration et donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.</p> <p>Si ce n'est pas le cas, la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée.</p>	<p>mentionner la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration.</p> <p>OU</p> <p>L'élève dit bien que l'absorbance et la concentration sont proportionnelles mais sans expliquer pourquoi.</p>	<p>vérifiée » sans justifier.</p>	
--	--	--	-----------------------------------	--

Une partie de la compétence « Communiquer » est évaluée à partir du compte-rendu des élèves.

Communiquer	A	B	C	D
<p>Présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente.</p>	<p>L'élève est capable de rédiger un raisonnement correct et expliquer comment il a pu déterminer la concentration molaire en ions permanganate de la solution de Dakin® à partir de la modélisation linéaire.</p> <p>Puis à partir de l'étiquette, l'élève explique son raisonnement pour déterminer la concentration massique en ions permanganate de la solution de Dakin® et compare</p>	<p>Des éléments sont manquants dans le raisonnement de l'élève. Par exemple, il ne fait pas apparaître comment il déterminer la concentration molaire en ions permanganate de la solution de Dakin®, ou il oublie de comparer la valeur expérimentale avec celle théorique présente sur le flacon, ou il n'explique pas comment il trouve la concentration massique en ions permanganate de</p>	<p>L'élève répond partiellement à la question. Il détermine seulement la concentration molaire de la solution de permanganate de potassium dans le Dakin® mais il ne va pas plus loin dans son raisonnement.</p>	<p>Absence de réponse ou hors sujet.</p>

	cette valeur avec celle de l'étiquette.	la solution de Dakin®. Autre possibilité ; L'élève explique correctement mais des erreurs sont présentes.		
--	---	--	--	--

Une partie de la compétence « Communiquer » est évaluée lors de la séance par une observation des élèves par l'enseignant.

Communiquer	A	B	C	D
Echanger entre pairs.	L'élève communique très bien avec les deux autres élèves de son groupe. Il écoute leurs réponses et donne également son avis. Il explique si les autres élèves n'ont pas compris.	L'élève communique avec les autres élèves de son groupe seulement s'il a besoin d'aide. Puis les élèves travaillent chacun de leur côté en s'échangeant seulement les réponses. OU Seulement deux élèves communiquent et le troisième élève ne participe à la communication.	Absence de communication entre les élèves. Ceux-ci se montrent seulement leurs copies pour qu'ils recopient.	Absence d'échange et de communication.

8. Analyse a posteriori de la séance pédagogique



8.1. Déroulement réel de la séance

Cette séance pédagogique a été réalisée le vendredi 24 novembre 2023 de 8h05 à 9h55. Pour cette séance de travaux pratiques, nous étions deux enseignants dans la classe : mon tuteur de stage, M. Lascaux, et moi-même. Les élèves étaient au nombre de 19, ce jour-là, ce qui fait qu'il n'y avait qu'un seul trinôme d'élèves par rapport à ce qui avait été prévu. Ce trinôme était un groupe D (gamme étalon à partir de dilutions de solutions filles de proche en proche).

M. Lascaux a fait l'appel et m'a présenté. Puis j'ai directement présenté la séance et les attendus. La présentation s'est déroulée comme prévu, ce qui fait qu'à 8h30 tous les groupes de TP avaient le sujet distribué et ont pu commencer à l'étudier. Selon le temps que j'avais établi, tous les groupes auraient dû finir la partie 1 ou 2 en fonction de leur sujet vers 9h20.

Cependant, certains groupes ont rencontré des difficultés sur la première partie, lorsque je demande de justifier le choix de la verrerie pour réaliser une dilution (question 1a)). Malgré le rappel de formule, certains élèves n'arrivaient pas à isoler le volume de la solution mère à prélever. En effet, les élèves ont l'habitude de travailler avec le facteur de dilution, donc la formule $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$ a déstabilisé certains élèves. Pour les aider, je leur ai demandé quelle grandeur nous intéressait et comment on pouvait l'isoler. Par ailleurs, certains groupes ont également perdu du temps sur la rédaction du protocole. De ce fait, ils n'ont commencé les manipulations que vers 8h50-9h malgré les aides apportées.

Les groupes manipulant avec l'éprouvette graduée ont parfois mis plus de temps que ceux devant réaliser une gamme étalon avec les pipettes jaugées. De ce fait, la plupart des groupes ont fini de réaliser leur gamme étalon vers 9h15.

Après avoir réalisé leur gamme étalon, les élèves devaient ensuite mesurer l'absorbance de chaque solution étalon. Nonobstant, certains colorimètres ne fonctionnaient pas correctement. La valeur de l'absorbance avait du mal à se stabiliser donnant parfois des valeurs absurdes et incohérentes. De ce fait, la plupart des groupes n'ont réussi qu'à finir toutes leurs manipulations qu'à 9h40. Aucun groupe n'a pu rentrer leurs valeurs dans l'ordinateur de l'enseignant.

Etant donné que la séance prenait fin. J'ai donc repris la main (9h40), pour conclure sur les objectifs de la séance. Lors de la reprise de main, je leur ai montré mes résultats expérimentaux, qui doivent normalement être proches de ceux obtenus par les élèves. Pour le premier graphique, celui représentant les courbes obtenues avec la pipette jaugée, la burette graduée et l'éprouvette graduée, je leur ai demandé les critères pour que la loi de Beer-Lambert soit bien vérifiée. Certains élèves m'ont donc répondu que la loi de Beer-Lambert est vérifiée lorsque nous obtenons une droite passant par l'origine du repère. De ce fait, ils en ont conclu que nous pouvions rejeter la courbe obtenue avec l'éprouvette graduée. Pour déterminer la verrerie à privilégier entre la burette graduée et la pipette jaugée, je leur ai expliqué les incertitudes-types. Pour ce passage, je ne leur ai pas spécialement laissé la parole. J'ai préféré correctement leur expliquer en montrant où pouvait-on lire les tolérances sur la verrerie, mais aussi en leur montrant que l'on pouvait commettre plus d'erreurs avec la burette graduée étant donné qu'il y a deux lectures de volume par rapport à la pipette jaugée à un trait.

Je leur ai ensuite montré le graphique obtenu avec les dérivées dues au choix du protocole. Je les ai laissé prendre la parole car les justifications étaient similaires à celles dites précédemment. De manière unanime, ils sont tous arrivés à répondre que la courbe respectant la loi de Beer-Lambert est celle obtenue avec la gamme étalon réalisée à partir de dilutions de la solution mère. Par ailleurs, un élève a ajouté que la gamme étalon obtenue avec les dilutions des solutions filles de proche en proche est à exclure car une erreur présente initialement dans une solution fille se propageait alors au sein des autres solutions filles. Donc, une remarque très pertinente.

Je leur ai ensuite distribué les bilans, ainsi que la partie 3.

Avec M. Lascaux, nous avons demandé aux élèves de me rendre le travail la semaine d'après pour qu'ils aient le temps de tout rédiger correctement.

8.2. Analyse des rendus des élèves (Annexe 4)

8.2.1. Analyse des manipulations des élèves

La plupart des groupes manipulant avec la pipette jaugée ont rencontré des difficultés de manipulations. En effet, certains ne savaient plus comment utiliser la poire à pipeter, d'autres ne tenaient pas correctement la pipette jaugée dans le bécher pour prélever le volume voulu ou encore certains ont directement prélevé le volume dans la fiole jaugée alors qu'il faut verser avant le contenu de la fiole dans un bécher pour pouvoir prélever avec une pipette jaugée.

Ce TP m'a donc permis de rappeler les gestes attendus aux élèves. De plus, cela a également permis aux élèves de revoir les manipulations et ainsi d'avoir une progression spiralaire.

8.2.2. Analyse des comptes rendus

Bien que le bilan de la séance ait été fait avec mes résultats expérimentaux, j'ai récupéré les résultats expérimentaux de quelques élèves pour pouvoir les comparer et vérifier si ceux-ci sont exploitables ou non.

8.2.2.1. Préparation des solutions

Pour la question a), tous les élèves ont réussi à rédiger un protocole de manière convenable. Nous pouvons considérer que cela est acquis pour eux.

8.2.2.2. Tracé utilisation et utilisation d'une courbe d'étalonnage

La plupart des élèves ont réussi à justifier si la loi de Beer-Lambert était vérifiée ou non en fonction de la courbe d'étalonnage obtenue. En effet, ils m'ont bien mentionné l'alignement des points avec la droite obtenue par la modélisation linéaire. En fonction de l'alignement, ils m'ont correctement expliqué que l'absorbance et la concentration étaient proportionnelles donc que la loi de Beer-Lambert était vérifiée. Ensuite, lorsque je demandais de déterminer la concentration molaire en ions permanganate de la solution de Dakin® à partir de la courbe obtenue, peu d'élèves ont fait une projection sur la courbe d'étalonnage. La plupart ont déterminé cette concentration en calculant le coefficient directeur k pour ensuite déterminer la concentration par la relation suivante : $A = k \times C$. La plupart ont également utilisé cette méthode dans la partie 3.

8.2.2.3. Partie 3

Pour la partie 3, comme dit précédemment, beaucoup d'élèves n'ont pas forcément utilisé la droite d'étalonnage mais ont utilisé les données dans le tableau pour déterminer le coefficient directeur, permettant de déterminer la concentration de la solution de Dakin®. Cette méthode n'étant pas précise car l'élève ne détermine k que pour un couple de valeurs.

Pour déterminer la concentration molaire de la solution de Dakin théorique, tous ont très bien effectué les calculs.

Pour comparer les valeurs, les élèves les ont implicitement comparés avec les ordres de grandeur.

8.2.3. Analyse des courbes

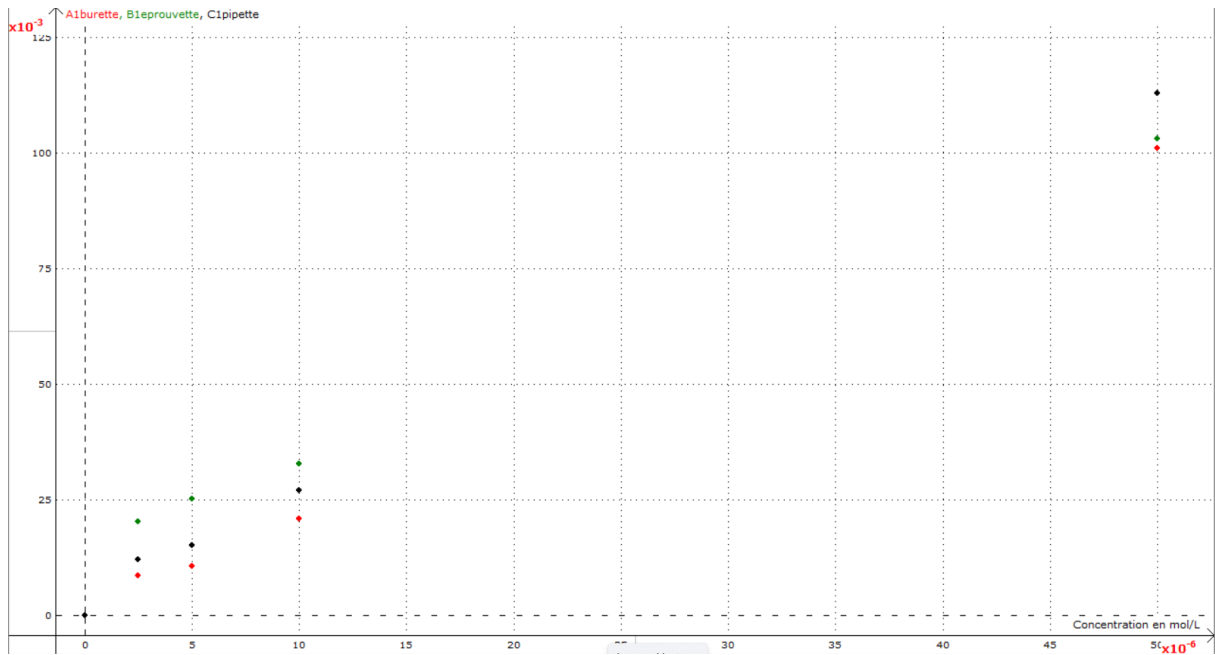
Pour analyser les courbes, j'ai sélectionné les résultats de certains groupes.

