

# Investigation et analyse chimique

## Un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée !

Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Nicolas Cheymol, Vincent Mas et Michel Vigneron

### Résumé

Il est fréquent qu'en chimie des solutions, lors d'activités expérimentales, les étudiants suivent un protocole déjà établi afin de déterminer les concentrations de solutions par différentes méthodes. Ils connaissent la nature des espèces composant ces solutions, leur concentration approximative, ainsi que la méthode à suivre pour les titrer. Ils ne se posent donc pas, et c'est légitime, la question du choix des réactifs titrants, de leur nature, de leur concentration, de la manière dont on réalise ces solutions... L'évaluation repose alors sur la maîtrise des équations chimiques et mathématiques permettant de déterminer les concentrations des solutions inconnues ainsi que sur la validation des savoir-faire expérimentaux relatifs aux techniques de titrage mises en jeu. Le TP proposé ici constitue une séance qui mêle à la fois l'analyse qualitative, la détermination d'un ordre de grandeur d'une concentration, la préparation de solutions (titrées et titrantes), la mise en place de protocoles, la validation des résultats par recoupement entre les différentes méthodes et enfin la critique des résultats obtenus. Le mode d'évaluation sera alors totalement différent.

### Mots-clés

**Démarche d'investigation, mise au point d'un protocole, titrage de solutions inconnues, analyse qualitative.**

## Pourquoi ce TP ?

Cet article fait suite aux deux articles déjà parus sur la mise en place de la démarche d'investigation ou la résolution de problèmes ouverts lors d'activités expérimentales [1-2]. Nous ne reviendrons pas sur l'intérêt de cette démarche, déjà très largement exposé dans les articles précédents.

Les séances d'activités expérimentales en chimie générale (ou minérale) se déroulent bien souvent de la manière suivante : après un éventuel rappel de cours sur les notions utiles à la mise en œuvre de la séance, les étudiants doivent suivre un protocole déjà établi afin de déterminer les concentrations des espèces contenues dans une solution par différentes méthodes. Ils connaissent les espèces qui composent cette solution, leur concentration approximative, ainsi que la ou les méthodes à suivre pour les doser (puisque les modes opératoires complets sont fournis).

De plus, toutes les solutions titrantes, les indicateurs colorés éventuels et les appareils de mesure sont en général fournis. Les étudiants se posent rarement la question du choix des réactifs titrants, de leur concentration, de la manière dont on réalise ces solutions et de la précision concernant leur concentration (celle-ci dépendant notamment du produit commercial utilisé). Enfin, excepté certains TP de révisions ou d'annales d'examens, les séances d'activités expérimentales sont souvent centrées sur un domaine (oxydoréduction, pH-métrie, complexométrie, etc.), ce qui contribue à faire perdurer le cloisonnement que voient les étudiants entre les différents chapitres ou les différentes techniques de dosage en chimie analytique.

Le TP proposé ici constitue une séance qui mêle à la fois l'analyse qualitative, la détermination approximative des concentrations, la préparation de solutions (titrées et titrantes), la mise en place de protocoles, la validation des résultats par recoupement entre les différentes méthodes, et enfin une critique des résultats obtenus. Il s'inscrit

parfaitement dans le cadre d'une manipulation de fin d'année (aussi bien de première que de seconde année post-bac, le choix dans les techniques utilisables étant alors plus grand).

## Description de la séance

Cette séance de 4 heures a été mise en place avec quinze élèves de BTS chimiste 1<sup>ère</sup> année, en fin d'année.

Deux groupes préparent chacun une solution par dissolution de deux solides ioniques. Pour chacun des groupes, le but est de déterminer la composition de la solution préparée par l'autre groupe (nature des espèces présentes et concentrations) en utilisant toutes les méthodes de dosages possibles. Seuls des produits commerciaux sont mis à disposition des étudiants.

## Objectifs et compétences mises en jeu

L'objectif de la séance est de mobiliser les connaissances acquises tout au long de l'année afin de déterminer la composition d'une solution inconnue : nature des espèces composant cette solution (ici des ions) et concentrations exactes.

L'évaluation de ce type de séance est centrée autour de cinq compétences (voir A à E ci-dessous) et subdivisée en dix-neuf points [3]. La grille d'évaluation regroupant l'ensemble des compétences que l'on peut évaluer lors d'activités expérimentales (voir *tableau 1*) n'est pas utilisée de façon exhaustive à chaque séance. Seuls quelques items choisis judicieusement par le professeur – éventuellement en accord avec les étudiants – seront évalués par séance.

• **A. Comprendre** : l'étudiant doit s'approprier la problématique du travail à effectuer l'environnement matériel (à l'aide de la documentation appropriée) afin de mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité.

Tableau I - Exemple de grille d'évaluation (d'après [3]).

A : acquis ; ECA : en cours d'acquisition ; NA : non acquis.

		A	ECA	NA
<b>A. Comprendre</b>				
1	Être capable de comprendre les objectifs fixés Savoir adapter ses connaissances à la situation			
2	Savoir extraire des informations d'un texte			
3	Proposer et/ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents			
<b>B. Réaliser</b>				
4	Réaliser ou compléter un schéma permettant de mettre en œuvre le protocole expérimental Placer sur un schéma les instruments et appareils nécessaires aux mesures demandées dans le protocole, en utilisant les normes de représentation en vigueur Identifier les grandeurs physiques à mesurer			
5	Réaliser le montage ou le dispositif correspondant au protocole Connaître et respecter les règles de sécurité Organiser le poste de travail Réaliser les montages usuels			
6	Mettre en œuvre le dispositif expérimental conformément au protocole Mettre en œuvre un dispositif déjà prêt à fonctionner Mettre en œuvre, avec l'aide d'instructions adaptées, des appareils de mesure Élaborer un protocole d'étalonnage des instruments			
7	Développer des habiletés manuelles, être familiarisé avec certains gestes techniques			
8	Observer et décrire les phénomènes Observer les phénomènes expérimentaux Décrire les phénomènes observés avec le vocabulaire approprié			
<b>C. Analyser</b>				
9	Savoir formuler une hypothèse et savoir comment la valider Comprendre le lien entre les phénomènes observés, les concepts utilisés et le langage mathématique qui peut les décrire			
10	Proposer ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents			
11	Élaborer, choisir et utiliser un modèle adapté			
12	Définir les conditions d'utilisation des instruments de mesure, réaliser et régler les dispositifs expérimentaux dans les conditions de précision correspondant au protocole Prendre en compte l'étendue du ou des phénomènes (domaine de modélisation possible, domaine de linéarité le plus souvent) Avoir une idée des ordres de grandeur Choisir le nombre de points de mesure et choisir leur répartition Effectuer le paramétrage de la chaîne de mesure et d'acquisition pour obtenir un enregistrement conforme au protocole Élaborer un protocole de réglage du système et des instruments pour l'amener à un fonctionnement optimal et l'appliquer Procéder à l'acquisition et à l'archivage de la ou des grandeurs physiques mesurées			
<b>D. Valider</b>				
13	Extraire des informations des données expérimentales et les exploiter Valeur maximale ou minimale, amplitude, période, décalage temporel entre deux signaux, point d'équivalence, rendement, etc. Pour un nuage de points répartis autour d'une droite moyenne, modéliser par une régression linéaire la droite moyenne et son équation Transposer l'équation obtenue aux grandeurs effectives Préciser toutes les unités ainsi que les interprétations physiques du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine Créer et représenter de nouvelles variables à partir des mesures effectuées			
14	Estimer l'incertitude d'une mesure ou d'une série de mesures Dans le cas d'une mesure unique, évaluer un ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure Dans le cas d'une série de mesures, procéder à un traitement statistique Exprimer le résultat sous la forme $y = \langle y \rangle \pm \Delta y$ en précisant les unités			
15	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux : vérifier la cohérence des résultats obtenus avec ceux attendus en théorie			
16	Analyser l'ensemble des résultats de façon critique et faire des propositions pour améliorer la démarche ou le modèle			
<b>E. Communiquer</b>				
17	Écouter, assimiler : comprendre les consignes données en début de séance			
18	Rendre compte de façon écrite Transmettre de l'information de manière synthétique et structurée Documenter les courbes et les tracés Présenter les résultats numériques sous une forme adaptée Décrire les protocoles non fournis par l'énoncé			
19	Rendre compte de façon orale Transmettre de l'information de manière synthétique Résumer sa démarche			