8.2.3.1. Dérives dues au choix de la verrerie

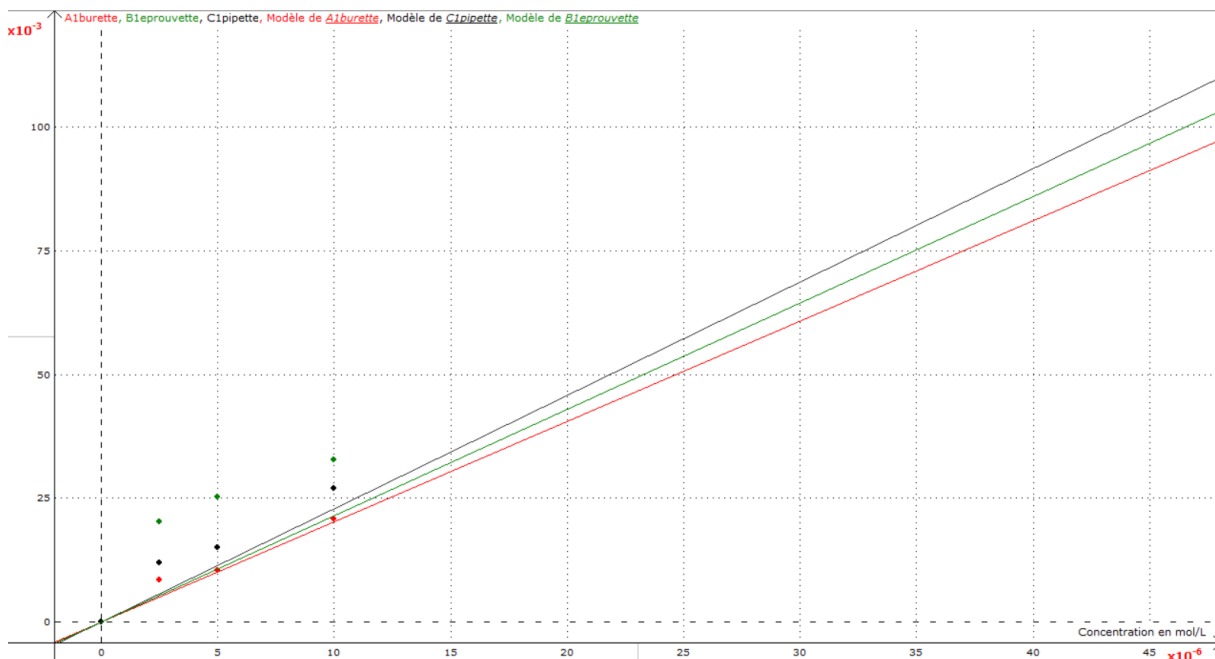
Tableau de valeurs :

Concentration de la solution fille (mol/L)	Absorbance (gamme étalon réalisée avec la burette graduée)	Absorbance (gamme étalon réalisée avec l' éprouvette graduée)	Absorbance (gamme étalon réalisée avec la pipette jaugée)
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,101	0,103	0,113
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,021	0,037	0,027
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,011	0,025	0,015
$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,008	0,022	0,012

Les mesures d'absorbances sont cohérentes avec celles que j'avais mesurées de mon côté. Nous obtenons la représentation graphique suivante :



Si les modélisations linéaires sont appliquées, nous obtenons le graphique suivant :



Seuls les points obtenus avec la burette graduée sont alignés avec la modélisation linéaire. Donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Cela est donc cohérent avec le bilan, et les expériences faites de mon côté. En revanche, les points obtenus avec la pipette jaugée sont éloignés de la modélisation linéaire. Ce qui fait que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. Or, cela ne devrait pas être le cas. Cela peut provenir d'une erreur de la part du manipulateur, ou alors de la fiabilité des colorimètres utilisés. Enfin, les points obtenus avec l'éprouvette gradués sont très éloignés de la modélisation linéaire. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. Mais cela reste cohérent avec ce qui avait été dit précédemment.

Avec cette représentation graphique, seuls les résultats obtenus avec l'éprouvette graduée et la burette graduée sont exploitables. En revanche, pour les résultats obtenus avec la pipette jaugée une discussion aurait pu, malgré tout, être menée avec les élèves pour vérifier si les

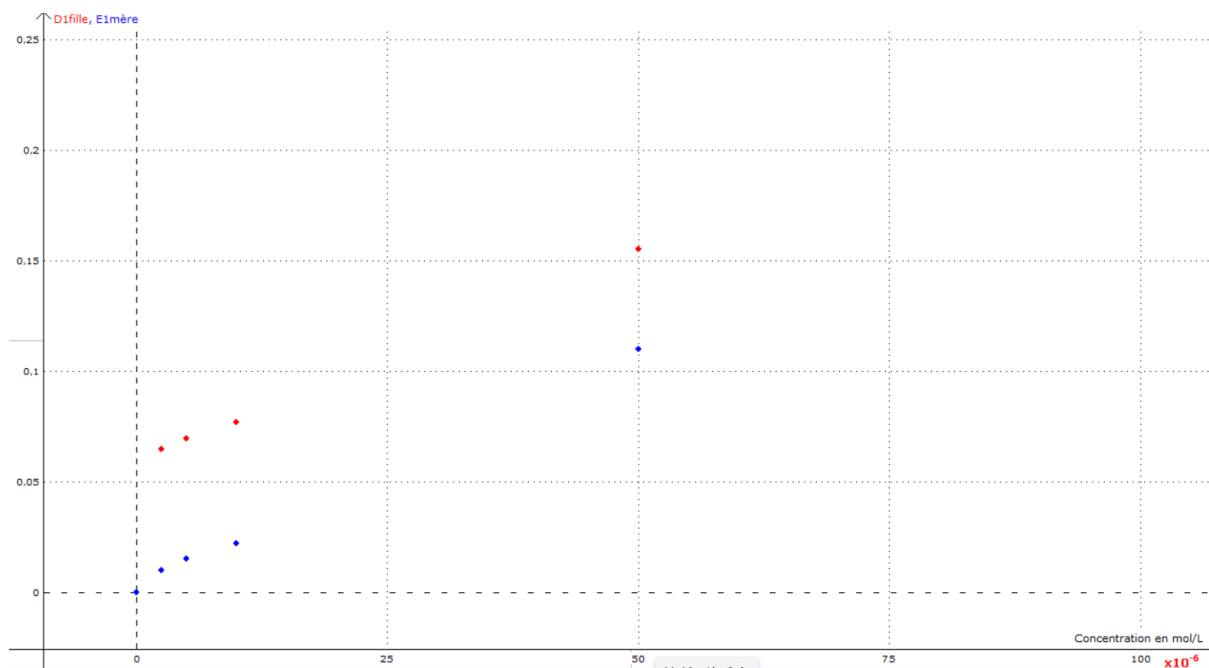
gestes des manipulations ont bien été respectés, ou si cela pouvait provenir du colorimètre utilisé.

8.2.3.2. Dérives dues au choix du protocole

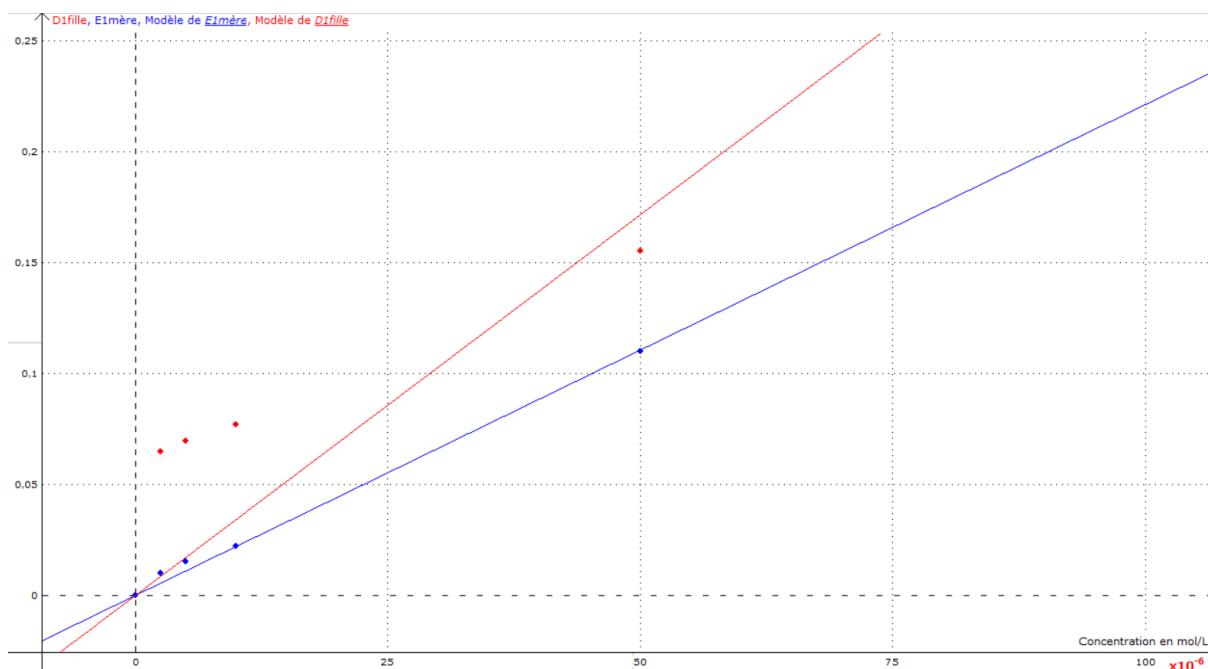
Tableau de valeurs :

Concentration de la solution fille (mol/L)	Absorbance (gamme étalon obtenue avec par dilution de solutions filles de proche en proche avec une pipette jaugée) (D1)	Absorbance (gamme étalon obtenue par dilution de la solution mère avec une pipette jaugée) (E1)
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,155	0,1
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,077	0,022
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,070	0,015
$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,065	0,010

A partir ce tableau, nous obtenons le graphique suivant :



A première vue, les points obtenus à partir des dilutions de solutions filles de proche en proche ne semblent pas suivre un modèle linéaire. Pour vérifier, cela, nous appliquons une modélisation linéaire :



Nous pouvons voir que les points obtenus par dilution de solutions filles de proche en proche sont fortement éloignés de la modélisation linéaire. Nous pouvons en conclure que la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée et que cette méthode de dilution ne peut pas être retenue.

A l'inverse, les points obtenus avec la gamme étalon faite à partir de dilutions de la solution mère sont alignés le long de la modélisation linéaire. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

Ces résultats sont donc cohérents avec le bilan distribué aux élèves, et ces résultats auraient pu être exploitables pour en tirer la conclusion qu'une gamme étalon est toujours réalisée par des dilutions de la solution mère.

8.3. Remédiation

8.3.1. Gestion du temps et organisation de l'activité

La gestion du temps est un point à améliorer. Pour que la séance soit réalisable en deux heures, deux modifications peuvent être possibles :

- Ne pas demander le protocole de dilution, mais seulement demander aux élèves de déterminer le volume de la solution mère à prélever.
- Rappeler l'heure aux élèves. Dire aux élèves qu'à tel moment ils doivent avoir fini telle étape. Cela permet aux élèves de se repérer dans le temps, mais aussi de leur apprendre à gérer leur temps, ce qui leur sera utile pour les ECE.

Etant donné que tous les groupes ont mis le même temps pour réaliser les expériences, la partie 3 pourrait être proposée comme un exercice à faire en classe. En effet, l'activité expérimentale pourrait se finir sur le bilan par une discussion avec les élèves.

Concernant la partie 3, si celle-ci était faite lors d'une autre séance, l'enseignant pourrait demander aux élèves quel protocole et quelle verrerie ont été utilisés pour tracer la droite d'étalonnage ce qui permettrait de vérifier si les élèves ont bien retenu le bilan et les justifications.

En outre, le fait de faire la partie 3 en classe permettrait également à l'enseignant de vérifier le travail des élèves, de les guider et de les conseiller. Par exemple, l'enseignant pourrait conseiller de faire une projection sur la courbe pour déterminer la concentration en ions permanganate dans la solution de Dakin®.