- **B. Réaliser** : l'étudiant doit réaliser un protocole et acquérir des savoir-faire expérimentaux.
- **C. Analyser** : l'étudiant doit être capable de justifier ou de proposer un protocole, de justifier ou de proposer un modèle, de choisir et justifier les modalités d'acquisition et de traitement des mesures.
- **D. Valider** : l'étudiant doit être capable d'identifier les sources d'erreurs, d'estimer l'incertitude sur une mesure unique ou sur une série de mesures, de présenter les résultats finaux sous une forme cohérente avec le niveau de précision.
- **E. Communiquer** : l'étudiant doit être capable d'expliquer, de représenter, de commenter sous forme écrite et/ou orale, de formuler des conclusions. Il doit faire preuve d'écoute.

L'évaluation de ce type d'activité peut se faire en partie pendant la séance elle-même et sur le compte rendu que doivent fournir les étudiants. Pendant la séance, il est possible d'évaluer leur implication, leur aptitude à proposer des idées et à les vérifier. De manière plus pragmatique, il est aussi possible d'évaluer leur choix des produits utilisés, la verrerie, des quantités de solutions préparées, etc.

Le travail rendu par écrit sert aussi de support à une évaluation d'autres compétences : qualité de rédaction, clarté dans l'explication et la justification de la démarche réalisée, justesse des calculs et pertinence dans l'analyse des résultats. Il est très important que les élèves puissent évaluer la qualité de leurs résultats, en utilisant des calculs d'incertitudes et en cherchant à expliquer d'où peuvent provenir les erreurs constatées.

Cet exemple de grille peut servir de base d'évaluation ; elle doit être fournie aux étudiants en début de séance.

### Déroulement de la séance

L'énoncé du TP (voir encadré p. 48) est distribué quelques jours avant la séance, de manière à laisser le temps aux étudiants de préparer leur démarche et de réviser les méthodes d'analyses rencontrées en cours d'année. Le jour de la séance, les étudiants ont accès aux catalogues de produits et aux banques de données (« Handbooks »).

Une fois les solutions préparées et échangées, les deux groupes commencent les tests qualitatifs (les solutions pour les tests sont fournies dans des flacons compte-gouttes). La détermination des mélanges faite, chaque groupe s'organise en équipes chargées de tâches bien définies : fabrication de solutions titrantes, étalonnage de ces solutions, mise en place des méthodes de dosages.

Lorsque les dosages sont terminés, les résultats sont proposés et validés environ un quart d'heure avant la fin de la séance.

### Bilan

La difficulté de ce TP réside dans le fait que les étudiants ne sont guidés à aucun moment : choix des réactifs titrants, concentrations de ces réactifs (ce qui pose un véritable problème), quantité de solution à prélever pour faire les tests, les essais, les dosages, choix de la méthode de dosage.

La séance s'est globalement très bien déroulée. Le début (préparation des solutions et analyse qualitative) n'a pas posé de véritable problème. Les organigrammes d'analyse qualitative qu'avaient préparés les étudiants ont été efficaces. Les solutions préparées étaient les mélanges 11 et 12 (NaCl/NaBr et NiSO<sub>4</sub>/NiCl<sub>2</sub>).

En revanche, dès que les étudiants ont eu à déterminer une concentration approximative des ions, donc à préparer

des solutions de concentrations approximatives mais sans concentration imposée par un professeur, les problèmes et les doutes sont apparus. La situation s'est aggravée lorsqu'il a fallu passer à l'aspect quantitatif. Habituellement tout est connu : les volumes à prélever (prise d'essai appelée traditionnellement E), les fioles utilisées (capacité appelée traditionnellement U), les volumes à l'équivalence approximatifs, etc. Une liberté totale dans le choix du matériel a déstabilisé beaucoup d'étudiants. Ici, il fallait choisir, d'où un doute permanent (ai-je fait le bon choix ?). La question qui revenait régulièrement était « Dans la formule, je mets quoi pour U ? Pour E ? Pour V ? Pour m ? »

Autre source de problème : les volumes de solutions à préparer. Les réactifs titrants étaient à préparer à partir de solutions commerciales (pour les acides et bases, ce sont les solutions concentrées) et de solides (par exemple pour l'EDTA disodique). La préparation de solutions devait donc être précédée de calculs (concentration de ces solutions commerciales, facteur de dilution à imposer...), mais tout cela avec un certain bon sens : est-ce nécessaire de préparer 1 litre de solution si seulement 100 mL suffisent ? Il fallait cependant prévoir assez de solution pour les tests, les dosages et les étalonnages de ces solutions.

C'est une fois confrontés à ces exercices très concrets que les étudiants s'aperçoivent que de simples calculs de dilution ne sont pas forcément assimilés. De plus, l'accent doit être mis sur la sécurité ; en effet, manipuler des solutions à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ne nécessite pas les mêmes conditions de sécurité que manipuler les solutions concentrées (entre 10 et 15 mol.L<sup>-1</sup>) : le port des gants devient obligatoire, les dilutions sont plus exothermiques...

Pour les deux groupes, l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions s'est révélée nécessaire : il a donc fallu préparer la résine (prélèvement des « billes », mise en colonne, choix approximatif des quantités). Cette partie pourrait être complétée par des calculs (nombre d'ions échangeables par unité de masse de résine, calcul de la masse minimale à utiliser par exemple).

Enfin, l'organisation et le travail en équipe prennent une dimension importante dans cette séance de TP. C'est une véritable compétence qui est ici développée (capacité à travailler en équipe, à organiser la répartition des tâches, à communiquer au sein d'un groupe). Chaque groupe est « encadré » par un responsable qui doit répartir les tâches (titrages, étalonnages) et valider les choix de son équipe : techniques de dosages (volumétrie, instrumentale ou non), concentrations des solutions, validation des calculs, etc. Cela nécessite de connaître, ou d'avoir en tête, toutes les techniques vues en cours d'année et, le cas échéant (cas de deux titrages donnant des résultats très différents), de choisir quelle méthode (ou quel(le) opérateur(trice)) est plus précis(e) qu'un(e) autre (ce qui peut porter à discussion, l'essentiel étant d'y réfléchir...).

Avant de donner les résultats obtenus, notons que les concentrations des ions devaient être comprises entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, ceci pour gagner du temps (la séance ne dure que 4 heures). Mais un facteur 10 entre les concentrations les plus faibles et les plus élevées ne rend pas pour autant le TP plus facile...

### Résultats

#### Pour le premier groupe

Le mélange à analyser était incolore, ce qui élimine un certain nombre de mélanges possibles (une difficulté

## Énoncé du TP

## Analyse qualitative et quantitative d'un mélange inconnu

## Avant la séance

- Partager l'ensemble des étudiants en deux groupes. Chaque groupe désigne un responsable qui devra collecter les résultats, éventuellement répartir les tâches.
- Choisir parmi les différents mélanges proposés, un mélange et un ordre de grandeur des masses à peser pour préparer 500 mL d'une solution (les concentrations molaires de chacun des deux produits choisis devront être comprises entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- Préparer une série de tests qualitatifs permettant d'identifier le plus rapidement possible les différents ions afin de trouver le mélange préparé par l'autre groupe.
- Préparer pour chaque ion les différentes méthodes de dosages vues en cours d'année (nécessité de réviser).

## Pendant la séance

- Préparer 500 mL de solution (demander les produits, peser et compléter la fiole fournie).

☞ La préparation devra se faire en 20 minutes maximum.

## Tests qualitatifs

- Déterminer les ions présents (en tube à essais, avec quelques gouttes de mélange).
- Proposer à l'autre groupe une hypothèse sur la composition du mélange préparé.
- Si l'hypothèse est correcte, déterminer un ordre de grandeur de la concentration en chacun des ions en pratiquant un essai à la goutte (10 gouttes de solution + 1 goutte d'indicateur : doser goutte à goutte avec le réactif).