8.3.2. Activité

Concernant l'activité proposée, beaucoup de groupes ont rencontré des difficultés avec le tableau suivant :

Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration visée (mol/L)	5,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶
V _{fiolle jaugée} (mL)		50	50	100	200
V _{burette} OU V _{éprouvette} OU V _{pipette} (mL)			1	1	1

En effet, ils ne comprenaient pas le fonctionnement, et certains pensaient qu'il fallait préparer la solution S₀ étant donné que les cases étaient vides. Si l'activité était de nouveau proposée, le tableau serait présenté sous la forme suivante pour éviter d'induire en erreur les élèves :

Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration visée (mol/L)	5,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶
V _{fiolle jaugée} (mL)		50	50	100	200
V _{burette} OU V _{éprouvette} OU V _{pipette} (mL)			1	1	1

8.4. Bénéfices de l'activité expérimentale sur le long terme

8.4.1. Evaluation en lien avec la loi de Beer-Lambert

Trois semaines après l'activité expérimentale, M. Lascaux a proposé une évaluation, en lien avec la loi de Beer-Lambert, à sa classe de Première spécialité physique-chimie. Les élèves ont plutôt bien réussi l'évaluation, en particulier l'exploitation graphique, à partir de laquelle ils devaient déterminer une concentration molaire en connaissant l'absorbance (même type d'exercice que celui proposé dans la partie 3 de l'activité expérimentale). Nous pouvons donc penser que l'activité pédagogique que j'ai pu proposer aux élèves leur a été bénéfique. En revanche, les élèves ont rencontré plus de difficultés dans la proposition d'un protocole de dilution, notion qui est censée être acquise depuis la classe de Seconde. Il est donc important de retravailler sur celle-ci.

8.4.2. Questionnaire (Annexe 5)

Pour savoir si l'activité a eu un impact positif ou non sur les apprentissages des élèves, j'ai proposé un questionnaire trois mois après avoir fait l'activité expérimentale. Ce questionnaire est proposé à la classe ayant fait l'activité et à une classe ne l'ayant pas fait ce qui permettra de déterminer l'utilité ou non celle-ci.

Classes	Elèves ayant fait l'activité expérimentale (20 élèves ont répondu au questionnaire)	Elèves n'ayant pas fait l'activité expérimentale (20 élèves ont répondu au questionnaire)
Question 1	<p>7 élèves sur 20 ont classé correctement les verreries de la plus fiable à la moins fiable.</p> <p>Cependant seulement deux élèves ont réussi à justifier en mentionnant soit l'incertitude de la pipette jaugée, ou alors en expliquant que les graduations sont moins précises que le trait de jauge.</p> <p>Concernant les autres élèves, nombreux d'entre eux ont classé l'éprouvette graduée et la burette graduée comme étant plus fiable que la pipette jaugée. Certains élèves le justifiaient par la présence de graduations.</p> <p>Cela peut donc être vu comme une conception initiale. Effectivement, de nombreux élèves pensent que si une verrerie est graduée, le volume prélevé sera donc plus précis qu'avec une verrerie jaugée.</p>	<p>2 élèves sur 20 ont classé correctement les verreries de la plus fiable à la moins fiable. En revanche, aucun n'a expliqué ce classement.</p> <p>Concernant les autres réponses, comme décrit dans l'autre colonne, un certain nombre d'élèves pense que la verrerie graduée est plus précise que la verrerie jaugée du fait des graduations.</p> <p>Par ailleurs, d'autres élèves ont parlé qu'une verrerie était d'autant plus précise si le col était fin.</p>
<p>BILAN Question 1 : Nous pouvons voir que les élèves ayant fait l'activité expérimentale ont mieux réussi à classer correctement la verrerie. Par ailleurs, les justifications sur les incertitudes venaient également des élèves ayant fait l'activité.</p>		
Question 2	<p>6 élèves sur 20 ont répondu correctement à la question en donnant la loi de Beer-Lambert et en expliquant la représentation graphique.</p> <p>9 élèves sur 20 n'ont donné seulement que la</p>	<p>6 élèves sur 20 ont répondu correctement à la question en donnant la loi de Beer-Lambert et en expliquant sa représentation graphique.</p> <p>10 élèves sur 20 n'ont donné seulement que la loi de Beer-</p>

	représentation graphique de la loi de Beer-Lambert sans mentionner la relation qui lie la concentration et l'absorbance. Les 5 autres élèves restants n'ont pas répondu à la question.	Lambert, mais n'ont pas mentionné la représentation graphique. Les 4 autres élèves restants n'ont pas répondu à la question.
--	---	---

Bilan Question 2 : Nous pouvons voir que la classe ayant réalisé l'activité expérimentale a plus retenu la représentation graphique de la loi de Beer-Lambert que son expression par rapport aux élèves n'ayant pas fait l'activité. Cette différence peut s'expliquer par la notion sur laquelle leur enseignant a le plus insisté. Par ailleurs, dans l'activité expérimentale proposée à la classe M.Lascaux, j'insistais beaucoup sur la justification de la validité de la loi de Beer-Lambert en fonction de la représentation graphique. Donc les élèves ont certainement plus retenu cet aspect-là.

Question 3 :	14 élèves ont répondu que la pipette jaugée était la verrerie la plus appropriée pour réaliser une gamme d'étalonnage. Les élèves ont donc réussi à s'appuyer sur la représentation graphique pour répondre correctement à la question. En effet, la majorité a réussi à justifier en mentionnant la droite qui passe par l'origine ou que les points sont éloignés (8 élèves). Certains ont même dit que la gamme d'étalonnage pouvait être réalisée avec la burette graduée, car la loi de Beer-Lambert est également vérifiée pour cette verrerie.	4 élèves n'ont seulement mentionné que la burette graduée pour réaliser une gamme d'étalonnage. En revanche, ils n'ont pas justifié l'allure de la droite d'étalonnage. 10 élèves ont répondu que la pipette jaugée (et certains ont même ajouté la burette graduée) est la verrerie la plus précise. En revanche, seulement deux élèves ont réussi à justifier en parlant de l'allure des courbes d'étalonnage.
--------------	---	---

BILAN Question 3 : A partir de cette question 3, nous pouvons nous rendre compte que même sans avoir fait l'activité expérimentale, les élèves sont capables, à partir des courbes d'étalonnage, de déterminer quelle verrerie est la plus appropriée pour réaliser une gamme d'étalonnage et donc quelle verrerie est la plus précise. Cette question permet de montrer l'intérêt de l'activité proposée aux élèves, car, à partir des représentations graphiques (donc en prouvant expérimentalement), les élèves peuvent comprendre pourquoi on choisit tel type de verrerie. En revanche, nous pouvons remarquer les élèves ayant fait l'activité expérimentale sont plus aptes à justifier en ayant recours à la loi de Beer-Lambert. Cela peut s'expliquer du fait qu'ils ont déjà rencontré cet exercice auparavant.

Question 4 :	13 élèves sur 20 ont dit que la bonne méthode pour la réalisation d'une gamme étalon est toujours les dilutions à partir de la solution mère. En revanche, 4 élèves ont réussi à justifier que les dilutions des solutions filles de proche en proche créent une accumulation des erreurs.	13 élèves ont répondu correctement à cette question, en écrivant qu'une dilution se fait toujours à partir de la solution mère. En revanche, seulement 3 élèves ont essayé de justifier.
--------------	--	--

BILAN Question 4 : Nous pouvons nous apercevoir que la plupart des élèves savent qu'une dilution se fait toujours à partir de la solution mère, car ils l'ont toujours appris, mais peu sont capables de le justifier. Nous pouvons comprendre qu'il est donc essentiel d'expliquer aux élèves la « vérité » en la démontrant. Ainsi, si j'avais fourni les droites d'étalonnage d'une gamme étalon faite par dilutions de solutions filles de proche en proche et d'une gamme étalon à partir de dilutions de la solution mère, je pense que les élèves auraient plus compris pourquoi la dilution mère est à privilégier en appliquant la loi de Beer-Lambert sur les droites d'étalonnage obtenues.

Par ailleurs, la question aurait dû être certainement reformulée pour qu'elle soit plus explicite pour les élèves. Si on veut vraiment vérifier que les élèves comprennent pourquoi une dilution est toujours faite à partir de la solution mère, une reformulation possible pourrait être : « Vous avez toujours appris qu'une gamme étalon s'obtenait toujours par dilutions de la solution mère et non à partir de dilutions de solutions filles de proche en proche. Expliquer pourquoi une gamme étalon est toujours réalisée à partir de dilutions de la solution mère. »

Par ce questionnaire, nous pouvons voir que l'activité expérimentale proposée dans ce rapport a donc un véritable intérêt pour que les élèves comprennent et soient convaincus de ce qui leur est enseigné. En effet, par cette activité expérimentale, nous avons pu voir qu'ils restaient malgré tout, quelques souvenirs aux élèves l'ayant réalisée. Il est donc essentiel de réactiver ces connaissances à différents moments de l'année pour être sûr que les élèves les retiennent dans divers contextes. Par ailleurs, le fait de comprendre les manipulations, cela permet à l'élève d'acquérir de l'autonomie.

8.5. Conclusion de l'activité

L'activité proposée est conséquente. Elle nécessite une bonne organisation, surtout s'il n'y a qu'un seul enseignant présent dans la salle de classe. L'objectif principal de ces expériences est que l'élève comprenne, à la fin de la séance, les raisons pour lesquelles on choisit tel protocole et telle verrerie. Par cette activité et ces manipulations, nous souhaitons que les élèves deviennent acteurs de leur apprentissage et qu'ils soient convaincus des choix qu'ils effectuent, le but étant qu'ils fassent évoluer leur pensée, ce qui est en lien avec les attentes du BOEN. Cet objectif semble donc avoir été atteint au vu de la discussion avec les élèves, de leur participation et du questionnaire. Cela a permis de développer un début d'autonomie chez l'élève, ce qui lui sera utile pour les futures manipulations en chimie, ainsi que pour les ECE du baccalauréat.

Par ailleurs, il aurait été intéressant de montrer les courbes obtenues en représentant les incertitudes liées à la concentration de chaque solution fille (comme cité dans les parties 6.2.4.4. et 6.3.3.1.). Cela aurait pu être très visuel pour les élèves, et de nouveau, une discussion aurait pu être menée.

Conclusion

La problématique qui sous-tend ce travail de recherche est développée en lien avec le thème des dosages étudiés au lycée et propose de développer l'autonomie de l'élève dans la compréhension du fait expérimental permettant de consolider l'apprentissage des principes de la physique-chimie. Au cours de ces deux années de travail de recherche, nous avons pu proposer des activités de nature documentaire et/ou expérimentale, qui visent à développer l'autonomie des élèves.

La première étape de ce travail de recherche a consisté en l'étude des BOEN, permettant de mieux cerner les attentes, et ainsi produire des activités répondant à celles-ci.

L'étude de manuels scolaires a permis d'analyser comment les notions en lien avec les méthodes de dosage étaient abordées par les éditeurs et ainsi de sélectionner les informations jugées utiles pour travailler la méthodologie et le protocole de recherche envisagés.

Enfin, nous nous sommes intéressés aux incertitudes inhérentes aux manipulations de chimie, et en particulier dans les méthodologies de dosage.

Un état de l'art sur la question des dosages a été également présenté. Dans celui-ci, nous nous sommes intéressés aux aspects historiques liés à l'évolution technologique de la burette graduée, instrument fondamental dans le développement de la chimie analytique et des dosages par titrage. Suite à cette étude bibliographique, nous avons pu proposer deux axes d'actions :

- Un axe historique avec la proposition d'une activité documentaire pouvant être réalisée en classe de Seconde et ayant pour objectif de retracer la chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée en lien avec les exigences sociétales, politiques et scientifiques des siècles passés. Cette activité qui permet d'ancrer la réflexion de l'élève en plein cœur de l'histoire des sciences, dans un contexte réaliste et évolutif conformément aux attentes du BOEN.
- Un axe pédagogique et expérimental. L'activité expérimentale proposée a spécifiquement été conçue avec pour objectif de favoriser l'autonomie de l'élève lors des manipulations de chimie, et en particulier lors de la réalisation d'une gamme d'étalonnage. A partir de la loi de Beer-Lambert et des mesures spectrophotométriques, les élèves sont invités à questionner les éléments qui président au choix d'un protocole plutôt qu'un autre et d'une verrerie adaptée à la réalisation d'une gamme étalon. Ce travail expérimental et réflexif permet aux élèves de faire évoluer leur schéma de pensée, de comprendre qu'un geste expérimental est un objet complexe, fruit d'une réflexion élaborée en lien avec l'exigence scientifique d'une part et l'innovation technologique qui permet de faire sauter les verrous d'autre part. Cette démarche montre qu'elle permet un meilleur ancrage de l'apprentissage sur le long terme.

La séance expérimentale est présentée telle qu'elle a été vécue par les élèves, suivie par une analyse a posteriori permettant d'apporter des éléments de conclusion sur l'efficacité de cette proposition pédagogique. Les améliorations citées et développées dans la dernière partie de ce rapport permettraient en plus de transformer ces activités expérimentales en un excellent entraînement en vue des ECE. Un élève qui comprend parfaitement le bien-fondé des gestes expérimentaux et des manipulations qu'il effectue dans le cadre des protocoles que l'art de la chimie a développé, rationalisé et transformé en savoir-faire, voit se développer son esprit

critique et une plus grande capacité à l'autonomie et lui garantissant ainsi un meilleur apprentissage.

Références bibliographiques

1. Programme de physique-chimie de seconde générale et technologique [Internet]. [cité 29 avr 2023]. Disponible sur: <https://eduscol.education.fr/document/22663/download>
2. Programme de physique-chimie de première générale [Internet]. [cité 29 avr 2023]. Disponible sur: <https://eduscol.education.fr/document/22666/download>
3. Programme de physique-chimie de terminale [Internet]. [cité 29 avr 2023]. Disponible sur: <https://eduscol.education.fr/document/22669/download>
4. Programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de première STL-SPCL [Internet]. [cité 29 avr 2023]. Disponible sur: <https://eduscol.education.fr/document/23095/download>
5. Programme de sciences physiques et chimiques en laboratoire de terminale STL-SPCL [Internet]. [cité 29 avr 2023]. Disponible sur: <https://eduscol.education.fr/document/23104/download>
6. Physique-Chimie 2de. Programme 2019. hachette EDUCATION; (Collection Bellier. Calafelle. Lescure).
7. Physique-Chimie 1re SPECIALITE. Hatier.
8. Physique-Chimie. 1re Enseignement de spécialité. Nouveau Programme. Belin.
9. Titration colorimétrique - L'essentiel - Manuel numérique max Belin [Internet]. [cité 4 mai 2023]. Disponible sur: https://manuelnumeriquemax.belin.education/physique_chimie-premiere/topics/phychi1-ch04-072-a_titration-colorimetric-l-essentiel
10. Porteu-de-Buchère F. Epreuves orales de chimie. CAPES/Agrégation Physique/Chimie. 4ème édition. DUNOD.
11. Chimactiv - Ressources pédagogiques numériques interactives dans l'analyse chimique de milieux complexes [Internet]. [cité 1 mars 2024]. Disponible sur: <https://chimactiv.agroparistech.fr/fr/bases/materiel/introduction>
12. Viel C. L'évolution du laboratoire et des instruments de chimie vue au travers des ouvrages à planches, du XVIIe à la fin de la première moitié du XIXe siècle - Persée [Internet]. [cité 11 déc 2022]. Disponible sur: https://www.persee.fr/doc/pharm_0035-2349_2009_num_96_363_22074
13. Serres M. Elements d'Histoire des Sciences.
14. Bonnemain H. L'auteur de la loi de conservation de la masse ? : Dominique Couchot-Appourchaux, Jean Rey, Michel Lomonossov, Antoine-Laurent de Lavoisier : loi de conservation de la masse. Revue d'Histoire de la Pharmacie. 1988;76(279):433-5.
15. L'analyse volumétrique de 1790 à 1860. Caractéristiques et importance industrielle. Evolution des instruments. - Persée [Internet]. [cité 16 nov 2022]. Disponible sur: https://www.persee.fr/doc/rhs_0151-4105_1971_num_24_1_3172
16. November 2018 AS. Chemistry World. [cité 20 nov 2022]. Descroizilles' Berthollimètre. Disponible sur: <https://www.chemistryworld.com/opinion/descroizilles-berthollimetre/3009665.article>

Annexes

Annexe 1. Activité élève.....	75
Annexe 2. Corrigé de l'activité élève	83
Annexe 3. Diaporama utilisé lors de la séance expérimentale	86
Annexe 4. Comptes rendus des élèves.....	91
Annexe 5. Questionnaire	99

Annexe 1. Activité élève

Chapitre : TP n° : L'eau de Dakin

Objectifs :

- Manipuler en sécurité lors des manipulations de chimie.
- Connaître et exploiter la loi de Beer-Lambert.
- Comprendre le choix du protocole et le choix de la verrerie.

Compétences :

Compétences	Réaliser	Valider	Communiquer	
Sous-compétences	Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.	Présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente	Echanger entre pairs.
Parties concernées	Manipulations	Partie 1 – 2 – e Partie 2 - 2 – e Echanges avec l'enseignant et la classe	Partie 3	
Niveau de la maîtrise				

Un pharmacien souhaite vérifier que la concentration de permanganate de potassium présente dans la solution de Dakin® est en accord avec celle affichée sur le flacon. Pour vérifier cela, le pharmacien doit tracer une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ pour pouvoir déterminer cette concentration.

En tant que chimiste, vous devez conseiller au pharmacien quelle verrerie et quel protocole choisir pour tracer une courbe d'étalonnage respectant au mieux la loi de Beer-Lambert.

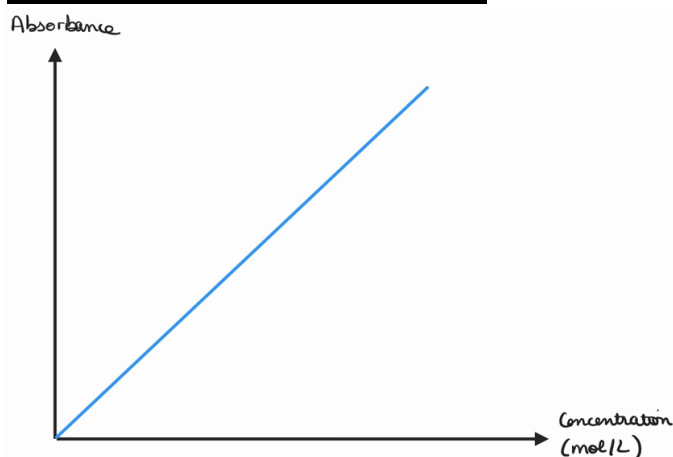
On supposera que les dérives dues au choix du protocole ou de la verrerie ne peuvent provenir que de la concentration des solutions filles : on considère que la mesure d'absorbance est fiable et son incertitude-type est supposée nulle.



Problématiques :

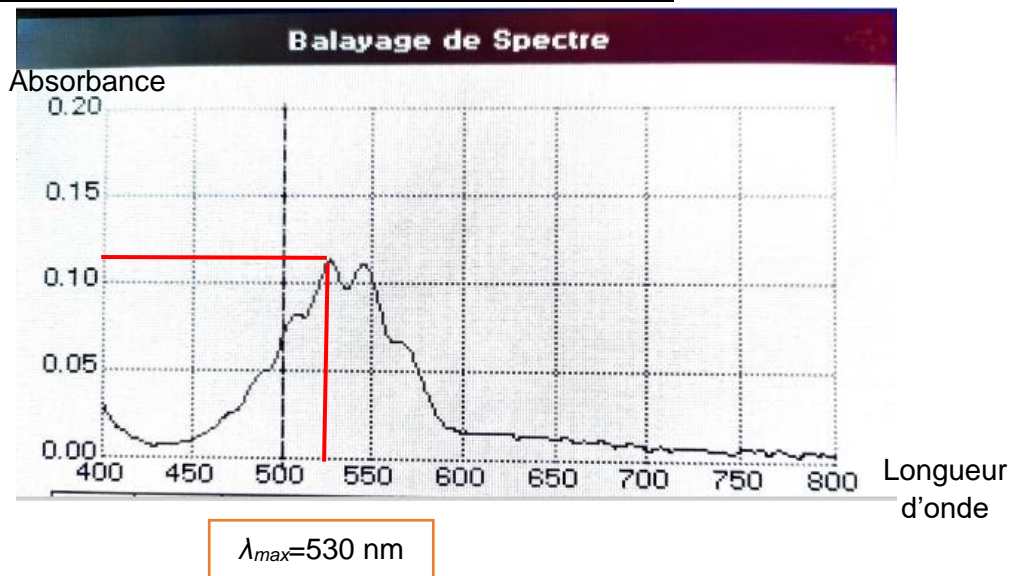
- 1) Comment valider un protocole et un choix de matériel permettant d'obtenir une gamme étalon vérifiant la loi de Beer-Lambert ?
- 2) Est-ce que la concentration de permanganate de potassium dans la solution de Dakin® est en accord avec celle affichée sur le flacon ?

Document 1 : Loi de Beer-Lambert

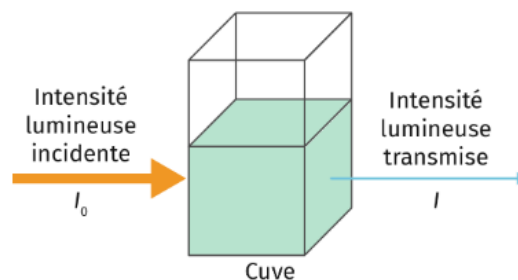


La loi de Beer-Lambert : $A = k \times c$ est une fonction linéaire, avec k qui représente le coefficient de proportionnalité (coefficient directeur) en $L \cdot mol^{-1}$. L'absorbance et la concentration sont proportionnels.

Document 2 : Spectre d'absorption de la solution de Dakin



Document 3 : Mesure d'absorbance



Le spectrophotomètre mesure l'absorbance de la solution contenue dans la cuve. Cette absorbance est reliée à la concentration de la solution contenue dans la cuve, d'après la loi de Beer-Lambert : $A = k \times C$.

Protocole :

- Remplir la cuve du solvant (eau distillée).
- Régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde voulue.
- Mettre la cuve dans le spectrophotomètre. Et effectuer le blanc. Le blanc permet de ne pas prendre en compte pour les prochaines mesures le solvant et l'épaisseur de la cuve et ainsi ne mesurer que l'absorbance de la solution qui nous intéresse.
- Mesurer l'absorbance de la solution la plus diluée à la moins diluée :
 - 1) Vider la cuve, puis la remplir de la solution à tester. Vider de nouveau la cuve dans le bécher poubelle. La cuve a été mise en condition.
 - 2) Remplir de nouveau la cuve avec la solution à tester. Vérifier qu'aucune bulle d'air ne soit présente sur la paroi de la cuve.
 - 3) Mettre la cuve dans le spectrophotomètre et mesurer l'absorbance.
 - 4) Répéter les mêmes étapes pour toutes les solutions de concentrations différentes.

Partie 1 : Choix de la verrerie

1) Préparation des solutions

Les groupes A possèdent une burette graduée pour réaliser la gamme étalon.

Les groupes B possèdent une éprouvette graduée pour réaliser la gamme étalon.

Les groupes C possèdent une pipette jaugée pour réaliser la gamme étalon.

On dispose d'une solution S_0 de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A partir de cette solution dite « mère », vous devez préparer la gamme étalon suivante :

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$V_{\text{fiolle jaugée}}$ (mL)		50	50	100	200
V_{burette} OU $V_{\text{épruvette}}$ OU V_{pipette} (mL)			1	1	1

- a) Proposer un protocole afin de préparer la solution S_1 à partir de la solution mère en justifiant le choix du volume de la verrerie (burette graduée (groupes A), ou éprouvette graduée (groupes B) ou pipette jaugée (groupes C)).

Rappel : $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{filles}} \times V_{\text{filles}}$

- b) Préparer les solutions filles S_1 , S_2 , S_3 et S_4 à partir de la solution mère. La solution S_0 étant déjà prête.

2) Tracé et utilisation d'une courbe d'étalonnage

On souhaite tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$. Pour cela, l'absorbance de chaque solution étalon préparée doit être mesurée. Sachant qu'un maximum d'absorption est visible pour $\lambda_{\text{max}}=530$ nm. Le spectrophotomètre doit donc être réglé à cette longueur d'onde car c'est à cet endroit où l'absorbance de la solution de Dakin est maximale.

- c) Après avoir réglé le spectrophotomètre à la longueur d'onde choisie, mesurer l'absorbance de chaque solution étalon préparée. Rassembler les résultats dans un tableau. **Attention** : toujours utiliser la même cuve pour toutes les mesures.

Appeler le professeur pour mesurer la première absorbance.

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	Dakin®
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$?
Absorbance						

- e) Tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.
- f) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier.
- g) Déterminer la concentration de la solution de Dakin® à partir de la courbe obtenue.
- h) Rentrer vos valeurs (seulement les solutions S_1 , S_2 , S_3 et S_4) sur l'ordinateur de l'enseignant.