## Titrages

- Préparer les solutions titrantes à partir des solutions commerciales en tenant compte des risques et des consignes de sécurité. Étiqueter les flacons en mentionnant les pictogrammes <sup>(1-2)</sup> et phrases R&S (ou H&P)<sup>(3)</sup>.
- Étalonner ces solutions.
- Doser la solution (si possible, plusieurs méthodes par ion).
- Calculer les concentrations exactes.
- Proposer à l'autre groupe une masse pour chacun des solides pesés.

☞ Ne pas attendre d'avoir étalonné une solution pour l'utiliser pour un dosage.

☞ Préparer des quantités suffisantes de solution titrantes.

☞ Ne pas négliger les méthodes spectroscopiques ni l'utilisation des résines échangeuses d'ions !

☞ Chaque étudiant doit toujours être occupé.

☞ Lors des préparations des mélanges, l'utilisation d'un acide sera nécessaire dans de nombreux cas pour la dissolution. Attention au choix entre l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique selon la nature des autres ions présents dans le mélange.

- (1) À propos de l'étiquetage des flacons, voir la nouvelle norme, le « système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques » sur [www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01\\_catalog\\_view\\_view/F27E9E9FFA-917E36CC12575E50036589A/\\$FILE/tc125.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/F27E9E9FFA-917E36CC12575E50036589A/$FILE/tc125.pdf)
- (2) Ne pas oublier que la nature du pictogramme dépend de la concentration.
- (3) Les phrases R&S sont les phrases de risque et de sécurité que l'on trouve sur les étiquetages (et dans les catalogues) de produits chimiques. Ils sont en phase de remplacement par les phrases H&P (Hazard and Prudence) depuis environ un an.

## Tests qualitatifs

Ions	Test caractéristique
<b>Cations métalliques</b>	
Ag <sup>+</sup>	- Ajout de Cl <sup>-</sup> : précipité blanc qui noircit à la lumière - Ajout de Br <sup>-</sup> : précipité jaune pâle - Ajout de I <sup>-</sup> : précipité jaune - Ajout de CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : précipité rouge - Ajout de soude : précipité brun
Al <sup>3+</sup>	- Précipité blanc de Al(OH) <sub>3</sub> avec ajout de soude ; ce précipité se dissout en Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> avec un excès de soude
Ca <sup>2+</sup>	- Précipité blanc avec oxalate d'ammonium : CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et avec la soude
Cr <sup>3+</sup>	- Couleur verte de la solution - Ajout de soude : précipité vert de Cr(OH) <sub>3</sub> - Excès de soude : solution verte de Cr(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> - Ajout d'eau oxygénée : solution jaune (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) ou orange (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ) selon le pH et la dilution
Cu <sup>2+</sup>	- Solution bleue - Ajout de NH <sub>3</sub> : complexe bleu intense - Ajout de HO <sup>-</sup> : précipité bleu
Fe <sup>2+</sup>	- Ajout de soude : précipité vert - Ajout de K <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> ) : précipité bleu de Fe <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> - Ajout d'orthophénanthroline : le milieu devient rouge
Fe <sup>3+</sup>	- Solution jaune pâle ou orange selon le pH - Ajout de soude : précipité rouille - Ajout de SCN <sup>-</sup> : complexe rouge sang
Mg <sup>2+</sup>	- Précipité blanc de Mg(OH) <sub>2</sub> en milieu très basique
Mn <sup>2+</sup>	- Ajout d'ions periodate : milieu devient violet (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) (solution acide) - Ajout de soude : formation d'un précipité blanc brunissant à l'air
Ni <sup>2+</sup>	- Complexe bleu en présence d'ammoniac - Précipité vert pâle en présence de soude
Zn <sup>2+</sup>	- Ajout de soude : précipité blanc de Zn(OH) <sub>2</sub> - Excès de soude : dissolution en Zn(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Anions</b>	
Br <sup>-</sup>	- Précipité jaune pâle avec Ag <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	- Précipité blanc avec Ag <sup>+</sup> (noircit à la lumière)
I <sup>-</sup>	- Ajout d'Ag <sup>+</sup> : précipité jaune
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	- Solution orange
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	- Ajout d'ions Ba <sup>2+</sup> : précipité blanc de BaSO <sub>4</sub>