Partie 2 : Choix du protocole

Les **groupes D** réalisent une gamme étalon par **dilution de solutions filles de proche en proche**.

Les **groupes E** réalisent une gamme étalon par **dilution de la solution mère**.

1) Préparation des solutions

Groupes D :

On dispose d'une solution S_0 de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A partir de cette solution dite « mère », vous devez préparer les solutions filles suivantes :

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$

- a) Proposer un protocole afin de préparer la solution S_1 à partir de la solution mère en justifiant le choix du volume de la verrerie (pipette jaugée). Le volume de la fiole jaugée utilisée est de 50 mL.

Rappel : Facteur de dilution : $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$

- b) Préparer les solutions filles S_1, S_2, S_3 et S_4 à partir de la solution mère. La solution S_0 étant déjà prête :
- La solution S_2 est obtenue par **dilution de la solution S_1** . La verrerie utilisée est une **fiole jaugée de 50 mL** et une **pipette jaugée de 10 mL**. On prélève 10 mL de la solution S_1 que l'on dilue dans une fiole jaugée de 50 mL avec de l'eau distillée.
 - La solution S_3 est obtenue par **dilution de la solution S_2** . La verrerie utilisée est une **fiole jaugée de 50 mL** et une **pipette jaugée de 25 mL**.
 - La solution S_4 est obtenue par **dilution de la solution S_3** . La verrerie utilisée est une **fiole jaugée de 50 mL** et une **pipette jaugée de 25 mL**.

Groupes E :

On dispose d'une solution S_0 de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol/L. A partir de cette solution dite « mère », vous devez préparer les solutions filles suivantes :

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
$V_{\text{fiole jaugée}}$ (mL)		50	50	100	200
V_{pipette} (mL)			1	1	1

- a) Proposer un protocole afin de préparer la solution S_1 à partir de la solution mère en justifiant le choix du volume de la verrerie (pipette jaugée).

Rappel : Facteur de dilution : $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$

- b) Préparer les solutions filles S_1, S_2, S_3 et S_4 à partir de la solution mère. La solution S_0 étant déjà prête.

2) Tracé et utilisation d'une courbe d'étalonnage

On souhaite tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$. Pour cela, l'absorbance de chaque solution étalon préparée doit être mesurée. Sachant qu'un maximum d'absorption est visible pour $\lambda_{max}=530$ nm. Le spectrophotomètre doit donc être réglé à cette longueur d'onde car c'est à cet endroit où l'absorbance de la solution de Dakin est maximale.

- c) Après avoir réglé le spectrophotomètre à la longueur d'onde choisie, mesurer l'absorbance de chaque solution étalon préparée. Rassembler les résultats dans un tableau. **Attention : toujours utiliser la même cuve pour toutes les mesures.**

Appeler le professeur pour mesurer la première absorbance.

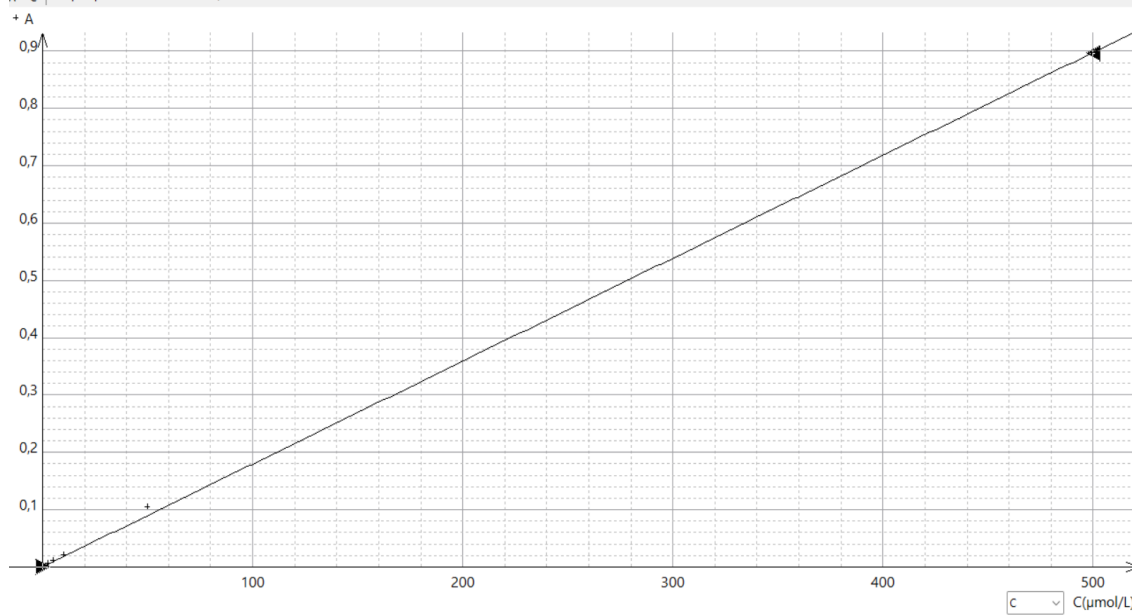
Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Dakin®
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$?
Absorbance						

- e) Tracer la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.
 f) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
 g) Déterminer la concentration de la solution de Dakin® à partir de la courbe obtenue.
 h) Rentrer vos valeurs (seulement les solutions S₁, S₂, S₃ et S₄) sur l'ordinateur de l'enseignant.

Partie 3 : Vérifier la concentration du permanganate de potassium dans un flacon de Dakin®


Après avoir choisi un protocole et une verrerie adaptés, nous pouvons tracer la courbe d'étalonnage suivante à partir des données suivantes :

Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Dakin®
Concentration visée (mol/L)	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$?
Absorbance	0,896	0,105	0,022	0,011	0,006	0,120



L'étiquette du flacon est la suivante :

Document : Etiquette d'une solution de Dakin®



SOLUTE DE DAKIN STABILISE COOPER

COMPOSITION

Principes actifs

Hypochlorite de sodium0,500 g de chlore actif pour 100 mL

Principes non actifs

Permanganate de Potassium0,0010g pour 100 mL

Dihydrogénophosphate de sodium dihydratéExcipient

Eau purifiée.....Excipient

INDICATIONS THERAPEUTIQUES :

Antiseptique local préconisé dans l'antiseptie de la peau, des muqueuses et des plaies. Usage externe.

MODE D'EMPLOI

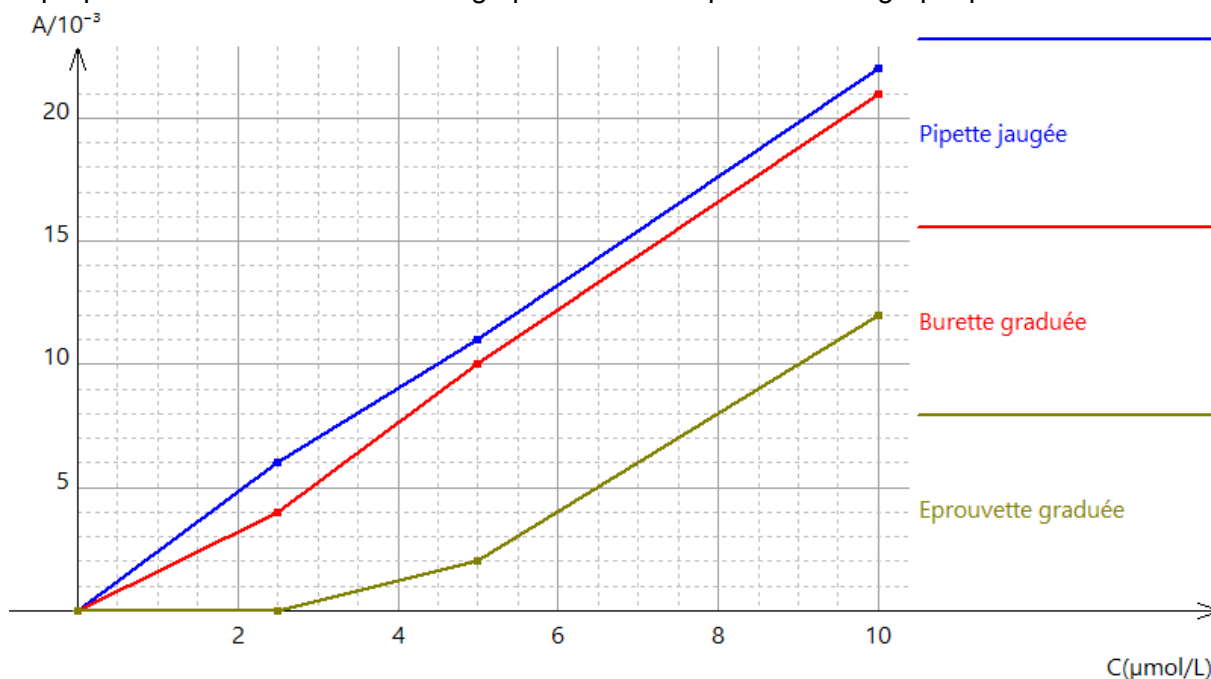
Posologie habituelle : en application cutanée sans dilution, soit en lavages, en bains locaux ou en irrigation, soit en compresses imbibées ou en pansements humides.

Les flacons doivent être conservés fermés dans des endroits frais et à l'abri de la lumière. Une fois ouvert, la stabilité du soluté est réduite à deux mois.

➔ A partir des documents, vérifier si la concentration molaire de la solution de Dakin® est en accord avec la concentration massique affichée sur le flacon ($M(\text{KMnO}_4)=158 \text{ g/mol}$).

Bilan partie 1 : Comparaison de la verrerie : Quelle verrerie doit-on choisir ?

Après avoir réalisé 3 gammes d'étalonnage à partir de dilutions de la solution mère avec trois types de verrerie (pipette jaugée, burette graduée et éprouvette graduée), nous superposons ces droites d'étalonnage pour avoir la représentation graphique suivante :



- D'après le graphique, pour quelle droite la loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- Conclure sur le choix de la verrerie pour réaliser une gamme étalon.



Bilan :

Pour respecter la loi de Beer-Lambert, nous devons obtenir une droite passant par l'origine du repère.

Or, pour la droite d'étalonnage obtenue à partir de l'éprouvette graduée, nous obtenons une courbe, donc l'aspect linéaire n'est pas respecté. La loi de Beer-Lambert n'est donc pas vérifiée lorsque nous réalisons une gamme étalon avec une éprouvette graduée.

Concernant les droites d'étalonnage obtenues en utilisant la pipette jaugée et la burette graduée, nous obtenons des courbes ayant un aspect similaire. Nous pouvons voir que ces courbes respectent bien le modèle de la fonction linéaire en appliquant une modélisation. La loi de Beer-Lambert est vérifiée pour les deux.

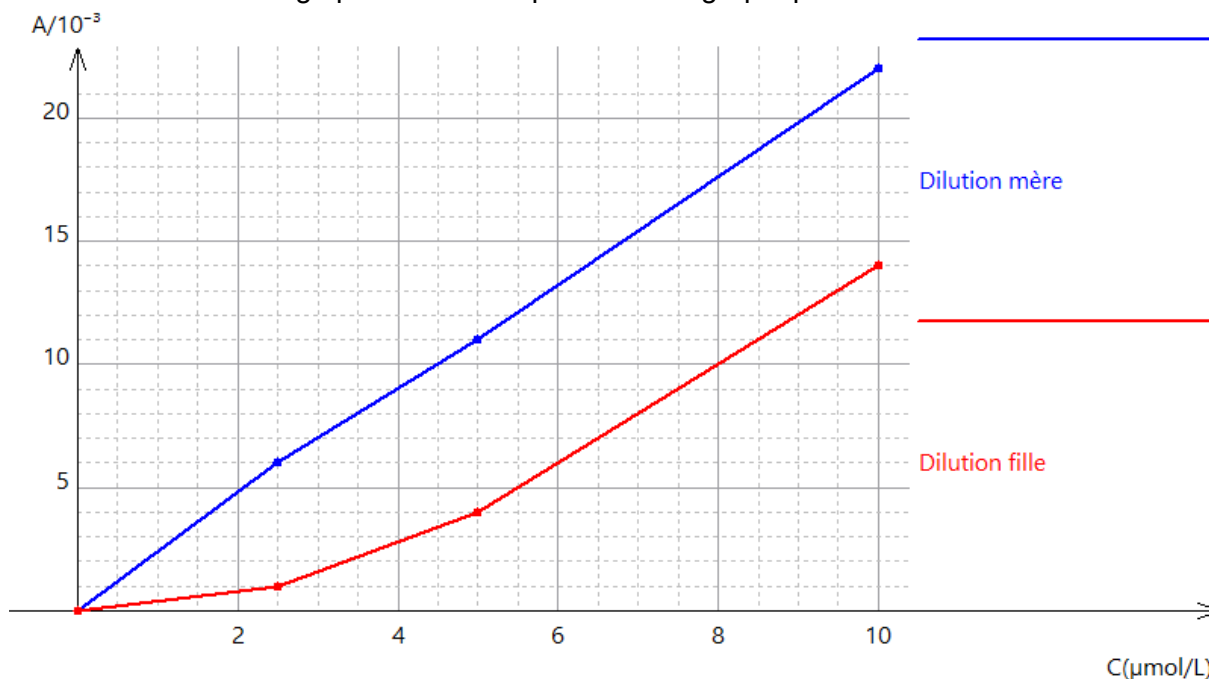
Pour déterminer quelle verrerie est la plus juste, nous comparons l'incertitude-type des deux verreries :

- L'incertitude-type de la pipette jaugée dépend de la tolérance de celle-ci.
- L'incertitude-type de la burette graduée dépend de la tolérance de celle-ci mais s'ajoute à cela une incertitude liée à la lecture du volume.

Donc le prélèvement du volume d'un liquide sera plus précis avec une pipette jaugée. Pour réaliser une gamme étalon, nous choisirons la verrerie la plus juste, soit la pipette jaugée. Cela est cohérent avec ce qui a été enseigné en seconde.

Bilan partie 2 : Comparaison du protocole : Quel protocole doit-on choisir ?

Après avoir réalisé 2 gammes d'étalonnage à partir de dilutions de la solution mère et de dilutions de solutions filles de proche en proche, avec une pipette jaugée, nous superposons ces droites d'étalonnage pour avoir la représentation graphique suivante :



- D'après le graphique, pour quelle droite la loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?
- Conclure sur le choix du protocole pour réaliser une gamme étalon.



Bilan :

Pour respecter la loi de Beer-Lambert, nous devons obtenir une droite passant par l'origine du repère.

Or, pour la droite d'étalonnage obtenue à partir des dilutions de solutions filles de proche en proche, nous obtenons une courbe, donc l'aspect linéaire n'est pas respecté. La loi de Beer-Lambert n'est donc pas vérifiée. De plus, si une erreur est présente au sein d'une des solutions filles, cette erreur se propagera au sein des autres solutions filles en choisissant ce mode de dilution.

En revanche, la droite d'étalonnage obtenue à partir de dilutions de la solution mère respecte la loi de Beer-Lambert. En effet, nous pouvons voir que cette courbe respecte bien le modèle de la fonction linéaire en appliquant une modélisation.

Pour réaliser une gamme étalon, nous choisirons d'effectuer des dilutions à partir de la solution mère.

Cela est donc cohérent avec ce qui a été enseigné en seconde.

Annexe 2. Corrigé de l'activité élève

CORRIGE (gamme étalon par dilution de la solution mère avec une pipette jaugée)

Partie 1 et 2 :

1) **Préparation des solutions**

- a) Proposer un protocole afin de préparer la solution S₁ à partir de la solution mère en justifiant le choix du volume de la verrerie.

Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration visée (mol/L)	5,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶
V _{fiolle jaugée} (mL)		50	50	100	200
V _{burette} ou V _{éprouvette} ou V _{pipette} (mL)		5	1	1	1

Pour déterminer le protocole de dilution de la solution S₁, nous utilisons la formule suivante :

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}}$$

$$V_{\text{mère}} = \frac{5,0.10^{-5} \times 50.10^{-3}}{5,0.10^{-4}} = 5,0 \text{ mL}$$

Protocole de dilution de la solution S₁ :

- Prendre une fiole jaugée de 50 mL.
- Ajouter à l'aide d'une pipette jaugée 5 mL de la solution mère dans la fiole jaugée.
- Ajouter au 3/4 de la fiole jaugée de l'eau distillée. Homogénéiser.
- Ajuster avec de l'eau de distillée jusqu'au trait de jauge.
- Homogénéiser. La solution est prête.

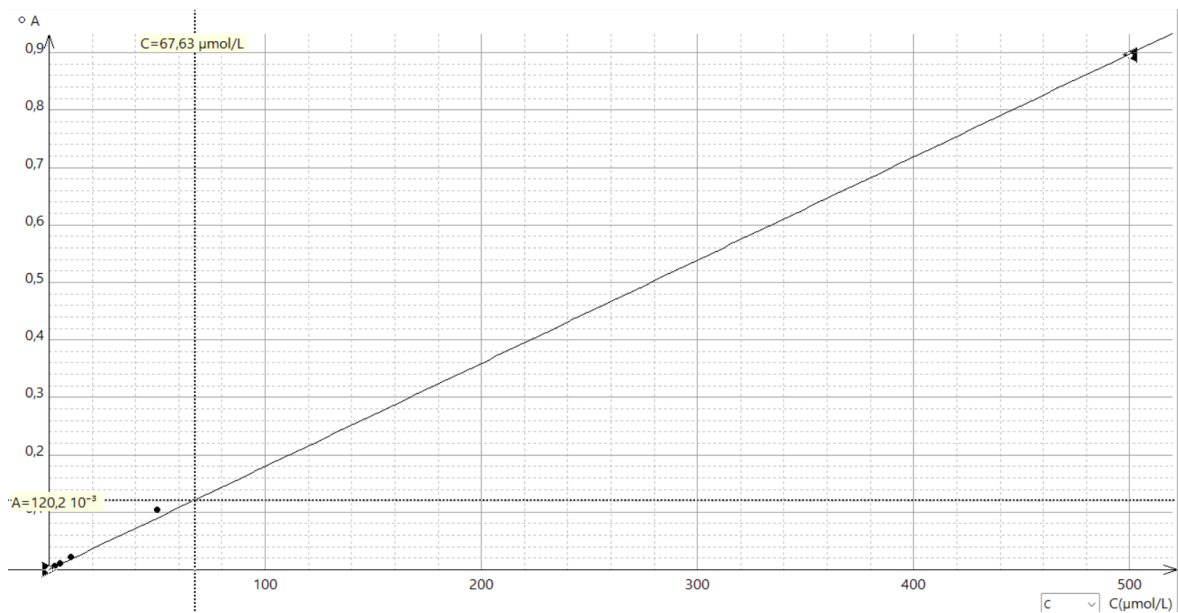
- b) Fait lors du TP.

3) **Tracé et utilisation d'une courbe d'étalonnage**

- c)

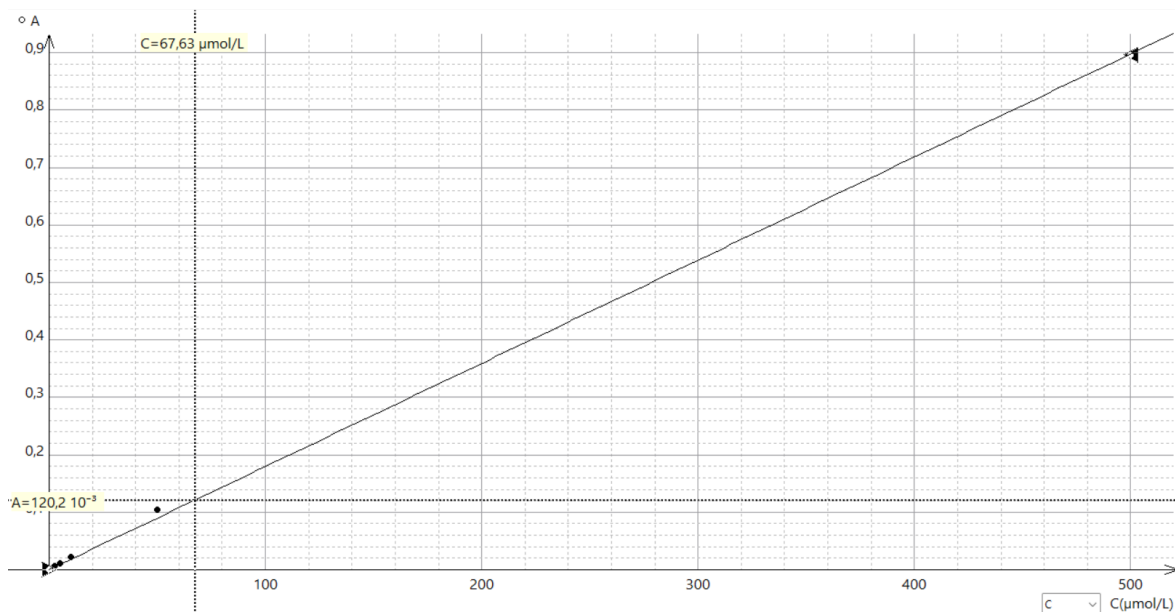
Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	Dakin®
Concentration visée (mol/L)	5,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁵	5,0.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶	?
Absorbance	0,896	0,105	0,022	0,011	0,006	0,120

d)



- e) Les points de mesure sont quasi-alignés avec l'origine du repère (cela est vérifié à partir du coefficient de corrélation). Nous obtenons une fonction qui est linéaire. Donc, les grandeurs A et C sont proportionnelles. Nous pouvons alors écrire $A = k \cdot C$. Donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.
- f) Par projection sur la courbe, nous trouvons $C \approx 6,8 \text{ mol/L}$.

Partie 3 :



En projetant sur la courbe la valeur de l'absorbance de la solution de Dakin, la concentration de celle-ci peut être déterminée. En effet, nous trouvons que la concentration expérimentale de la solution de Dakin est environ de $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

En comparant avec les données affichées sur le flacon de Dakin, nous avons une concentration massique de permanganate de potassium de 0,0010 g pour 100 mL, soit $C_m = 0,0010 / 100 \cdot 10^{-3} = 0,01 \text{ g/L}$.

D'où, $C_{th} = C_m/M = 0,01/158 = 6,3 \times 10^{-5}$ mol/L.

Nous pouvons voir que les deux concentrations (théorique et expérimentale) sont très proches (même ordre de grandeur), donc la valeur affichée par le fabricant est correcte.

Annexe 3. Diaporama utilisé lors de la séance expérimentale



Chapitre : TP n° : L'eau de DAKIN ®

Première spécialité physique-chimie

Objectifs :



Manipuler en sécurité lors des manipulations de chimie.



Connaître et exploiter la loi de Beer-Lambert.



Comprendre le choix du protocole et le choix de la verrerie.

Compétences :

Compétences	Réaliser	Valider	Communiquer	
Sous-compétences	Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.	Présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente	Echanger entre pairs.
Parties concernées	Manipulations	Partie 1 – 2 – e Partie 2 - 2 – e Echanges avec l'enseignant et la classe	Partie 3	
Niveau de la maîtrise				

Contextualisation



Un pharmacien souhaite vérifier que la concentration de permanganate de potassium présente dans la solution de Dakin® est en accord avec celle affichée sur le flacon. Pour vérifier cela, le pharmacien doit tracer une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ pour pouvoir déterminer cette concentration.



En tant que chimiste, vous devez conseiller au pharmacien quelle verrerie et quel protocole choisir pour tracer une courbe d'étalonnage respectant au mieux la loi de Beer-Lambert.

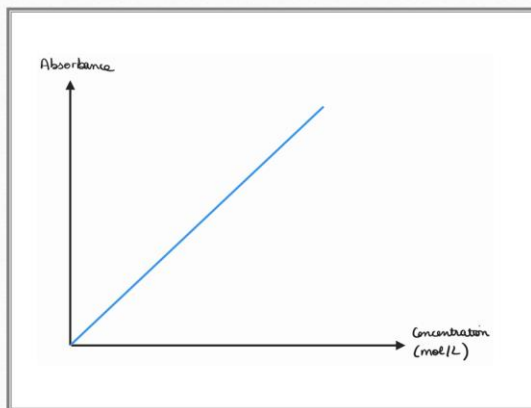


On supposera que les dérives dues au choix du protocole ou de la verrerie ne peuvent provenir que de la concentration des solutions filles : on considère que la mesure d'absorbance est fiable et son incertitude-type est supposée nulle.