## Mélanges proposés

Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 5
Sel de Mohr FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub> FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> ZnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub>	Sel de Mohr ZnCl <sub>2</sub>
Mélange 6	Mélange 7	Mélange 8	Mélange 9	Mélange 10
HCl FeCl <sub>2</sub>	HCl FeCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub> MnSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>	CuSO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub>
Mélange 11	Mélange 12	Mélange 13	Mélange 14	Mélange 15
NaCl NaBr	NiSO <sub>4</sub> NiCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub> MnSO <sub>4</sub>	FeCl <sub>3</sub> MnCl <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub> ZnCl <sub>2</sub>

supplémentaire consisterait à autoriser l'ajout d'un indicateur coloré). L'ajout de soude ne donne aucun précipité, ce qui laisse le choix entre les mélanges 8 et 11. L'ajout d'ions  $\text{Ba}^{2+}$  ne provoque aucune réaction : le mélange obtenu est donc le 11 ( $\text{NaCl}/\text{NaBr}$ ).

*Remarque concernant le raisonnement des élèves :* L'ajout de soude leur permet de déduire que les seuls mélanges possibles sont le 8 et le 11. En réalité, ce ne peut pas être le mélange 8, car alors  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  précipiterait.

Le dosage des ions halogénure s'est fait à l'aide d'une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée par pesée de chlorure de sodium). Les méthodes de dosages utilisées ont été la méthode de Mohr, la méthode de Charpentier-Volhard (solution de thiocyanate de potassium préparée par pesée) et un dosage par le nitrate d'argent suivi par potentiométrie. Les méthodes donnent respectivement comme résultats :  $C_{\text{tot}} = 0,0303 \pm 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $C_{\text{tot}} = 0,0295 \pm 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_{\text{tot}} = 0,0299 \pm 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Seule la potentiométrie permet de différencier les deux halogènes :  $C_{\text{Br}^-} = 0,00562 \pm 0,00009 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_{\text{Cl}^-} = 0,0243 \pm 0,0004 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Pour corroborer ces résultats (concentration en ions sodium, soit la concentration totale en ions halogénures), une résine échangeuse de cations a été utilisée. Malheureusement, les résultats obtenus n'avaient aucun sens (la manipulation étant longue, il n'a pas été possible d'en réaliser une seconde).

Les masses proposées par ce groupe sont donc :  $m_{\text{NaBr}} = 0,2891 \text{ g}$  et  $m_{\text{NaCl}} = 0,7100 \text{ g}$ . Les masses réellement pesées étaient :  $m_{\text{NaBr}} = 0,3447 \text{ g}$  et  $m_{\text{NaCl}} = 0,6867 \text{ g}$ , soit un écart relatif de 15 % pour NaBr et de 5 % pour NaCl. Les résultats sont tout à fait acceptables dans la mesure où une seule méthode de dosage a permis de calculer la masse de NaBr.

### Pour le second groupe

Après différents tests (soude, ammoniac, nitrate d'argent, nitrate de baryum), le groupe a conclu que le mélange à analyser était le 12 ( $\text{NiSO}_4/\text{NiCl}_2$ ).

Le dosage des ions nickel(II) s'est fait par une solution d'EDTA (préparée par pesée – l'étalonnage n'est donc pas nécessaire mais il a tout de même été fait) et le suivi a été réalisé par détection de l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré. Ces ions ont aussi été dosés à l'aide d'une résine échangeuse d'ions (dosage acido-basique des ions  $\text{H}^+$  par suivi pH-métrique). Le dosage des ions sulfate a nécessité l'emploi d'une solution de nitrate de baryum (préparée par pesée, non étalonnée). Le titrage a donc été un titrage par précipitation, suivi par conductimétrie. Enfin, le dosage des ions chlorure a été réalisé par une solution de nitrate d'argent (préparée et étalonnée) et a été suivi par potentiométrie.