Problématiques :

Comment valider un protocole et un choix de matériel permettant d'obtenir une gamme étalon vérifiant la loi de Beer-Lambert ?

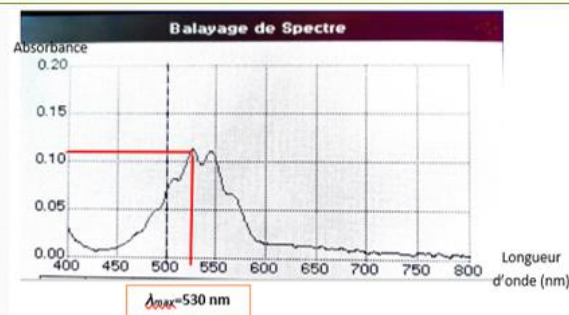
Est-ce que la concentration de permanganate de potassium dans la solution de Dakin® est en accord avec celle affichée sur le flacon ?



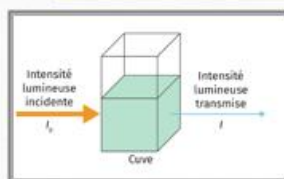
Document 1 : Loi de Beer-Lambert

- La loi de Beer-Lambert : $A = k \times c$ est une fonction linéaire, avec k qui représente le coefficient de proportionnalité (coefficient directeur) en $L \cdot mol^{-1}$.
- L'absorbance et la concentration sont proportionnelles.

Document 2 : Spectre d'absorption de la solution de Dakin®



Document 3 : Mesure d'absorbance



Le spectrophotomètre mesure l'absorbance de la solution contenue dans la cuvette. Cette absorbance est reliée à la concentration de la solution contenue dans la cuvette, d'après la loi de Beer-Lambert : $A = k \times C$.

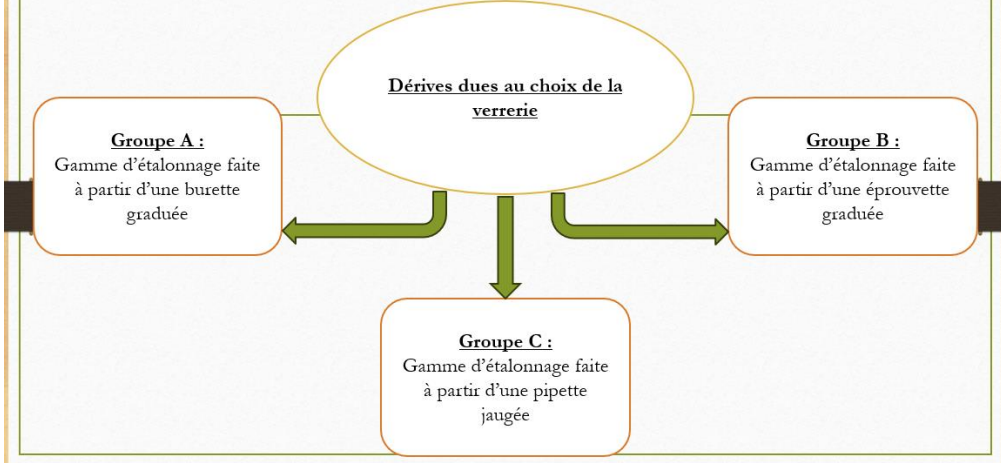
Protocole :

- Remplir la cuvette du solvant (eau distillée).
- Régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde voulue.
- Mettre la cuvette dans le spectrophotomètre. Et effectuer le blanc. Le blanc permet de ne pas prendre en compte pour les prochaines mesures le solvant et l'épaisseur de la cuvette et ainsi ne mesurer que l'absorbance de la solution qui nous intéresse.

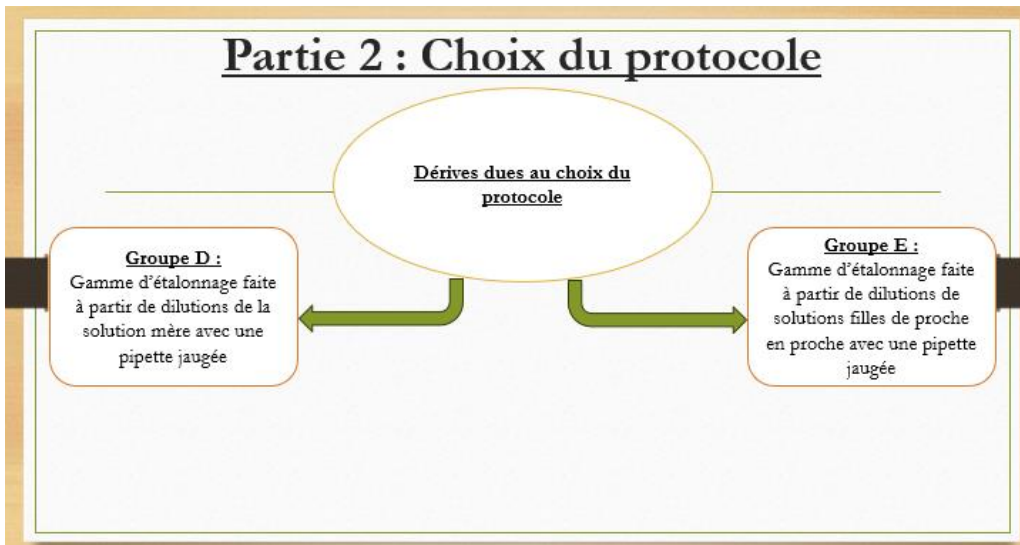
Mesurer l'absorbance de la solution la plus diluée à la moins diluée :

- Vider la cuvette, puis la remplir de la solution à tester. Vider de nouveau la cuvette dans le bécher poubelle. La cuvette a été mise en condition.
- Remplir de nouveau la cuvette avec la solution à tester. Vérifier qu'aucune bulle d'air ne soit présente sur la paroi de la cuvette.
- Mettre la cuvette dans le spectrophotomètre et mesurer l'absorbance.
- Répéter les mêmes étapes pour toutes les solutions de concentrations différentes.

Partie 1 : Choix de la verrerie



Partie 2 : Choix du protocole



Partie 3 : Vérifier la concentration du permanganate de potassium dans un flacon de Dakin®



SOLUTE DE DAKIN STABILISÉ COOPER

COMPOSITION

Principes actifs

Hypochlorite de sodium0,500 g de chlore actif pour 100 mL

Principes non actifs

Permanganate de Potassium0,0010g pour 100 mL

Dihydrogénophosphate de sodium dihydrate Excipient

Eau purifiée.....Excipient

INDICATIONS THERAPEUTIQUES :

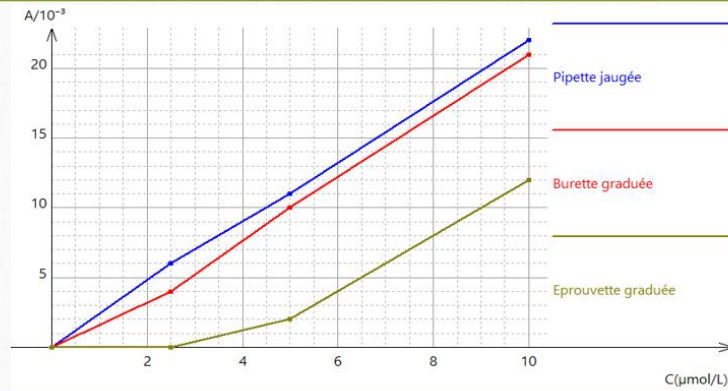
Antiseptique local préconisé dans l'antisepsie de la peau, des muqueuses et des plaies. Usage externe.

MODE D'EMPLOI

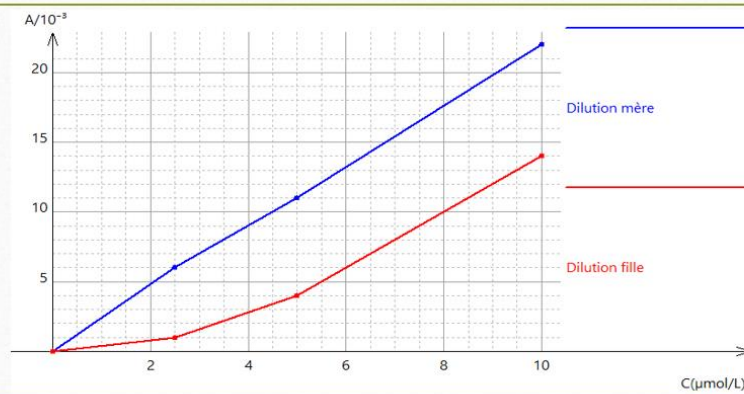
Posologie habituelle : en application cutanée sans dilution, soit en lavages, en bains locaux ou en irrigation, soit en compresses imbibées ou en pansements humides.

Les flacons doivent être conservés fermés dans des endroits frais et à l'abri de la lumière. Une fois ouvert, la stabilité du soluté est réduite à deux mois.

Bilan partie 1 : Choix de la verrerie



Bilan partie 2 : Choix du protocole



Annexe 4. Comptes rendus des élèves

→ Très bon travail
 → TB : participation (très pertinente)
 → Tu peux proposer sur les dates d'évaluation pour déterminer la concentration
 TP : groupe D1

[Redacted]

Critère 2 :

1) a)
$$\frac{V_{\text{mère}}}{V_{\text{fillo}}} = \frac{C_{\text{fillo}}}{C_{\text{mère}}} \Leftrightarrow V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fillo}} \times C_{\text{fillo}}}{C_{\text{mère}}}$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{mère}} = \frac{50 \text{ mL} \times 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}{5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{mère}} = \frac{50 \times 10^{-2} \text{ L} \times 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}{5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\Leftrightarrow 5,0 \times 10^{-3} \text{ L} = V_{\text{mère}}$$

Il faudra prélever $5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$ dans la solution mère S_0 .

Protocole : matériel :

- fiole jaugée de 50 mL
- solution mère de permanganate de potassium avec $C_0 = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
- pipette graduée jaugée de 5 mL
- plusieurs béchers

TB :

- prélever 5 mL de la solution S_0 de permanganate de potassium avec la pipette jaugée de 5 mL.
- verser le contenu de la pipette dans une fiole jaugée de 50 mL.
- remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'à la moitié.
- agiter
- remplir jusqu'au trait de jauge et agiter

2) On observe une fonction affine car on a une droite, cependant, elle n'est pas linéaire car elle ne passe pas par 0. Or la loi de Beer-Lambert prévoit une fonction linéaire. Cette affinité peut être

expliquée par le fait que lorsque on a fait le blanc, même avec le curseur au maximum on atteignait 32 et non 100.

En ne prenant pas compte de cette affinité, on peut comme d'habitude utiliser la loi de Beer-Lambert en calculant le coefficient directeur.

On observe que l'ordonnée à l'origine est de 0,060 à peu près.
On prend le point de coordonnées $(0,120; 3,50 \times 10^{-5})$ et celui de coordonnées $(0,100; 2,50 \times 10^{-5})$, tous deux appartenant à la droite modélisant la fonction f .

D'après Beer-Lambert: $A = kC$ Le coefficient directeur est k .

Donc: $k = \frac{A}{C} \Leftrightarrow k = \frac{A_1 - A_0}{C_1 - C_0}$

$$= \frac{0,120 - 0,100}{3,50 \times 10^{-5} - 2,50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$= \frac{0,020}{1,00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La solution de Dakin a présente une absorbance de 0,185.

Soit: $C_d = \frac{A_d}{k_d} \Leftrightarrow C_d = \frac{0,185}{2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$

Il faut enlever l'ordonnée à l'origine de l'absorbance, on la rajoute ensuite

au résultat: $C_d = \frac{0,185 - 0,060}{2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$

$$= 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

en permanganate de potassium

D'après notre expérience, la concentration de la solution de Dakin est $C_d = 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Partie 1: corrigée dans le Bilan de la partie 1

Partie 3 :

D'après la loi de Beer-Lambert : $A = k \cdot C$ d'où : $k = \frac{A}{C}$

En prenant le point de coordonnées (500 ; 0,9) appartenant à la droite du graphique, on obtient :

$$k = \frac{0,9}{500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$$

Soit, pour la solution de Dakin : $A_d = 0,120$

$$\text{Donc : } C_d = \frac{A_d}{k} = \frac{0,120}{1,8 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}} = 66,7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après le graphique, la concentration en permanganate de potassium dans la solution de Dakin est : $C_d = 66,7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 6,7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,d1} = M_{\text{KMnO}_4} \times C_d = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 6,7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$C_{m,d1} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ La concentration en masse de permanganate de potassium de la solution de Dakin est : $C_{m,d1} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\text{Sur le flacon on a : } C_{m,d2} = \frac{m_{d2}}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,1010 \text{ g}}{100 \text{ mL}} = \frac{0,001010 \text{ g}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

La concentration en masse écrite sur le flacon, de permanganate de potassium est : $C_{m,d2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

On a ainsi : $C_{m,d1} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{m,d2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Les deux concentrations sont très proches, on peut considérer que l'étiquette est juste sur le flacon.

TB → tu aurais pu également projeter sur le diapo d'étalonnage au lieu de calculer k.

Compétences	Réaliser	Valider	Communiquer	
Sous-compétences	Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.	Présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente	Echanger entre pairs.
Parties concernées	Manipulations	Partie 1 - 2 - e Partie 2 - 2 - e Echanges avec l'enseignant et la classe	Partie 3	
Niveau de la maîtrise	A	A	A	A

B. manipulations Réalisé A

Validé: A

Communiqué: A - B \Rightarrow B.

TP n° 8: L'eau de Dakin (groupe B) Récup. partie 3

1) Préparation des solutions

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère prélevé}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow V_{\text{mère prélevé}} &= \frac{C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}} \\ &= \frac{5,0 \times 10^{-5} \times 50}{5,0 \times 10^{-4}} = 5 \text{ mL} \end{aligned}$$

2) Protocole de préparation de S_1 :

- prélever 5 mL de S_0 (solution mère) à l'aide d'une éprouvette graduée.
- insérer ensuite les 5 mL de S_0 dans une fiole jaugée 50 mL.
- remplir la fiole jaugée d'eau distillé jusqu'au trait de jauge. (d'abord au 3/4, agiter et ensuite ~~mettre~~ au trait de jauge, puis agiter)
- \rightarrow on obtient ainsi la solution S_1 .

L'éprouvette graduée est une verrerie fragile d'utilisation.

il avait fallu tracer et copier

e) En traçant la courbe d'étalonnage $A = f(C)$,
 On obtient une droite linéaire passant par
 l'origine du repère, et qui traduit une relation
 de proportionnalité entre l'absorbance A et
 la concentration C . La loi de Beer-Lambert est
 donc bien vérifiée.

f) Par lecture graphique, pour une absorbance de $0,15$
 on détermine environ une concentration de
 $80 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Partie 3

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{0,0010}{100 \times 10^{-3}} = 0,01 \text{ g/L}$$

$C = \frac{A}{k}$ d'après la courbe d'étalonnage :

pour S_3 et S_2 : sauf que si tu choisit S_1/S_4 ,
 $k \neq 2200 \text{ L/mol}$

$$k = \frac{0,011}{5,0 \times 10^{-6}} = 2200 \quad \text{et} \quad k = \frac{0,022}{1,0 \times 10^{-5}} = 2200 \text{ L/mol}$$

$$C_{\text{actin}} = \frac{A}{k} = \frac{0,120}{2200} = 5,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$C_m = C \times M$$

$$= 5,5 \times 10^{-5} \times 158 = 8,69 \times 10^{-3} \text{ g/L}$$

$\Rightarrow C$ n'est pas en accord avec C_m .

$$C_m = 0,01 \text{ g/L}$$

$$C = \frac{n}{V}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,0010}{158,0} \approx 6,329 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$C = \frac{6,329 \times 10^{-6}}{100,0 \times 10^{-3}} \approx 6,329 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$C = \frac{C_m}{M} = \frac{0,01}{158} = 6,329 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

La concentration molaire est en accord avec la concentration massique.

→ avec la partie 3. Tu as bien déterminé la concentration molaire théorique.

→ quelle est la concentration molaire expérimentale à partir de la droite d'étalonnage?

RA: A
VAL: A
COM: A

TA: Justification de la
validité de la loi de Beer-Lambert
B. Points: 3

Physique - Chimie
TP n° 8

jour 4
24/11/23

Groupe A

Partie A Choix de
la verrerie

1) Préparation des solutions

a) - Tout d'abord il faut déterminer le volume
de solution mère à prélever, $V_{mère}$:

$$C_{mère} \times V_{mère} = C_{fille} \times V_{fille}$$

$$V_{mère} = \frac{C_{fille} \times V_{fille}}{C_{mère}}$$

$$V_{mère} = \frac{3,0 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-2}}{3,0 \times 10^{-4}}$$

$$V_{mère} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$V_{mère} = 5,0 \text{ mL}$$

- Ensuite, on prélève 5,0 mL de solution S_0
dans la burette graduée.

- On verse la solution dans la fiole jaugée et
on ajoute de l'eau distillée au $\frac{3}{4}$ de la fiole, de
puis remuer. agité
50 mL

- On ajuste la solution en ajoutant de l'eau
distillée jusqu'au trait de jauge

- On obtient alors notre solution fille, S_1 , de
 $V = 50 \text{ mL}$.

b) /
c) /
d) /

Partie 3

Selon l'étiquette,

$$M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} C_m(\text{KMnO}_4) &= 0,0010 \text{ g/100 mL} \\ &= 0,010 \text{ g/L} \end{aligned}$$

$$\text{Donc, } C = \frac{C_m}{M} = \frac{0,010}{158} \approx 6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$C \approx 63,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Méthode
correcte

Sur le graphique, on lit que la solution de Dakin a une concentration molaire de $65 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. Comme le graphique n'est pas forcément précis, on peut dire que $65 \approx 63,3$ unité.

Donc la concentration molaire de la solution de Dakin est en accord avec la concentration molaire affichée sur le flacon.

Partie 1 (suite)

e) La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. En effet, la précision de la burette graduée peut amener des incertitudes - type dit à la lecture du volume et à la tolérance de la burette.

Annexe 5. Questionnaire

Questionnaire

- 1) Classer les verreries suivantes de la plus fiable à la moins fiable : fiole jaugée, burette graduée, éprouvette graduée. Expliquer votre classement.

.....

.....

.....

.....

- 2) Rappeler la loi de Beer-Lambert. Quelle est la représentation graphique de cette loi ?

.....

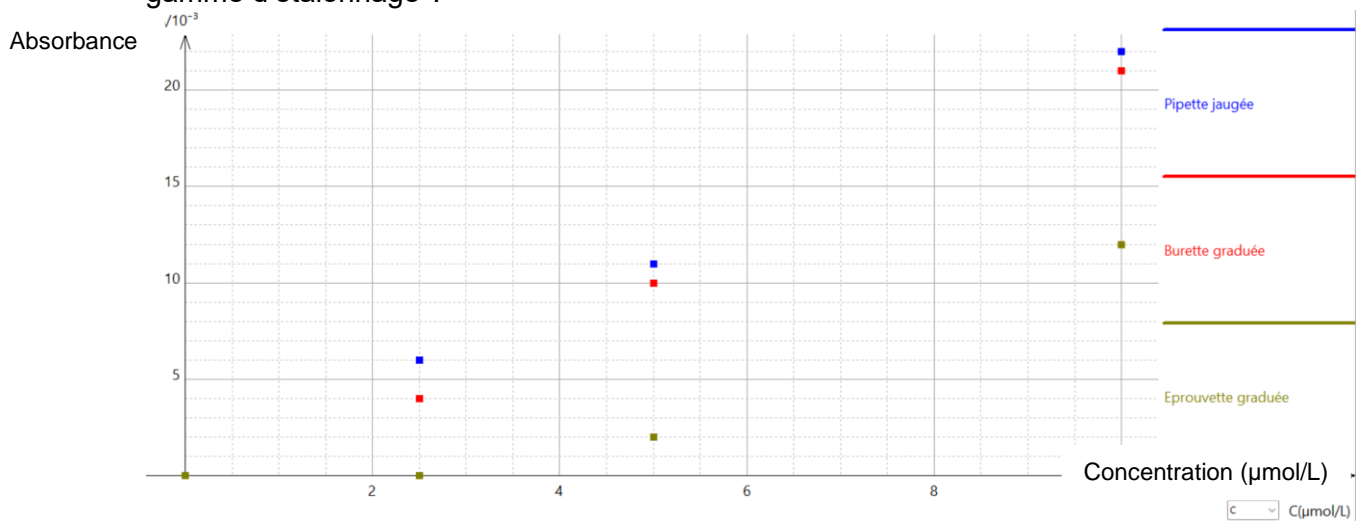
.....

.....

.....

.....

- 3) Un élève a réalisé 3 gammes étalons. La première gamme étalon est réalisée avec une pipette jaugée, la seconde avec une burette graduée et la dernière avec une éprouvette graduée. D'après le graphe suivant, et en utilisant la loi de Beer-Lambert, quelle(s) verrerie(s) semble(ent) être la (les) plus appropriée(s) pour réaliser une gamme d'étalonnage ?



.....

.....

.....

.....

- 4) Pour gagner du temps, un élève réalise une gamme d'étalonnage en diluant les solutions filles de proche en proche. Cependant, son camarade lui dit qu'une gamme étalon est réalisée à partir de dilutions de la solution mère. Selon vous, qui a raison, justifier.

.....

.....

.....

Dosage au lycée : aspects historiques et pédagogiques

Un des objectifs affichés dans l'apprentissage de la physique-chimie est de développer l'autonomie des élèves et on se propose d'y parvenir dans ce travail par la mise en place de diverses activités. Dans ce sujet de mémoire, nous nous sommes intéressés en particulier aux dosages (évolution du matériel, choix et mise en place de protocoles). La première proposition est une activité documentaire qui retrace la chronologie de l'évolution technologique de la burette graduée. Pour mener à bien cette activité, il est proposé aux enseignants de regrouper les élèves en îlot et de travailler l'histoire des sciences avec les élèves afin de corréliser impulsions scientifiques et innovation technologique. La prise de recul qui s'impose alors aux élèves ainsi que la mise en évidence des forces qui sous-tendent toute évolution technologique/scientifique permet d'engager les élèves sur le chemin de l'autonomie. Une seconde proposition pédagogique est développée et présentée comme une série d'activités expérimentales. Celles-ci ont pour objectif d'aider au développement de l'autonomie de l'élève lors de la pratique expérimentale en chimie, et en particulier lors de la réalisation d'une gamme d'étalonnage. A partir de la loi de Beer-Lambert et de mesures spectrophotométriques, les élèves sont invités à réfléchir au choix de tel protocole et telle verrerie pour réaliser une gamme étalon. L'efficacité de l'apprentissage de la physique-chimie est ainsi renforcée en proposant aux élèves un travail et une réflexion authentique en amont des savoir-faire qu'ils doivent finalement maîtriser. La séance pédagogique menée auprès d'élèves de Première spécialité physique-chimie a ensuite été analysée a posteriori dans la dernière partie de ce travail de recherche permettant de conclure celui-ci.

Mots-clés : Dosage par étalonnage, dosage par titrage, burette graduée, spécialité physique-chimie, loi de Beer-Lambert, dilution, protocole, verrerie, autonomie, histoire des sciences

Chemical titration in high school : historical and educational aspects

One of the stated aims of learning physics and chemistry is to develop students' autonomy, and we aim to achieve this in this work through a variety of activities. In this dissertation, we are particularly interested in chemical dosing (evolution of equipment, choice and implementation of protocols). The first proposal is a documentary activity tracing the chronology of the technological evolution of the graduated burette. The first proposal is a documentary activity tracing the technological evolution of the graduated burette. To carry out this activity, teachers are invited to group their pupils into clusters and work with them on the history of science, in order to correlate scientific impulses and technological innovation. By taking a step back and highlighting the forces behind any technological/scientific evolution, students can be set on the road to autonomy. A second pedagogical proposal is developed and presented as a series of experimental activities. These are designed to help students develop autonomy in their experimental work in chemistry, and in particular in setting up a calibration range. Using Beer-Lambert's law and spectrophotometric measurements as a starting point, students are invited to reflect on the choice of protocol and glassware for creating a standard range. The effectiveness of physics-chemistry learning is thus enhanced by offering students authentic work and reflection upstream of the know-how they ultimately need to master. The teaching session conducted with Première speciality physics-chemistry students was then analyzed a posteriori in the final part of this research project, bringing it to a close.

Keywords : Calibration, chemical titration, graduated burette, physics and chemistry, Beer-Lambert law, dilution, protocol, glassware, autonomy, history of science