Les résultats obtenus pour ce groupe sont un peu plus éloignés : les écarts relatifs pour les trois ions sont compris entre 10 et 20 %. En effet, la potentiométrie donne un résultat assez éloigné, vraisemblablement à cause d'une erreur de manipulation, et aucun autre dosage n'a été mis en œuvre pour corroborer celui-ci. Un dosage colorimétrique (Mohr et/ou Charpentier-Volhard) aurait été appréciable : on voit ici l'importance d'un superviseur pour vérifier que toutes les possibilités ont bien été exploitées.

### Conclusion, améliorations...

Le bilan de cette séance, testée pour la première fois, est donc positif et encourageant. Plusieurs pistes peuvent être

maintenant développées pour la rendre plus complète : par exemple le nombre de mélanges et le nombre d'ions différents par mélange ; les principales difficultés étant que les mélanges doivent être stables (pas de précipitation, pas de complexation entre les ions présents) et surtout qu'il doit être possible de les différencier par des tests simples.

La difficulté peut être accrue en ajoutant un indicateur coloré à la solution, en proposant des mélanges dont les espèces réagissent entre elles (si possible de manière quantitative : on doit aussi pouvoir remonter aux espèces initiales, peut-être par les contre-ions...), en élargissant la gamme de concentrations, etc. Enfin, d'autres techniques de dosage utilisées peuvent elles aussi compléter la séance : pourquoi ne pas ajouter des techniques comme la chromatographie ionique, des techniques électrochimiques telles la potentiométrie à courant imposé, l'ampérométrie à  $\Delta E$  imposée, ou encore la gravimétrie et l'électrogravimétrie ?

Enfin, concernant l'aspect qualitatif des tests d'identification d'espèces chimiques, cette étude disparaît peu à peu des savoir-faire expérimentaux. Il est vrai que les techniques contemporaines sont très importantes et que les étudiants doivent les connaître, mais les tests simples de reconnaissance, par exemple, des ions usuels ne doivent pas être oubliés. D'une part, ils font partie intégrante de la culture que doit posséder un chimiste [4] et d'autre part, la réalisation de ces tests développe des compétences en matière d'observation.

Pour terminer, remarquons que la partie qualitative abordée ici n'est pas de la « vraie » chimie qualitative : les précipités n'ont pas été isolés par décantation ou centrifugation, ils n'ont pas été lavés plusieurs fois... le but était juste de rappeler que cette chimie existe toujours.

Il est aussi envisageable d'ouvrir ces « défis » en interclasse. Mettre en compétition une classe de BTS et une classe de CPGE pourrait s'avérer fort instructif, autant pour les étudiants des deux sections que pour les enseignants.

### Adapter ce TP au lycée, est-ce possible ?

Ce type de séance expérimentale peut être intéressant à développer au lycée pour sensibiliser les élèves à la démarche analytique. Il faut alors adapter le protocole en fonction des ions connus par les élèves et des techniques de dosage maîtrisées. Rien n'empêche également de fournir des données supplémentaires simples à assimiler par les élèves (par exemple donner l'équation de réaction entre les ions sulfate et les ions baryum) pour leur fournir des possibilités supplémentaires.

En fonction du temps disponible, il est aussi possible de leur fournir un certain nombre de solutions déjà préparées (par exemple à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , donc quelques dilutions seront à effectuer, ou à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , ce qui ne nécessitera pas nécessairement de dilution). Il est aussi possible de prendre la solution préparée par le professeur et l'ensemble des élèves participera à son dosage.

Ce TP peut aussi se dérouler en deux séances, la première consistant à faire élaborer aux élèves la stratégie à adopter pour trouver les ions présents, les méthodes de dosage à mettre en œuvre selon les cas, etc. Lors de la seconde séance, il ne restera que la partie expérimentale à effectuer, avec un rôle prédéfini pour chacun. La difficulté réside ici dans le choix des mélanges analysables par les élèves. En effet, les méthodes connues sont les dosages acido-basiques et les dosages redox avec comme suivi : colorimétrie, pH-métrie

et/ou conductimétrie. En ce qui concerne les dosages complexométriques, rien n'empêche là encore de donner l'équation de réaction entre l'EDTA et un métal (la stœchiométrie étant 1:1, il y a peu de difficultés de calculs et les suivis peuvent être colorimétriques).

### Remerciements

Les auteurs remercient les étudiants de BTS chimiste qui ont participé à ces séances avec enthousiasme, rigueur et dynamisme, ainsi que Van Tong Chung et Yann Legros pour leur aide dans la réalisation de ce TP.

### Notes et références

- [1] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, *L'Act. Chim.*, **2009**, 333, p. 42 et *Le Bup*, **2009**, 918, p. 973.
- [2] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, **2009**, 334, p. 41.
- [3] Ces compétences sont proposées par le concours Centrale-Supélec dans l'évaluation des activités expérimentales dès le concours 2010. Source : <http://centrale-supelec.scei-concours.org/CentraleSupelec/MultiY/TPphysChim>
- [4] Dans de nombreux secteurs, les techniques d'analyse qualitative se pratiquent encore. Citons notamment les tests de pollution d'une eau (tests portables utilisés sur le terrain), l'analyse dans un contexte archéologique, historique et de restauration, etc.

### Pour en savoir plus

#### • Sur la démarche d'investigation

Lechtanski V.L., *Inquiry-Based Experiments in Chemistry*, ACS Publication, **2000**.

Gallagher-Bolos J.A., Smithenry D.W., *Teaching Inquiry-Based Chemistry: Creating Student-Led Scientific Communities*, Heinemann, **2004**.

Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les sciences physiques*, Tomes 1 et 2, Bordas, **2004** et **2006**.

Numéro spécial « Démarche d'investigation au collège », *Le Bup*, **2006**, 886.

Faire des sciences physiques et chimiques, *Les cahiers pédagogiques*, E. Chevigny (coord.), **2009**, 469.

Un renouveau de l'enseignement des sciences, *Revue internationale de l'éducation*, Sèvre, F. Robine (coord.), CIEP, **2009**, 51 ([www.ciep.fr](http://www.ciep.fr)).

#### • Sur l'évaluation par compétence

Ruffenach M., Courtillot D., *Enseigner les sciences physiques, l'enseignement par compétences*, Bordas, **2009**.

Les livrets de compétences : nouveaux outils pour l'évaluation des acquis, *Rapport de l'IGEN*, juin **2007**, n° 2007-048, disponible sur le site du Ministère de l'Éducation nationale.

Travailler par compétences, *Les cahiers pédagogiques*, A. Hiribarren, V. Guédé (coord.), **2009**, 476.

#### • Site de « Ressources nationales de chimie » :

[www.educnet.gouv.fr/rnchimie](http://www.educnet.gouv.fr/rnchimie)

Depuis mars 2009, ce site hébergé sur Educnet propose une rubrique « Démarche investigation » dans laquelle vous pouvez proposer vos contributions.



X. Bataille



E. Beauvineau



N. Cheymol



V. Mas

Xavier Bataille et Erwan Beauvineau (auteur correspondant) sont professeurs agrégés en BTS chimiste, et Nicolas Cheymol est professeur de chaire supérieure en classes préparatoires aux grandes écoles, option PC, à l'École Nationale de Chimie, Physique et Biologie (ENCPB, Paris)\*.

Vincent Mas est professeur au lycée Arago à Perpignan.

Michel Vigneron est inspecteur d'académie-inspecteur régional (IA-IPR) dans l'Académie de Versailles.



M. Vigneron

\* ENCPB, 11 rue Pirandello, 75013 Paris.  
Courriel : [ebeauvineau@yahoo.fr](mailto:ebeauvineau@yahoo.fr)

## Ressources nationales de chimie

[www.educnet.education.fr/rnchimie](http://www.educnet.education.fr/rnchimie)



RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas téléchargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,  
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf  
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE