



Université Joseph Fourier

Ingénierie de la Cognition, de la Création et des Apprentissages
Master 2 Recherche – Didactique des Sciences

Rapport de stage
Effectué au Laboratoire LIG
Equipe METAH

Approche anthropologique pour analyser les connaissances de chimie
mises en jeu lorsque des étudiants conçoivent un protocole avec le
logiciel Copex-chimie

Présenté par :
Mohammad Dames ALTURKMANI
20 Mai 2011

Jury :
Jean-Claude Guillaud
Isabelle Girault
Cédric d'Ham
Hamid Chaachoua

Remerciements

Je tiens à remercier Isabelle Girault et Cédric d'Ham qui ont encadré ce travail pour leur soutiens scientifiques et méthodologiques ainsi que pour leur gentillesse.

Je remercie aussi très sincèrement Jean Claude Guillaud et Hamid Chaachoua pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe METAH notamment Patricia Marzin, Claire Wajeman.

Mon dernier remerciement va à mes parents et mon épouse pour leur soutien affectif et moral.

Table des matières

Introduction	6
Chapitre 1 Problématique et cadre théorique	7
1 Etude bibliographique : Différents types de travaux pratiques (TP)	7
1.1 TP classique.....	7
1.2 TP à problème ouvert	8
1.3 Concevoir le protocole	9
1.4 Les difficultés lors de la conception d'un protocole	10
2 Problématique.....	11
3 Cadre théorique	12
Chapitre 2 Contexte.....	14
1 L'unité d'enseignement SCI 121	14
2 Présentation du TP étudié.....	14
2.1 Analyse spectrophotométrique.....	14
2.2 Principes généraux.....	14
2.3 Le spectrophotomètre.....	14
2.4 Théorie de la spectrophotométrie et de la colorimétrie	15
2.5 Loi de Lambert.....	15
2.6 Loi de Beer	16
2.7 Dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine avec copex-chimie.....	17
3 Présentation de copex-chimie.....	20
3.1 Les consignes d'utilisation de copex-chimie	20
3.2 L'interface du logiciel Copex-chimie	21
3.2.1 Les Principales fonctionnalités de l'interface copex-chimie (Fig. 4).....	22
3.2.2 La partie droite de l'interface (le cahier de laboratoire).....	22
3.2.3 La partie gauche de l'interface	23
3.2.3.1 L'onglet "Actions"	23
3.2.3.2 L'onglet "cours"	24
3.2.3.3 L'onglet "résultats"	24
3.2.4 Les rétroactions automatiques fournies à l'utilisateur.....	25
3.2.4.1 Le tuteur artificiel	25

3.2.4.2 Les résultats simulés	26
Chapitre 3 Analyse à priori	28
1 Analyse praxéologique générique.....	28
1.1 Méthode de dosage	28
1.1.1 Les méthodes classiques.....	28
1.1.2 Les méthodes instrumentales.....	28
1.2 Techniques d'exécution du dosage.....	29
1.2.1 Dosage par suivi de réaction (ou titrage).....	29
1.2.2 Le dosage direct.....	30
1.2.3 Le dosage par rapport à un étalon.....	30
1.2.4 Le dosage par rapport à une moyenne du coefficient inconnu.....	31
1.2.5 Le dosage par rapport à une courbe étalon	31
1.3 Praxéologie de référence générique.....	31
2 Analyse praxéologique spécifique à Copex-chimie	43
3 Praxéologies personnelles	51
Chapitre 4 Méthodologie.....	55
1 Recueil de données.....	55
2 Les erreurs dont les indicateurs étaient suffisantes.....	56
3 Analyse manuelle des erreurs des élèves – Recherche d'erreurs dans les historiques lorsque l'information donnée par les statistiques n'est pas suffisante	56
3.1 Les erreurs que l'on cherche	57
3.1.1 Utiliser une solution inadéquate pour rincer la fiole jaugée.....	57
3.1.2 Rinçage de la cuve dans l'étape 2 et/ou 3.....	57
3.1.3 Préparer les solutions de gamme étalon (GE) avec des produits non adaptés.....	57
3.1.4 Mesurer l'absorbance des solutions dans l'étape 2 qui sont inadéquates.....	58
3.1.5 La solution utilisée pour mesurer l'absorbance (ou spectre) dans l'étape 3 n'est pas le sirop de grenadine	58
3.1.6 Choix des concentrations des solutions de la gamme étalon selon un schéma du type 1,2,3,4 mL	59
3.1.7 Préparer une solution sans homogénéiser.....	59
3.1.8 Enregistrer la référence avec une solution inadéquate dans l'étape 2 ou 3	59
Chapitre 5 Les résultats et la discussion.....	60
1 Résultats liés au rinçage (Q1).....	60
2 Résultats liés à l'étalon et l'échantillon(Q2).....	62

<i>3 Résultats liés au domaine de validité de la loi de Beer-Lambert (Q3)</i>	66
<i>4 Résultats liés à notion de l'homogénéisation (Q4)</i>	67
<i>5 Résultats liés à notion de référence (Q5)</i>	67
<i>6 Résultats liés à notion de spectre et la longueur d'onde optimale (Q6)</i>	68
Conclusion.....	72
Bibliographie	73
Annexe 1	75
Annexe 2	77

Introduction

La recherche en didactique des sciences s'intéresse à la transmission des connaissances et l'analyse les difficultés des apprenants dans l'apprentissage. Les connaissances jouent un rôle très important pour l'apprenant. Quand l'apprenant a des connaissances autour d'un concept ou d'un problème, il peut résoudre ce problème, discuter, expliquer...

Les travaux pratiques dans les sciences expérimentales ont un rôle très important pour acquérir des connaissances, compétences théoriques et pratiques par l'élève. La démarche expérimentale est une forme de travaux pratiques où il faut proposer des expériences pour résoudre le problème posé. Ceci nécessite la conception d'un protocole expérimental par l'apprenant.

Notre recherche concerne la conception d'un protocole afin de doser le colorant de E124 dans un sirop de grenadine avec le logiciel copex-chimie dédié. L'apprenant doit prévoir les étapes expérimentales. Pour cela, il a besoin de se référer aux connaissances, soit théoriques, soit procédurales et faire le lien entre les deux types de connaissances pour construire le protocole demandé. Ceci devrait l'aider à donner du sens à ses connaissances. Dans ce cas là, la conception de protocole avec copex-chimie pourra ensuite aider l'apprenant dans d'autres situations de conception du protocole.

Concevoir le protocole avec copex-chimie pose le problème d'anticipation et de penser à enregistrer une action parce qu'il ne voit pas de matériels devant lui (rôle du milieu). Il pose également des problèmes liés aux concepts de chimie.

Nous nous intéressons aux erreurs des étudiants qui sont en lien avec les concepts chimiques. Nous allons dans notre recherche analyser les connaissances des élèves lors de la conception d'un protocole en suivant l'analyse praxéologique de Chevallard. Nous allons prévoir les techniques erronées possibles (connaissances erronées) lors de la réalisation des tâches demandée dans le logiciel copex-chimie. Nous tenterons d'expliquer pourquoi les étudiants utilisent ces connaissances erronées et leur raisonnement associé.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Chapitre 1, nous présentons le problématique et le cadre théorique.

Chapitre 2, nous présentons le contexte de notre travail.

Chapitre 3, nous présentons l'analyse a priori.

Chapitre 4, nous présentons la méthodologie utilisée.

Chapitre 5, nous présentons nos résultats avec les conclusions.

Chapitre 1 Problématique et cadre théorique

1 Etude bibliographique : Différents types de travaux pratiques (TP)

1.1 TP classique

Dans le laboratoire classique, « la structuration de la tâche de construction de protocole est généralement faite par l'enseignant. Ce dernier propose alors aux apprenants un protocole expérimental à exécuter qui peut se diviser en plusieurs parties, que nous avons appelées étapes » (Girault *et d'Ham* 2005). Selon Séré *et Beney* (1997), dans une séance de travaux pratiques classique en premier cycle, « les étudiants sont guidés par un polycopié apportant des informations théoriques et donnant des procédures expérimentales ». De nombreux travaux ont décrit les limites des TP classiques.

Séré *et Beney* (1997) ont montré que « les élèves réalisent le TP en découpant les consignes en actions élémentaires, qui sont immédiatement exécutées de façon séparées sans faire le lien entre elles ». Pendant les travaux pratiques, ils ont observé qu'il y a « une difficulté à faire correspondre les actions aux savoirs conceptuels en jeu. Il en résulte une difficulté à planifier les actions, c'est-à-dire à combiner la suite d'actions élémentaires qui permettent la réalisation de la consigne. La réalisation des consignes c'est une des origines de la difficulté à donner un sens physique à l'ensemble des actions élémentaires ». Bataille *et al.* (2009) ont indiqué que certains élèves (de BTS chimie seconde année et en classes préparatoires aux grandes écoles, option PC) considèrent le TP classique comme « juste une recette à suivre au mot près pour parvenir au résultat » ; pour d'autres, c'est la « crainte d'échouer, de ne pas comprendre ce qu'il faut faire » et enfin pour quelques-uns, c'est « une perte de temps puisqu'en cours on a déjà montré que ... ». Ces auteurs constatent que « ce sentiment peut avoir pour origine le fait qu'une grande majorité de TP est souvent trop dirigée, laissant ainsi peu d'initiative à l'étudiant ».

Beney (2004) critique le rôle du TP classique « On lui reproche notamment d'enfermer les apprenants dans une activité de simple exécution qui ne permet pas de construire des connaissances stables et transférables ».

Guillon (1995) a indiqué que dans les TP classiques, l'étudiant suit « les indications du polycopié ». Il suffit que l'étudiant commence à réaliser les mesures avec un montage des appareils déjà effectué par l'enseignant. Il a observé qu'il y a des phases absentes dans les TP classiques comme : la phase de questionnement, la recherche documentaire, l'élaboration d'un protocole d'expérience ou le protocole d'exploitation des mesures et la communication orale de la recherche ou du projet et de ses résultats.

Ces limites nécessitent de trouver d'autres démarches pour les TP, pour que leur rôle soit plus efficace. D'après Karelina *et Etkina* (2007), « les étudiants doivent acquérir non seulement la compréhension conceptuelle et quantitative des principes de la science, mais aussi la capacité de raisonner à partir des données, construire des modèles explicatifs, à concevoir des expériences pour tester des hypothèses, résoudre des problèmes complexes, et travailler en groupe ».

1.2 TP à problème ouvert

Develay (1989) montre que l'expérimentation ne constitue qu'une étape au cours de la méthode (ou de la démarche) expérimentale [...]. L'expérimentation constitue le processus qui conduit à partir de l'émission de l'hypothèse à la réalisation d'une expérience et à l'analyse de ses résultats.

Giordan (1999) caractérise la démarche de type expérimentale en précisant que trois principaux moments forts sont présents en permanence « Trois moments qui sont d'ailleurs difficile à séparer ; ils fonctionnent en général comme un tout, ou plutôt comme un système, avec des interactions multiples et des feed-backs. Ce système à trois paramètres comporte :

- une question,
- une hypothèse,
- une argumentation. C'est dans ce dernier cadre qu'interviennent des expériences ».

Le programme officielle (BOEN n^o 4, 29 avril) a indiqué le rôle de l'activité expérimentale pour confronter le modèle avec le monde réel dans la démarche expérimentale : « l'activité expérimentale offre la possibilité à l'élève de répondre à une situation-problème par la mise au point d'un protocole, sa réalisation, la possibilité de confrontation entre théorie et expérience et l'exploitation des résultats. Elle lui permet de confronter ses représentations avec la réalité. Elle développe l'esprit d'initiative, la curiosité et le sens critique ».

Guillon (1995) a montré l'intérêt de confronter une théorie avec le monde réel « la démarche théorique a elle-même besoin de la confrontation : sans cette confrontation avec les résultats expérimentaux, une théorie ne peut être validée ». Millar (2004) affirme que « les élèves doivent avoir des expériences d'agir sur le monde, à la lumière d'une théorie ou un modèle, et de voir les résultats. Seulement de cette manière ils peuvent arriver à une compréhension théorique des représentations que nous nous imposons sur le monde réel, afin de nous aider à expliquer et prédire son comportement ». En revanche, Meester (1995) montre que « le laboratoire n'est plus le lieu pour l'illustration et la confirmation de ce qui est enseigné dans les cours, mais il offre aux étudiants la possibilité d'être engagés dans des processus scientifiques ». Woolnough (1983 cité dans Meester 1995) a indiqué que parmi « les objectifs de travaux pratiques, apprendre à travailler comme un scientifique qui résout un problème, peut être mieux développé grâce à des investigations ou des projets de type ouvert ».

Dans les laboratoires nommés « Investigative Science Learning Environment » (ISLE), les élèves conçoivent leur protocole d'expériences de physique (Karelina et Etkina, 2007). Les élèves « construisent et testent des concepts de la physique en suivant un cycle de recherche scientifique. Ils utilisent des représentations multiples des données pour construire des explications possibles ou des relations mathématiques ». La démarche expérimentale est une forme de démarche d'investigation qui offre la possibilité de résoudre un problème par une approche expérimentale. « Une investigation dans l'enseignement est une tâche pratique où l'approche à suivre pour s'attaquer à une question ou résoudre un problème est ouverte. Les élèves peuvent décider ce qu'ils observent ou mesurent, ce qu'ils modifient ou manipulent, quel équipement ils utilisent (dans le cadre des ressources disponibles), etc » (Millar 1996).

Dans la démarche expérimentale, il y a la nécessité de construire un protocole pour résoudre un problème scientifique. « Apprendre à construire un protocole d'expérimentation est une étape importante dans une démarche expérimentale ; néanmoins, cet objectif d'apprentissage est généralement négligé dans l'enseignement secondaire ou universitaire » (Marzin *et al.* 2005). Par conséquent, le rôle de l'étudiant dans les TP à un problème ouvert sera plus proche du rôle d'un chercheur.

1.3 Concevoir le protocole

Nous nous intéressons, dans ce travail, à l'étape de conception du protocole.

Marzin *et al.* (2007) définissent le protocole comme une liste de tâches expérimentales organisées de façon temporelle et/ou logique, dont l'objectif est de déterminer des valeurs spécifiques en relation avec les hypothèses scientifiques qui sous-tendent l'expérience. Guillon (1995) montre l'intérêt de concevoir le protocole : « La phase d'élaboration du protocole expérimental et la phase de choix du mode d'exploitation des mesures semblent en effet particulièrement propices à une appropriation des articulations entre les diverses étapes des démarches scientifiques ». Girault *et d'*Ham (2005) constatent qu' « il apparaît que l'activité de construction de protocole proposée aide les apprenants à progresser dans l'acquisition de connaissances procédurales, en particulier celles qui permettent de faire fonctionner une connaissance théorique dans une situation expérimentale donnée ».

Selon Laugier *et* Dumon (2003), l'objectif de concevoir le protocole est d'observer et d'analyser le comportement des élèves face à la résolution d'un problème expérimental. « Il s'agit de placer les élèves dans une situation nouvelle pour eux : le protocole expérimental qu'ils devront mettre en œuvre n'est pas fourni par l'enseignant comme c'est traditionnellement le cas, mais doit être élaboré au sein d'un petit groupe de 3/4 élèves ». Marzin *et al.* (2005) montrent l'intérêt de concevoir le protocole avant d'exécuter une expérience : « L'élaboration par l'élève d'un protocole structuré avant la manipulation va lui permettre de donner du sens à son travail expérimental, c'est-à-dire de construire les connaissances procédurales mises en jeu au cours du TP, en faisant le lien entre les concepts connus au préalable et les tâches à réaliser pendant ce TP ». Arce *et* Betancourt (1997) ont découpé leur séance de TP en trois étapes pour résoudre un problème : exploration, interprétation et application. Les étudiants utilisent leurs connaissances existantes pour émettre des hypothèses. Ensuite ils construisent le protocole, recueillent et analysent leurs données. Ils ont constaté que les étudiants considèrent la conception d'une expérience comme une expérience stimulante et enrichissante. Les élèves montrent une meilleure compréhension des concepts liés à ces expériences dans les examens.

Les études de Karelina *et* Etkina (2007) et Etkina *et al.* (2010) dans le cadre des laboratoires ISLE ont montré que « les étudiants dans ces laboratoires acquièrent des capacités scientifiques telles que la capacité de concevoir une expérience pour résoudre un problème, la capacité à collecter et analyser les données, la capacité d'évaluer des hypothèses et des incertitudes et la capacité de communiquer. Les étudiants dans les laboratoires ISLE possèdent des comportements qui sont beaucoup plus près des comportements des scientifiques que les élèves dans les laboratoires traditionnels ». Etkina *et al.* (2010) ont constaté dans les laboratoires ISLE que lorsque les élèves sont engagés dans la conception des

expériences, « ils ont non seulement développé des compétences scientifiques, mais ils les utilisaient sans instructions et guidage ».

1.4 Les difficultés lors de la conception d'un protocole

Laugier *et* Dumon (2003) ont montré que la tâche d'élaborer un protocole est très difficile pour des élèves de seconde. « D'une part ils ne connaissent pas les techniques de laboratoire et ils ne savent pas manipuler le matériel. D'autre part, dans cette séance, ils sont totalement démunis lorsqu'il s'agit de mobiliser des connaissances de base sur les états de la matière ».

Ces élèves n'ayant jamais été jusqu'à présent en situation d'élaborer le protocole expérimental à mettre en œuvre, cette tâche leur apparaît non seulement difficile, mais risquée pour le matériel. Ils ont noté que « la plus grosse difficulté rencontrée par les élèves réside dans leur incapacité à anticiper » lors de la conception de l'expérience. Marzin *et al.* (2007) ont observé que pour des élèves de terminale S, « l'activité de conception du protocole pose des difficultés, notamment au niveau de l'organisation et de l'écriture des actions de protocole dans un temps forcément court ». Ils ont conclu que les difficultés des élèves dans cette activité « se situent au niveau de la structuration de la tâche expérimentale, parallèlement à l'explicitation des apprentissages visés au cours du TP ».

Etkina *et al.* (2010) ont montré que dans le cadre de ISLE, les étudiants ont des difficultés, lorsqu'ils commencent à concevoir des protocoles, en dépit d'un guidage fourni par des documents. Ce guidage correspond à des questions qui attirent l'attention des élèves sur les éléments de la démarche scientifique (ou sur des compétences scientifiques).

d'Ham (2009) a indiqué que les étudiants de terminale S interdisciplinaire (en géologie, biologie, physique et chimie) ont une grande difficulté lors de la conception d'un protocole. « Une des difficultés majeures est l'évaluation du protocole produit. En effet, l'expérimentation étant exécutée ultérieurement, cela prive l'élève de sa principale source de rétroactions : les données expérimentales obtenues ».

2 Problématique

Notre travail consiste à identifier et comprendre les difficultés que rencontrent des étudiants de licence 1^{ère} année (L1) lorsqu'ils conçoivent un protocole de dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine avec le logiciel copex-chimie.

Questions de recherche

Un certain nombre de difficultés peuvent être envisagées, telles que des difficultés liées à l'utilisation du logiciel copex-chimie (par exemple : la structuration du protocole telle qu'elle est imposée par le logiciel), d'autres liées au fait que le protocole soit écrit avant de réaliser la manipulation (difficultés d'anticiper) et surtout des difficultés liées aux connaissances de chimie.

Nous avons choisi de centrer notre étude sur les difficultés liées aux connaissances de chimie, ce qui nous permet de reformuler notre questionnement de la façon suivante.

Quelles sont les connaissances mobilisées par des élèves de L1 lorsqu'ils conçoivent un protocole dans le logiciel copex-chimie.

Pour répondre à cette question de recherche, nous allons répondre aux sous-questions suivantes :

Q1 : Les élèves sont amenés à rincer du matériel à plusieurs reprises (fiole jaugée et cuve spectrophotométrique). Quelles difficultés rencontrent-ils dans chaque cas dans le choix de la solution de rinçage ?

Q2 : Les élèves doivent préparer une gamme étalon avec une solution étalon (E124), puis doser le E124 dans le sirop de grenadine (l'échantillon). Comment les élèves perçoivent-ils la différence entre l'étalon et l'échantillon ?

Q3 : Comment les élèves prennent-ils en compte le domaine de validité de la loi de Beer Lambert lors du choix des concentrations des solutions de la gamme étalon ?

Q4 : Comment la notion d'homogénéisation est-elle prise en compte par les élèves lors de la préparation des solutions ?

Q5 : Comment la notion de référence est-elle prise en compte par les élèves lors des analyses spectrophotométriques qu'ils prévoient de réaliser ?

Q6 : Les élèves ont-ils des difficultés pour définir avec pertinence la(les) longueur(s) d'onde de mesure pour leurs analyses spectrophotométriques ?

3 Cadre théorique

Pour conduire cette recherche, nous nous situons dans l'analyse praxéologique de Chevallard.

Le système praxéologique est défini par un quadruplet :

- ✓ Type de tâche (T) et tâches (t).
- ✓ Technique (τ).
- ✓ Technologie (θ).
- ✓ Théorie (Θ).

Dans le cadre de l'application de l'analyse praxéologique à notre étude, nous considérons la conception du protocole pour doser l'espèce X dans l'échantillon Y comme un type de tâche essentiel. Nous voulons donc définir la technique pour réaliser ce type de tâche essentiel. Cette technique contient des sous types de tâches. Nous allons montrer les techniques possibles pour réaliser chaque sous type de tâche en précisant les technologies possibles pour chaque technique. Nous allons essayer de prévoir les techniques erronées réalisées par les étudiants lors de la conception du protocole. Ce qui nous permet de préciser la place de ces techniques par rapport à la praxéologie de référence et d'expliquer les connaissances erronées par la technologie.

Type de tâche (T) et tâches (t)

« A la racine de la notion de praxéologie se trouve les notions solidaires de tâche, t, et de type de tâches T, on écrira parfois : $t \in T$. Dans la plupart de cas, une tâche (et le type de tâches parent) s'exprime par un verbe : balayer la pièce, développer l'expression littérale donnée, diviser un entier par un autre » (Chevallard 1999).

« Au point de départ, il y a la notion de type de tâches, T. Rappelons seulement, ici, que les tâches auxquelles on se réfère se découpent dans toute la diversité de l'activité humaine. Résoudre une équation du second degré » (Chevallard 2000).

Par exemple : « le dosage du colorant X dans l'échantillon Y » est un type de tâche T, on parle dans ce cas de manière générale. En revanche, « le dosage de E124 dans le sirop de grenadine » est une tâche t car on traite un cas spécifique. Donc, une tâche t appartient à un type de tâche T.

Technique (τ)

« En toute institution, l'activité des personnes occupant une position donnée se décline en différents **types de tâches T**, accomplis au moyen d'une certaine **manière de faire, ou technique, τ** » (Chevallard 1997).

« Cette technique pourra varier dans le temps, mais aussi de pays à pays, et, plus généralement d'institution à institution » (Chevallard 2000).

Alors la technique, c'est la manière ou les manières possibles pour réaliser le type de tâche T. Par exemple, « le dosage d'un sel de KMnO_4 » est un type de tâche et pour faire ce dosage il existe plusieurs manières : dosage par titrage, dosage par la gamme étalon, Ce sont des techniques possibles pour effectuer le type de tâche T.

Technologie (Θ)

La technologie c'est le discours rationnel de la technique ou la(es) connaissance(s) qui justifie(ent) la technique. Parfois c'est la réponse de pourquoi on a utilisé cette technique.

« ...un discours rationnel (logos) sur la technique τ , discours ayant pour objet premier de justifier rationnellement la technique τ , en nous assurant qu'elle permet bien d'accomplir les tâches du type T, c'est-à-dire de réaliser ce qui est prétendu » (Chevallard 1999).

Exemple : un type de tâche T concernant le rinçage de la cuve, on utilise la solution à prélever pour rincer la cuve comme technique τ . La technologie qui justifie la technique est : le rinçage de la cuve est effectué avec la solution à prélever pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.

Théorie (Θ)

Le discours rationnel qui justifie la technologie c'est la théorie.

« A son tour, le discours technologique contient des assertions, plus ou moins explicites, dont on peut demander raison. On passe alors à un niveau supérieur de justification-explication-production, celui de la théorie... » (Chevallard 1999).

Chapitre 2 Contexte

Le travail demandé aux étudiants de licence 1^{ère} année (L1) est la conception d'un protocole expérimental afin de doser le colorant du E124 dans un sirop de grenadine par spectrophotométrie en utilisant le logiciel copex-chimie (<http://copex-chimie.imag.fr/>).

Il s'agit de mettre les étudiants de trois parcours : biochimie, biologie, sciences de la terre dans une situation proche de celle qu'ils devront faire dans la séance de TP pour concevoir le protocole afin de doser le fer(II) dans l'eau par spectrophotométrie.

1 L'unité d'enseignement SCI 121

L'unité d'enseignement SCI 121 intitulée « l'eau en sciences », présentée sous forme de TD et de TP en janvier 2010 s'est adressée aux étudiants de première année de licence (L1) se destinant aux parcours d'interface disciplinaires et/ou aux sciences expérimentales.

Le TD qui supporte notre étude est l'une des 6 séances de l'unité d'enseignement SCI 121. Il s'agit du TD de construction d'un protocole expérimental de dosage avec le logiciel copex-chimie, conçu spécifiquement pour cet exercice. Lors de ce TD, les étudiants sont mis dans une situation proche de celle qu'ils devront faire dans la séance de TP suivante, où ils devront concevoir le protocole de dosage du fer(II) dans l'eau par spectrophotométrie. Ce TD est un entraînement à la conception de protocole en sciences expérimentales.

Dans le TD étudié, nous allons nous intéresser aux erreurs des étudiants quand ils conçoivent le protocole de « dosage le colorant de E124 dans le sirop de grenadin » avec le logiciel copex-chimie.

2 Présentation du TP étudié

2.1 Analyse spectrophotométrique

L'expérience proposée aux étudiants de L1 dans le logiciel copex-chimie est un dosage spectrophotométrique permettant de déterminer la quantité de colorant E124 dans un sirop de grenadine.

2.2 Principes généraux

L'analyse colorimétrique est fondée sur l'observation des changements de couleur intervenant lorsqu'on fait varier la concentration de l'un des constituants d'un système chimique. La couleur provient généralement, soit de la formation d'un composé coloré lorsqu'on ajoute un réactif approprié, soit du constituant lui-même. Dans notre cas, la couleur est directement liée à la présence du colorant E124.

2.3 Le spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de déterminer la quantité de lumière absorbée par un échantillon à une longueur d'onde donnée. Dans le cas d'une solution colorée, il permet d'évaluer l'intensité de la coloration de la solution par mesure de l'absorption de la lumière dans le domaine du visible.

Les parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

- Une source d'énergie rayonnante.

- Un monochromateur, c'est-à-dire un dispositif pour isoler une radiation monochromatique du rayonnement de la source ou, plus exactement, de fines bandes d'énergie rayonnante.
- Des cuves de verre ou de silice pour recevoir le solvant et la solution étudiée.
- Un dispositif pour mesurer l'intensité (ou des) faisceau(x) d'énergie rayonnante traversant le solvant ou la solution.

2.4 Théorie de la spectrophotométrie et de la colorimétrie¹

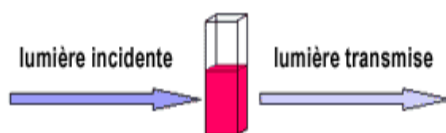
Un appareil de spectrophotométrie contient une source de lumière qui va émettre un rayonnement électromagnétique² dans une certaine gamme de longueur d'onde. Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu matériel, une partie de la lumière incidente est réfléchiée, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Donc : $I_0 = I_a + I_t + I_r$

Pour les interfaces air/verre, rencontrées quand on utilise des cuves de verre, environ 4% de la lumière incidente sont réfléchis. I_r est généralement supprimé de l'équation par le biais d'un artifice expérimental, par exemple en prenant une cuve de référence. On a donc

$$I_0 = I_a + I_t \quad (1)$$

La quantité de photons absorbés dépend :

- de la longueur d'onde de la lumière émise,
- de la nature des composés présents dans le milieu,
- de la quantité de molécules de chaque composé présent dans le milieu,
- de la longueur du trajet optique dans le milieu matériel.



2.5 Loi de Lambert

La loi de Lambert stipule que, lorsqu'une radiation monochromatique³ traverse un milieu transparent, la décroissance est proportionnelle à l'épaisseur du milieu et à l'intensité de la radiation. Il est équivalent de dire que l'intensité de la lumière transmise décroît exponentiellement quand l'épaisseur du milieu absorbant augmente linéairement. La loi peut s'exprimer par l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{dI}{d\ell} = kI \dots(2)$$

¹ La spectrophotométrie concerne à proprement parler les régions suivantes du spectre : ultraviolet de 185 à 400 n.m ; rayonnement visible, de 400 à 700 n.m ; infrarouge, de 0,76 à 15 μ m. La colorimétrie, quant à elle, s'intéresse uniquement à la région du rayonnement visible du spectre.

² Un rayonnement électromagnétique est constitué de particules appelées photons qui ont une masse nulle et une énergie $E = h\nu$ (J).
 ν : fréquence du rayonnement (s^{-1}) ; h : la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Jxs).

³ Une lumière monochromatique : c'est une lumière qui n'a qu'une seule longueur d'onde, autrement dit, une lumière où tous les photons ont la même énergie.

Où I l'intensité de la lumière incidente de longueur d'onde λ , ℓ l'épaisseur du milieu et k un facteur de proportionnalité. En intégrant l'équation (2) et en posant $I=I_0$ pour $\ell=0$, on obtient :

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = k\ell$$

ou, sous une autre forme : $I_t=I_0 e^{-k\ell} \dots(3)$

En passant des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux, on obtient :

$$I_t=I_0 e^{-0,4343k\ell} = I_0 e^{-K\ell} \dots(4)$$

Où $K= (k/2,3026)$, généralement nommé coefficient d'absorption, est défini comme étant l'inverse de l'épaisseur (ℓ en cm) nécessaire pour réduire l'intensité de la radiation d'un facteur 1/10. Cela résulte de l'équation (4), puisque l'on a :

$$I_t/I_0 = 0,1 = 10^{-K\ell} \text{ ou } K\ell=1 \text{ et } K = 1/\ell$$

Le rapport I_t/I_0 , proportion de lumière incidente que laisse passer une épaisseur ℓ du milieu, est appelé **transmittance**, T . Son inverse I_0/I_t , est l'**opacité**. L'**absorbance** A du milieu (autrefois appelée densité optique D ou l'extinction E) est donnée par :

$$A = \log (I_0/I_t) \dots(5)$$

Ainsi, pour un milieu d'absorbance égale à 1 pour une longueur d'onde donnée, la transmission de la lumière incidente à cette longueur d'onde est de 10 %.

2.6 Loi de Beer

Beer étudia l'effet sur l'absorption et la transmission d'un constituant coloré présent dans la solution. Il trouva la même relation (3) entre la transmission et la concentration que celle trouvée par Lambert entre la transmission et l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire que l'intensité d'un faisceau de lumière monochromatique décroît exponentiellement quand la concentration de la substance absorbante augmente. Cela peut être exprimé sous la forme :

$$I_t=I_0 e^{-kc}$$

$$= I_0 \times 10^{-0,4343kc} = I_0 \times 10^{-Kc} \dots(6)$$

Où c est la concentration et k et K des constantes. En combinant les équations (4) et (5), on obtient :

$$I_t = I_0 \times 10^{-ac\ell} \dots(7) \quad \text{ou} \quad \log(I_0/I_t) = ac\ell \dots(8)$$

Cette équation (8) est l'équation fondamentale de la colorimétrie et de la spectrophotométrie ; elle est souvent connue sous le nom de la **loi de Beer-Lambert** ou, plus récemment, sous celui de **loi de Beer**.

La valeur de a dépend des unités utilisées pour exprimer c : si c est en mol.L⁻¹ et ℓ en cm, on donne à a le symbole ϵ , appelé **coefficient d'absorption molaire** (Mendham *et al.* 2006).

Notons qu'il existe une relation entre l'absorbance A , la transmittance T et le coefficient d'absorption molaire, car on a : $A = \text{Log}(I_0/I) = \varepsilon \cdot \ell \cdot c = -\text{Log} T$

A : absorbance de la solution (sans unité).

ℓ : épaisseur de la solution traversée par la lumière (en cm).

c : concentration molaire de l'espèce colorée (en mol.L⁻¹).

ε : coefficient d'absorption molaire qui dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée et de la nature de l'espèce dissoute (en L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Les valeurs d'absorbance couramment délivrées par les spectrophotomètres sont comprises entre 0 et 2,0. Une absorbance égale à 1 signifie que 10% de la lumière sont transmis (pour $A = 2,0$ moins de 1% de la lumière incidente a traversé la solution).

Remarque1 : la loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si la concentration de l'espèce colorée n'est pas trop forte (si l'absorbance n'est pas trop grande).

Remarque 2: pour préciser le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, il faut connaître la sensibilité du détecteur pour l'absorbance dans le spectrophotomètre. Il existe deux domaines : le premier correspond à une absorbance entre 0,1 et 0,8 tandis que le deuxième domaine correspond à l'intervalle d'absorbance 0,1-1,5 (Christian, 2004).

2.7 Dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine avec copex-chimie

Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.

L'absorbance A d'une solution diluée contenant une espèce colorée comme E124 est proportionnelle à la concentration molaire c de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux :

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$$

On repère les données dans le logiciel Copex-chimie en tapant sur les consignes. On trouve les données suivantes :

- La cuve est en quartz avec une largeur de 1 cm,
- L'ordre de valeur de $\varepsilon_{\lambda_{\text{Amax}}}$ est de 10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹,
- Le spectrophotomètre a une gamme de mesure qui couvre l'UV et le visible (de 190 nm à 1000 nm) et a des conditions de mesure optimales pour $A=0,05$ à $A=1,5$.

On utilise une solution de E124 de concentration connue (5.10⁻⁴ mol.L⁻¹) pour préparer une gamme étalon qui servira à calculer la valeur de ε . Cette valeur sera utilisée pour déterminer la concentration en E124 dans le sirop de grenadine par la mesure de l'absorbance de celui-ci. Les tâches qui sont à la charge de l'étudiant:

- 1- Rincer la fiole jaugée avec le solvant adéquat avant de préparer la solution.
- 2- Préparer les solutions de la gamme étalon qui sont dans le domaine de validité de la loi de Beer-lambert par dilution d'une solution étalon E124 de concentration connue avec de l'eau distillée comme solvant.

A partir de l'ordre de valeur $\varepsilon_{\lambda_{\text{Amax}}}$, valeurs optimales de l'absorbance et largeur de la cuve, on peut calculer le domaine de validité de la loi de Beer Lambert.

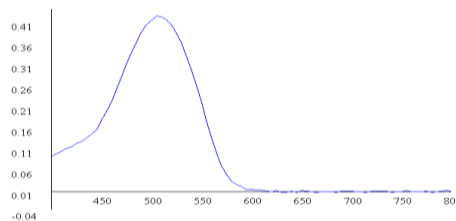
$$C_{\max} = A_{\max} / \epsilon \cdot l = 1,5 / 10^4 \times 1 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$C_{X_{\min}} = A_{\min} / \epsilon \cdot l = 0,05 / 10^4 \times 1 = 0,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

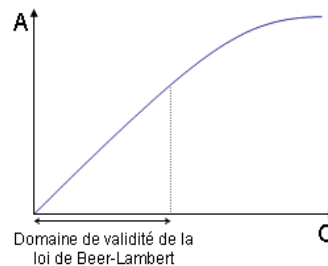
C'est-à-dire, on peut utiliser les concentrations de la gamme étalon (GE) telles que :

$$0,05 \times 10^{-4} \leq C_{E124} \leq 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

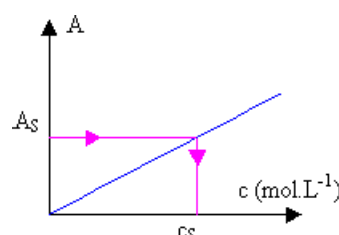
- 3- Homogénéiser la solution préparée.
- 4- Rincer la cuve avant de réaliser la référence, le spectre ou mesurer l'absorbance avec la solution à prélevée.
- 5- Enregistrer la référence avec l'eau distillée sur toute la gamme de longueur d'onde.
- 6- Réaliser le spectre $A = f(\lambda)$ pour une solution de la gamme étalon.



- 7- Déterminer la longueur d'onde optimale de mesure à partir du spectre réalisé dans l'étape précédente.
- 8- Mesurer les absorbances des solutions de la GE à longueur d'onde choisie dans l'étape 7.
- 9- Tracer la courbe étalon, $A = f(C)$ pour déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire de E124.



- 10- Mesurer l'absorbance du sirop de grenadine à la même longueur d'onde que celle utilisée pour les solutions de la GE.
- 11- Si l'absorbance du sirop est hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, réaliser une dilution du sirop de grenadine et refaire une mesure d'absorbance sur la solution diluée



12- Calculer la concentration de E124 dans le sirop de grenadine en mol.L⁻¹ et mg.L⁻¹.

$$C_{\text{mol.L}^{-1}} = (A_{\text{échantillon}} / l \cdot \epsilon_{\text{E124}, \lambda(\text{max})}) \times f.$$

On appelle facteur de dilution : $f = V_{\text{dil}} / V_{\text{mère}}$, où $f=1$ s'il n'y a pas de dilution.

Puis calculer la concentration en mg.L⁻¹ : $C_{\text{mg.L}^{-1}} = C_{\text{mol.L}^{-1}} \times M_{\text{E124}} \times 1000$.

On a $C_{\text{mol.L}^{-1}} = n_{(\text{mol})} / V_{(\text{litre})} = m_{(\text{gr})} / M_{\text{E124 (gr.mol}^{-1})} \times V_{(\text{litre})} \implies$

$$C_{\text{gr.L}^{-1}} = C_{\text{mol.L}^{-1}} \times M_{\text{E124 (gr.mol}^{-1})} \implies$$

$$C_{\text{mgr.L}^{-1}} = C_{\text{gr.L}^{-1}} \times 1000 = C_{\text{mol.L}^{-1}} \times M_{\text{E124 (gr.mol}^{-1})} \times 1000$$

3 Présentation de copex-chimie

Le logiciel Copex-chimie est accessible via internet (<http://copex-chimie.imag.fr/>).

Il faut s'identifier pour accéder à copex-chimie.

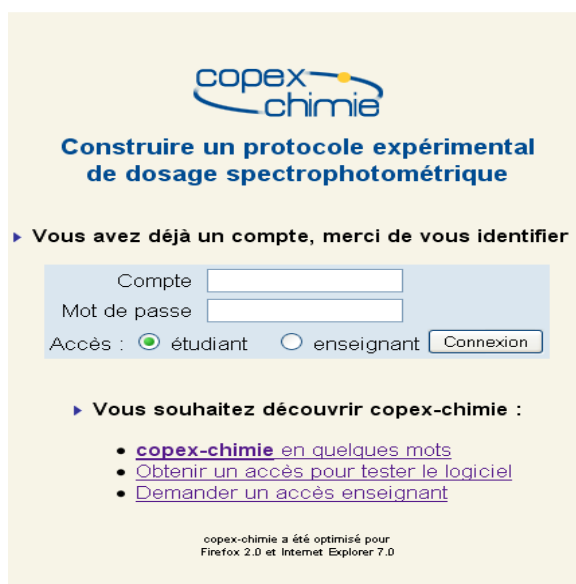


Fig. 1 : l'interface de connexion à copex-chimie.

3.1 Les consignes d'utilisation de copex-chimie

Lors de la première connexion à copex-chimie, le logiciel émet une notification qui invite à consulter les consignes:

Avant de commencer à travailler sur copex-chimie, vous devez tout d'abord prendre connaissance des consignes décrivant le travail à effectuer : cliquez sur le lien [Consignes](#) en haut à droite de l'écran. Nous vous conseillons aussi de consulter l'aide du logiciel.



Fig. 2 : l'interface d'accueil de copex-chimie avec un message d'information.

Dans les consignes (voir annexe1), on peut y trouver :

- Le contexte du travail proposé aux étudiants : *Le sirop de grenadine est rouge. Rouge comme la grenade ? Oui... Mais en fait, dans certains sirops, la couleur est produite par un colorant ajouté : le colorant E124.*
- L'objectif du travail proposé est de *déterminer la concentration du E124 dans un échantillon de sirop qui vous est fourni.*
- La technique utilisée : *le spectrophotomètre mesure les modifications subies par un faisceau de lumière quand il traverse un échantillon : la lumière est plus ou moins absorbée par l'échantillon selon la nature et la concentration des produits contenus dans l'échantillon.*
- Les étapes pour réaliser le travail.
- Les produits chimiques et le matériel disponibles.

Il est nécessaire de lire les consignes attentivement pour comprendre le problème posé, repérer les paramètres donnés, les matériaux disponibles et tout ce qui aide à construire le protocole demandé.

3.2 L'interface du logiciel Copex-chimie

L'interface contient deux parties : la partie gauche contient trois onglets : Actions, Cours, Résultats. La partie droite contient le "cahier de laboratoire" de l'utilisateur. L'image suivante est une copie de cette interface :

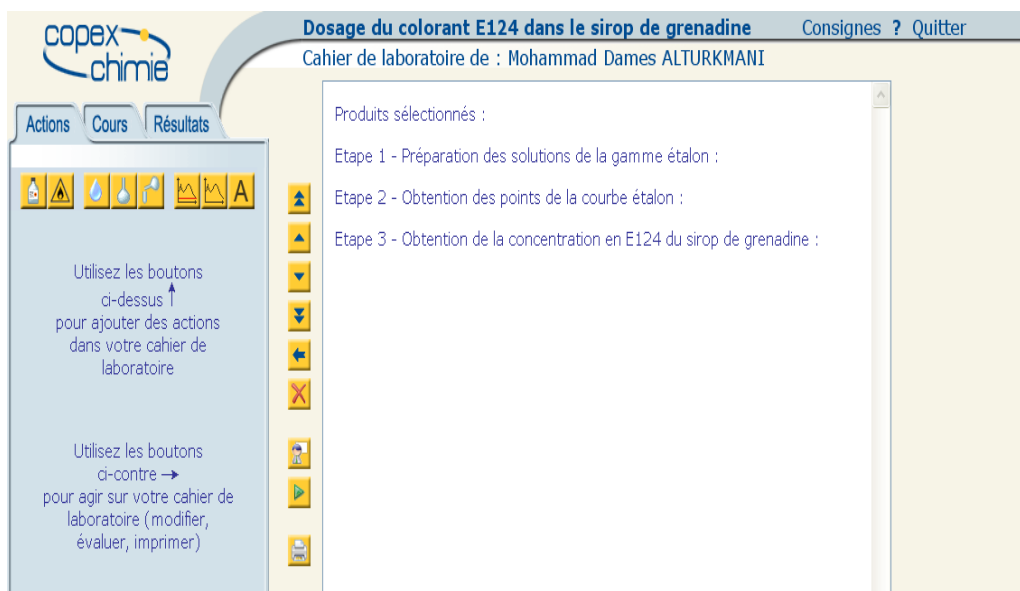


Fig. 3 : l'interface de travail de copex-chimie.

3.2.1 Les Principales fonctionnalités de l'interface copex-chimie (Fig. 4)

- 1- Les onglets permettent d'accéder à différentes tâches : spécifier des actions constitutives du protocole, consulter le cours et proposer des résultats.
- 2- Les étapes du cahier de laboratoire se complètent au fur et à mesure de la spécification des différentes actions.
- 3- L'accès aux consignes du TP.
- 4- Boutons permettant de sélectionner un type d'action à réaliser : sélectionner un produit, consulter sa fiche de sécurité, préparer une solution, enregistrer un spectre ...
- 5- Sélection de l'étape du protocole dans laquelle l'action sera insérée.
- 6- Boutons permettant de déplacer, modifier ou supprimer une action sélectionnée dans le cahier de laboratoire.
- 7- Bouton permettant d'obtenir des informations sur l'avancée du travail (tuteur artificiel).
- 8- Accès aux résultats simulés.

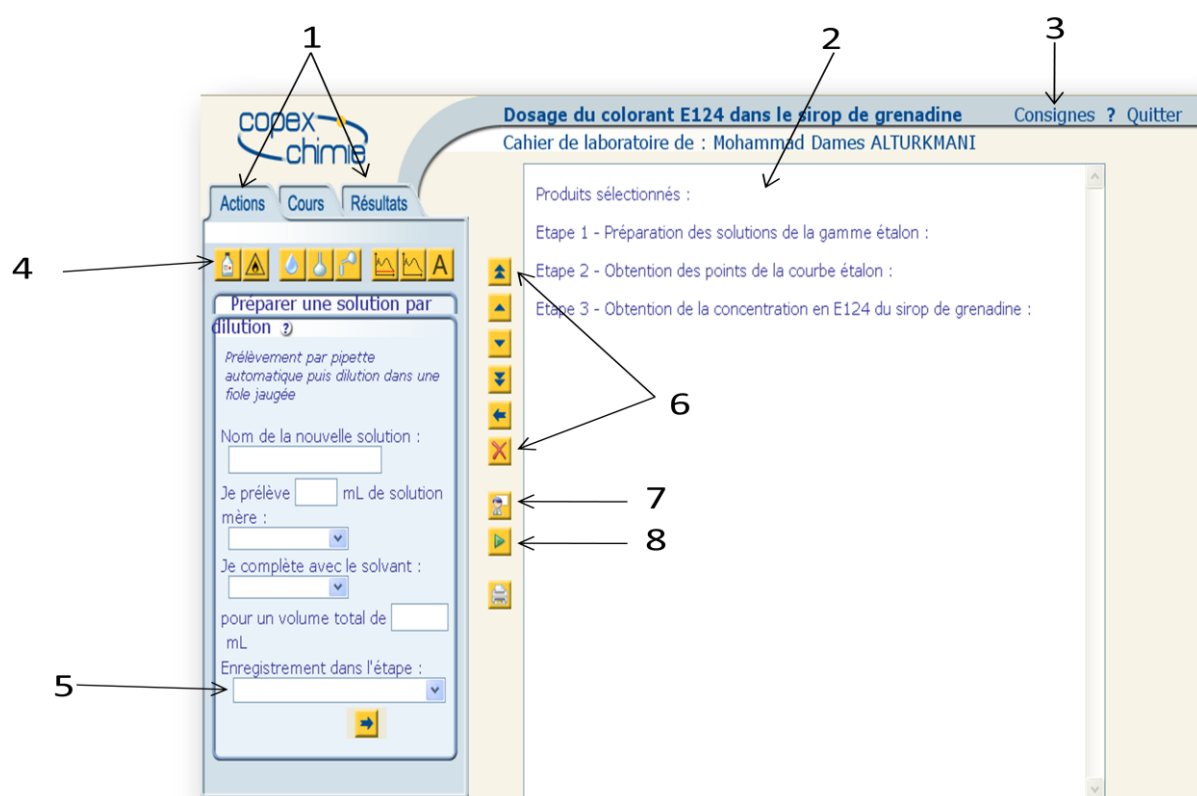


Fig. 4 : Les Principales fonctionnalités de l'interface copex-chimie.

3.2.2 La partie droite de l'interface (le cahier de laboratoire)

Dans le cahier de laboratoire on voit que le protocole de l'étudiant est découpé en quatre étapes qui correspondent à une procédure classique en chimie analytique : le dosage d'un composant (ici le E124) avec utilisation d'une courbe étalon. - Ces étapes sont les suivantes :

- Produits sélectionnés.

- Etape 1 : Préparation des solutions de la gamme étalon.
- Etape 2 : Obtention des points de la courbe étalon.
- Etape 3 : Obtention de la concentration en E124 du sirop de grenadine.

3.2.3 La partie gauche de l'interface

3.2.3.1 L'onglet "Actions"

Dans le logiciel copex-chimie, *le choix des paramètres décrivant l'expérimentation n'est plus à la charge de l'élève, il est imposé par le format des actions du protocole. En effet, les actions sont décrites dans le logiciel avec certain nombre de paramètres et seul le choix des valeurs de ces paramètres est à la charge de l'élève.* (d'Ham 2005)

Il existe huit actions dans le logiciel copex-chimie découpées en trois groupes :

- Le premier groupe contient deux actions : sélectionner les produits ; consulter une fiche de sécurité.
- Le deuxième groupe contient trois actions : rincer ; préparer ; Homogénéiser.
- Le troisième groupe contient trois actions : enregistrer le spectre de référence (blanc) ; réaliser un spectre ; mesurer une absorbance.

L'étudiant choisit les actions qui permettront de réaliser chaque étape. *Ces actions sont définies comme des procédures génériques à instancier avec les paramètres adaptés à la situation.*

Pour enregistrer une action, il faut donner une valeur à chacun de ses paramètres. Par exemple pour le rinçage du matériel, il faut préciser quel matériel doit être rincé et quelle est la solution de rinçage. Finalement, pour valider l'action il est nécessaire de préciser l'étape dans laquelle elle sera placée (Fig. 5,a).

Pour donner un autre exemple : si l'élève choisit de faire une mesure d'absorbance, il doit obligatoirement spécifier deux paramètres : solution à mesurer et longueur d'onde de mesure (Fig. 5,b).

Fig. 5,a : Action « rincer »

Fig. 5,b : Action « mesure une absorbance »

Chaque action spécifiée dans la partie gauche, va être placée dans la partie droite lors de la validation sous forme d'une phrase décrivant cette action.

Par exemple, pour les deux actions décrites ci-dessus, on obtiendra les phrases suivantes dans le cahier de laboratoire :

- "Je rince le matériel : fiole jaugée avec la solution : eau."

- "Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution : S1.
J'effectue une mesure d'absorbance de la solution : S1 à 503 nm."

Le logiciel donne la possibilité de modifier le contenu des actions une fois spécifiées, de changer leur position ou de les supprimer.

3.2.3.2 L'onglet "cours"

Cette partie contient deux menus qui permettent d'accéder à des ressources textuelles de cours (pages html) :

Aspect théorique : toutes les notions théoriques nécessaires pour construire le protocole :

- sirop de grenadine,
- principe physique de la spectrophotométrie,
- spectrophotomètre UV visible,
- spectrophotomètre : loi de Beer Lambert,
- dosage par spectrophotométrie.

Aspect pratique : toutes les notions pratiques qui concernent la partie manipulation de l'expérimentation :

- produits chimiques,
- préparer une solution par dilution,
- rincer,
- homogénéiser.

On peut accéder à l'onglet cours et consulter les pages de cours à tout moment.

3.2.3.3 L'onglet "résultats"

Lorsque le protocole est finalisé, qu'il a été validé par le tuteur et que les résultats simulés ont été fournis à l'étudiant, ce dernier peut traiter les résultats et vérifier la validité des ses calculs dans cet espace du logiciel.

L'onglet "résultats" est séparé en trois parties :

1- l'espace d'enregistrement de notes permet à l'étudiant de garder la trace de notes concernant ses résultats.

2- le bouton **Tracer** permet d'accéder à un grapheur. Sur ce grapheur, l'étudiant doit reporter les valeurs expérimentales simulées de sa gamme étalon dans un graphe $A = f(C)$. Par une modélisation linéaire de ces points, il peut calculer la valeur de coefficient d'absorption.

3- le bouton **Evaluer** permet d'obtenir une évaluation des résultats finaux déterminés par l'étudiant. Il doit entrer les valeurs suivantes : la longueur d'onde utilisée, le coefficient d'absorption molaire calculé par modélisation linéaire et les valeurs de concentration du E124 dans le sirop de grenadine en mol.L^{-1} , et en mg.L^{-1} .

Le logiciel vérifie la validité de ces résultats et fournit une rétroaction succincte : vrai (une coche verte) ou faux (une croix rouge).

La figure 6 montre les trois composants de champ Résultats.

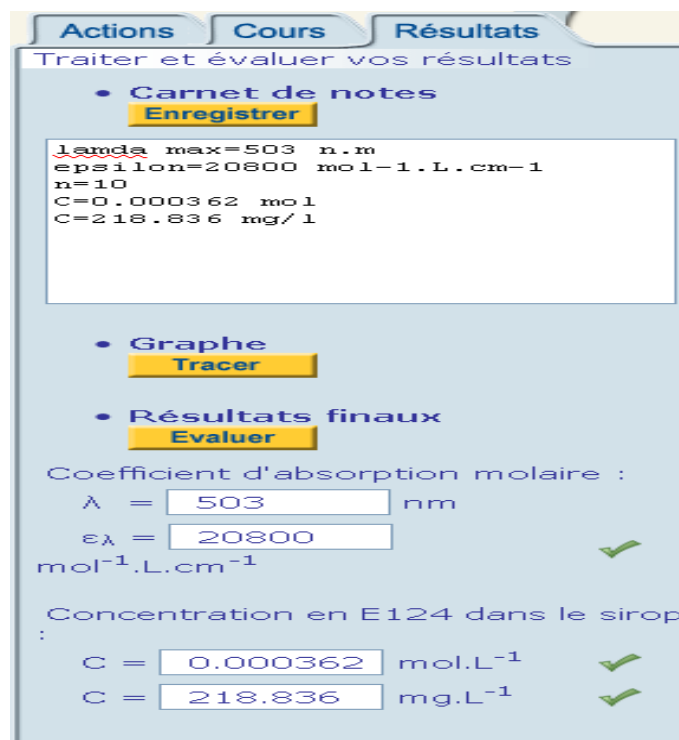



Fig. 6 : champ résultats

3.2.4 Les rétroactions automatiques fournies à l'utilisateur

3.2.4.1 Le tuteur artificiel

Au court de leur travail de conception expérimentale, les étudiants ont la possibilité de faire évaluer leur protocole par l'utilisation du bouton  "faire valider le cahier de laboratoire par le tuteur artificiel".

Le tuteur artificiel permet d'accéder à des informations sur l'état d'avancement de leur travail, sur les éventuelles erreurs réalisées et d'obtenir de l'aide en fonction du contexte

(Marzin 2005). Les trois niveaux de rétroaction du tuteur sont présentés dans la figure 7 : *le premier niveau indique l'avancement du protocole étape par étape (évaluation globale) ; le deuxième niveau donne le nombre et le type des erreurs d'une étape sélectionnée ; le troisième niveau décrit une erreur sélectionnée* (Marzin 2005).

Par exemple, si l'élève prépare une solution sans rincer la fiole jaugée il obtiendra les rétroactions suivantes du tuteur artificiel : le premier niveau sera une évaluation globale concernant les erreurs détectées dans chaque étape ; en cliquant sur l'icône "+", l'étudiant accède au deuxième niveau qui indique qu'une erreur de rinçage est présente dans le protocole ; un nouveau clic sur l'icône "+" permet d'accéder au troisième niveau dans lequel l'erreur est décrite plus finement ainsi : "Vous devez rincer le matériel avant de l'utiliser". Pour les deuxième et troisième niveaux, l'étudiant a accès à une icône "?" qui renvoie vers le texte de cours correspondant, soit au type d'erreur détecté (niveau 2), soit à l'erreur précise détectée (niveau 3).

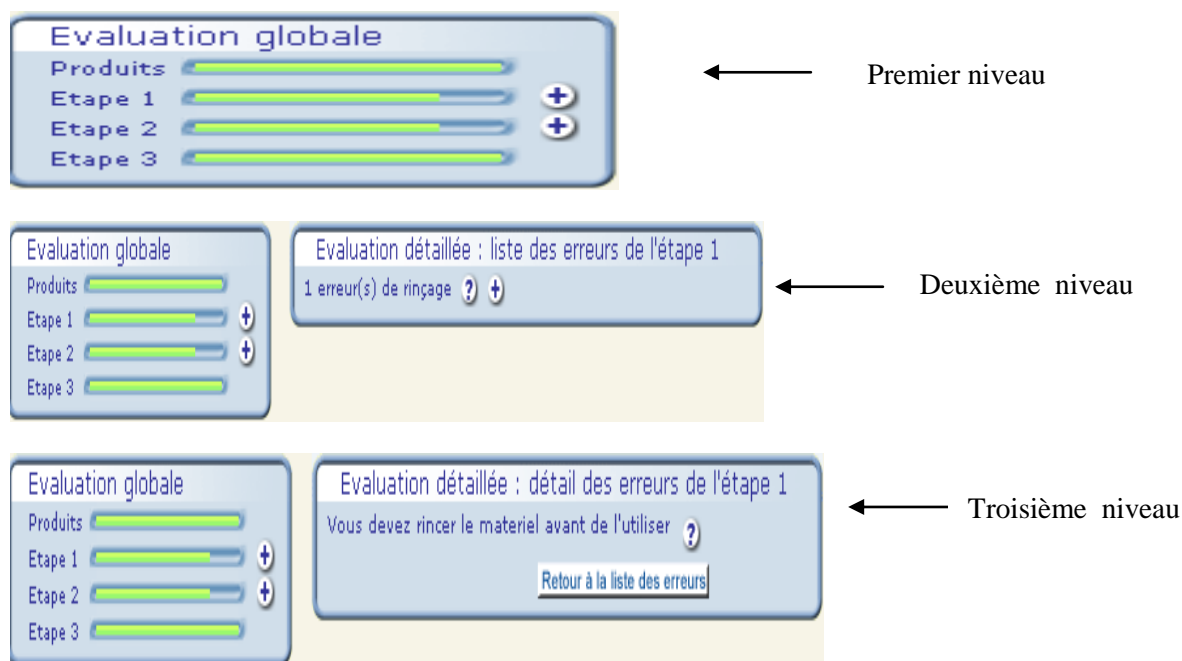


Fig. 7 : Les trois niveaux de rétroaction donnés par le tuteur informatisé

3.2.4.2 Les résultats simulés

Les élèves peuvent obtenir les résultats simulés correspondant à leur protocole, en cliquant sur le bouton "obtenir les résultats simulés correspondant au protocole réalisé".

Les résultats simulés sont les mesures d'absorbance ainsi que les spectres UV-visibles enregistrés dans l'étape 2 ou 3 du cahier de laboratoire.

La forme sous laquelle les résultats simulés sont fournis à l'étudiant est présentée ci-dessous :

Vérification de votre protocole - étapes 1-2

Au vu de votre cahier de laboratoire (solutions utilisées, rinçages effectués et références enregistrées) nous vous proposons de consulter un aperçu des résultats des mesures spectrophotométriques correctement effectuées :

- Spectre de la solution s1 sur la gamme de mesure 400 - 800 nm
- Valeur de l'absorbance de la solution s1 à la longueur d'onde de 503 nm
- Valeur de l'absorbance de la solution s2 à la longueur d'onde de 503 nm
- Valeur de l'absorbance de la solution s3 à la longueur d'onde de 503 nm

Continuer

Quand on clique sur la première phrase, le tuteur donne le spectre simulé de la solution S1.

Si on clique sur la phrase "Valeur de l'absorbance de la solution s1 à la longueur d'onde de 503 nm", le tuteur donne la valeur simulée de l'absorbance de cette solution à la longueur d'onde spécifiée.

Si on clique sur "continuer", les résultats de l'étape 3 seront proposés :

Vérification de votre protocole - étapes 1-3

Au vu de votre cahier de laboratoire (solutions utilisées, rinçages effectués et références enregistrées) nous vous proposons de consulter un aperçu des résultats des mesures spectrophotométriques correctement effectuées :

- Valeur de l'absorbance de la solution sirop de grenadine à la longueur d'onde de 503 nm
- Valeur de l'absorbance de la solution S12 à la longueur d'onde de 503 nm

Continuer

Si on clique sur "continuer" on revient au cahier de laboratoire.

L'annexe 2 montre un exemple de cahier de laboratoire qui correspond au protocole expert de dosage du E124 dans le sirop de grenadine.

Chapitre 3 Analyse à priori

Nous allons analyser la conception d'un protocole en utilisant l'analyse praxéologique.

Au début, nous allons analyser la conception d'un protocole de manière générique, puis analyser la conception d'un protocole dans le cas spécifique de copex-chimie. Enfin, nous allons analyser les erreurs des étudiants lors de la conception d'un protocole avec copex-chimie selon la praxéologie personnelle.

1 Analyse praxéologique générique

T : Concevoir un protocole pour le dosage d'une espèce X dans l'échantillon Y.

Les analystes ont souvent l'embarras du choix entre les différentes méthodes possibles pour analyser un échantillon donné. Ils devront donc être au courant des détails pratiques propres à chaque technique et des principes théoriques sur lesquels elle s'appuie. Ils devront également connaître les conditions de fiabilité de chaque méthode, envisager les interférences possibles et trouver la meilleure façon de contourner les difficultés.

Parmi les facteurs importants à prendre en compte lors du choix d'une méthode d'analyse, il faut considérer, entre autres : a) la nature de l'information recherchée, b) la taille de l'échantillon disponible et la proportion du constituant à analyser et c) le but pour lequel les données analytiques sont requises (Mendham *et al.* 2006).

1.1 Méthode de dosage

Il existe les méthodes classiques et les méthodes instrumentales pour réaliser le dosage:

1.1.1 Les méthodes classiques

Au début de la chimie, la plupart des analyses étaient effectuées en séparant les composants de l'échantillon auxquels on s'intéressait (les analytes) par précipitation, extraction ou distillation. **Dans le cas d'une analyse quantitative**, la quantité d'analyte était obtenue à partir de pesées ou de titrage. En gravimétrie, on mesurait la masse d'analyte ou celle d'un composé produit à partir de celui-ci.

Dans les méthodes par titrage, on déterminait le volume ou la masse d'un réactif étalon nécessaire pour réagir quantitativement avec l'analyte.

1.1.2 Les méthodes instrumentales

Tout au début du vingtième siècle, les chimistes ont commencé à tirer parti de certains phénomènes autres que ceux auxquels recourent les méthodes classiques pour résoudre les problèmes analytiques. Ainsi, ils ont commencé à exploiter les propriétés physiques des analytes- la conductivité, le potentiel d'électrode, l'absorption ou l'émission de lumière...-

pour analyser quantitativement des composés inorganiques, organiques ou biochimiques. Les méthodes instrumentales sont basées sur des phénomènes connus (Douglas *et al.* 2003).

La grandeur physique mesurée (l'absorbance, la conductivité...) dans les conditions spécifiques selon chaque méthode instrumentale a généralement une relation proportionnelle avec la concentration de l'espèce étudiée. **$G=f(C)$ où $G=KC$.**

- Si on a une solution colorée, on utilise la spectrophotométrie qui repose sur la loi de Beer-Lambert **$A = \log I / I_0 = \epsilon \cdot l \cdot C$**
Propriété caractéristique de cette méthode : absorption du rayonnement visible (ou UV pour des composés non colorés).

- On utilise la conductimétrie quand on a une solution ionique à doser. Cette méthode n'est pas spécifique d'un ion.

$$G = 1/R = I/U$$

G : la conductance (en siemens S).

I : l'intensité et U la tension du courant.

La conductivité σ est obtenue à partir de la conductance par la formule : **$\sigma = G \cdot K$.**

K (en cm^{-1}) est la constante caractérisant la cellule de mesure : **$K = l/s$** , où s est la surface d'une plaque et l est la distance entre 2 plaques.

Propriété caractéristique de cette méthode : la résistance électrique.

- Si on a un acide ou une base on peut utiliser : la potentiométrie ;
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$; la pH-métrie.

- Certains ions peuvent être dosés par potentiométrie avec une électrode sélective (sensibilité de l'électrode sera vers cet ion), par exemple Ag^+ ...

La loi de Nernst :

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

e : potentiel d'équilibre thermodynamique;

e^0 : potentiel standard du système électrochimique M^{n+}/M ;

R : constante des gaz parfaits. $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : température en kelvin ;

F : le Faraday est la charge électrique d'une mole d'électrons : $1F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En se plaçant à une température de 25°C et en convertissant le logarithme népérien en logarithme décimal on obtient : **$e = e^0 + (0,059/n) \times \log [M^{n+}]$.**

Propriété caractéristique de cette méthode : le potentiel électrique.

- Méthode pour doser les traces comme : polarographie ASV, CSV (Propriété caractéristique de cette méthode : courant électrique);

1.2 Techniques d'exécution du dosage

Ensuite, il y a plusieurs techniques possibles pour exécuter le dosage:

1.2.1 Dosage par suivi de réaction (ou titrage)

Un titrage est une technique utilisant une réaction chimique. Réaliser un titrage consiste, en fait, à mettre en œuvre une transformation chimique totale et rapide impliquant un réactif titrant et un réactif titré unique.

Si le réactif titré est l'espèce A que l'on souhaite doser, alors le titrage est dit direct. La concentration [A] de l'espèce A est directement déduite du volume V_b de la solution titrante qu'il a fallu verser pour arriver à l'équivalence, donc pour faire disparaître la totalité de l'espèce A.

On est souvent amené à réaliser des titrages indirects. Cela consiste à faire réagir la totalité de l'espèce A (que l'on souhaite doser) avec un réactif B que l'on aura versé en quantité connue et en excès. Cette réaction préliminaire a pour équation : $A + B \rightarrow C + D$.

Le titrage direct de l'espèce B restante ou des espèces C ou D formées permet de déterminer la quantité d'espèce A initialement présente.

Le titrage indirect est recommandé :

- Lorsqu'il n'existe pas de réactif capable de réagir rapidement et totalement avec l'espèce à doser tout en étant inerte vis-à-vis des autres espèces de la solution analysée ;
- Si on n'a aucun moyen, par titrage direct, de détecter l'équivalence.

La réaction support d'un titrage direct ou indirect peut être une réaction d'oxydoréduction, acido-basique, de complexation...l'équivalence peut être repérée par un changement de couleur de la solution titrée (ou en utilisant l'indicateur) ou grâce à un suivi conductimétrique, mesure de son absorbance...mais aussi par une brutale variation de son pH.

1.2.2 Le dosage direct

La façon la plus simple de réaliser un dosage est de mesurer la grandeur physique (absorbance, conductivité, courant,...) de l'échantillon dans les conditions spécifique de chaque technique instrumentale utilisée. Si le coefficient est connu, et si on sait que l'on est dans le domaine d'application de cette technique, on a alors pour l'exemple de la conductimétrie : $G = KC \Rightarrow C = G / K$.

1.2.3 Le dosage par rapport à un étalon

Cette méthode est plus sûre que le dosage direct. D'autre part elle ne nécessite pas de connaître au préalable la valeur du coefficient.

Le principe est de préparer une solution avec une concentration connue en produit que l'on cherche à doser (cette concentration étant si possible la plus proche possible de la concentration dans l'échantillon à doser). On fait la mesure de grandeur physique de cette solution. Si on est dans le domaine d'application de cette technique, on va pouvoir alors calculer le coefficient inconnu. Par exemple, pour la conductimétrie, il s'agit de K ($K = G / C$).

Cette méthode se termine alors comme le dosage direct, en prenant une mesure de grandeur physique pour l'échantillon.

1.2.4 Le dosage par rapport à une moyenne du coefficient inconnu

Pour obtenir une valeur fiable pour le coefficient, il est conseillé de faire au moins 3 solutions et 3 mesures de grandeur physique, et de faire une moyenne pour déterminer la valeur du coefficient à utiliser. Il faut noter que le fait de déterminer le coefficient à partir d'une seule mesure n'est pas idéal, c'est pour cela que l'on fait 3 mesures de grandeur physique.

1.2.5 Le dosage par rapport à une courbe étalon

Il s'agit de l'étude de la relation entre une grandeur physique (absorbance, conductivité, courant,...) et différentes concentrations connues de l'espèce X. On trace la représentation graphique, par exemple $A=f(C_x)$. Cette représentation est appelée : courbe d'étalonnage ou courbe étalon. On mesure ensuite cette grandeur pour la solution de l'échantillon Y qui contient X inconnue ; la valeur de concentration de X dans l'échantillon Y est alors déduite de la courbe d'étalonnage.

Dans cette étude, on va utiliser la cinquième technique (1.2.5) pour exécuter le dosage c'est le **Dosage par rapport à une courbe étalon** comme une technique de référence.

1.3 Praxéologie de référence générique

T : Concevoir un protocole pour le dosage d'une espèce X dans l'échantillon Y.

$\tau = \{T_1, T_2, T_3\}$ où

T₁ : Préparation des solutions de la gamme étalon. La technique décrite n'est pas spécifique de la grandeur physique mesurée, sauf pour le type de tâche T_{1,3}.

T₂ : Obtention des points de la courbe étalon. La technique décrite est spécifique de la spectrophotométrie, méthode utilisée pour mesurer des absorbances.

T₃ : Obtention de la concentration en X du Y. La technique décrite est spécifique de la spectrophotométrie, méthode utilisée pour mesurer des absorbances.

T₁ : Préparation des solutions de la gamme étalon.

On prépare une série de solutions (contenant le soluté à étudier) à différentes concentrations.

Il y a deux techniques possibles afin de préparer une gamme étalon :

$\tau_{1,a}$: Les solutions sont de concentrations voisines : dans ce cas, elles sont toutes préparées par dilution à partir d'une solution mère (solution initiale de concentration élevée) en choisissant des volumes différents de solution mère pour chaque dilution.

$\tau_{1,b}$: Les solutions sont de concentrations très différentes, tel qu'il est nécessaire de prélever des volumes trop petits de solution mère pour être précis dans la dilution : dans ce cas, les solutions sont préparées par dilutions « en cascade » : si la solution S₁ est préparée à partir de S₀, alors S₂ est préparée à partir de S₁, puis S₃ à partir de S₂...

Dans les deux cas ($\tau_{1,a}$ ou $\tau_{1,b}$), on peut utiliser la technique suivante pour réaliser la préparation des solutions de la gamme étalon :

$$\tau_1 = \{T_{1,1}; T_{1,2}; T_{1,3}; T_{1,4}; T_{1,5}; T_{1,6}; T_{1,7}\}.$$

$T_{1,1}$: Choisir une solution mère afin de préparer les solutions de la gamme étalon (GE) pour le dosage de l'espèce X dans l'échantillon Y.

$T_{1,2}$: Sélectionner le solvant.

$T_{1,3}$: Choisir les volumes de solution mère à prélever.

$T_{1,4}$: Rincer le matériel.

$T_{1,5}$: Prélever un volume de solution mère et l'introduire dans le récipient.

$T_{1,6}$: Ajouter le solvant.

$T_{1,7}$: Homogénéiser la solution préparée.

Nous allons d'abord écrire chaque type de tâche et ensuite la technique et la technologie dans un tableau.

L'ordre des tâches ci-dessus a une importance, car il existe une priorité entre les tâches.

Seule la tâche $T_{1,3}$ pourrait être déplacée car sa position est également pertinente avant la $T_{1,2}$.

$T_{1,1}$: Choisir une solution mère afin de préparer les solutions de la gamme étalon (GE) pour le dosage de l'espèce X dans l'échantillon Y.

$\tau_{1,1}$	La solution mère est la solution étalon de X de concentration connue. ⁴
$\theta_{1,1}$	Car il s'agit de l'espèce X à doser dans la solution de l'échantillon Y.

$T_{1,2}$: Sélectionner le solvant.

$\tau_{1,2,1}$	Choisir un solvant protique, généralement polaire, pour les espèces X protiques, polaires .
$\theta_{1,2,1,a}$	Solvation des anions. Etablissement de liaisons hydrogènes entre le solvant et l'anion si le solvant est protique (il y a un hydrogène lié à un atome très électronégatif, donc liaison très polarisée). Exemple de tels solvants : l'eau, les alcools, l'ammoniac.
$\theta_{1,2,1,b}$	Solvation des cations. La solvation des cations se fait lorsque le solvant est susceptible de donner des doublets libres. Il y a une véritable complexation du cation qui se produit. Exemples : atome d'oxygène de l'eau, des alcools.

⁴ On appelle **solution étalon** une solution dont la concentration est connue avec précision. Zumdahl, S.S. (2004)

$\tau_{1,2,2}$	Choisir un solvant aprotique, polaire, et donneur de doublets d'électrons pour les espèces X aprotiques, polaires : Ce sont des bases au sens de Lewis (donneur d'électrons). Exemples : propanone (acétone), DMSO, DMF.
$\theta_{1,2,2}$	Pas de possibilité de liaison hydrogène (donc ces solvants ne solvant pas les anions), mais ils solvant bien les cations (par le doublet libre).
$\tau_{1,2,3}$	Solvants apolaires aprotiques pour les espèces aprotiques apolaires : Ils sont pratiquement inertes. Exemples : hydrocarbures, benzène.
$\theta_{1,2,3}$	Solvant de même nature que les espèces à diluer (ou dissoudre).

T_{1,3} : Choisir les volumes de solution mère à prélever.

- De manière générale, on choisit les volumes à prélever de X en utilisant la technique suivante :
 $\tau_{1,3,1}$: on réalise un protocole préalable pour connaître les concentrations de la GE en testant une gamme de concentrations de X. On choisit les concentrations qui sont dans le domaine de validité selon la technique utilisée en comptant sur T_{1,3,2,2} décrite dans la technique suivante $\tau_{1,3,2}$ et on calcule les volumes qui correspondent aux concentrations choisies en comptant sur T_{1,3,2,3} décrite dans la technique suivante $\tau_{1,3,2}$.
- Dans le cas spécifique de la spectrophotométrie, en connaissant l'ordre de grandeur de ϵ_x , on choisit les volumes à prélever de solution X en utilisant la technique suivante :

$$\tau_{1,3,2} = \{T_{1,3,2,1}; T_{1,3,2,2}; T_{1,3,2,3}\}.$$

$T_{1,3,2,1}$: Calculer la concentration maximale approximative en X qui correspond à une absorbance maximale (A_{\max}) dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et la concentration minimale qui correspond à une absorbance minimale (A_{\min}).

$T_{1,3,2,2}$: Choisir les concentrations de la GE.

$T_{1,3,2,3}$: Calculer les volumes qui correspondent aux concentrations de la GE à préparer.

$T_{1,3,2,1}$: Calculer la concentration maximale approximative en X qui correspond à une absorbance maximale (A_{\max}) dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et la concentration minimale qui correspond à une absorbance minimale (A_{\min}).

$\tau_{1,3,2,1}$	<ul style="list-style-type: none"> - $C_{X\max} = A_{\max}/\epsilon.l = H \text{ mol.L}^{-1}$. - $C_{X\min} = A_{\min}/\epsilon.l = M \text{ mol.L}^{-1}$. <p>C'est-à-dire, on peut utiliser les concentrations de la GE telles que $M \leq C_X \leq H \text{ mol.L}^{-1}$.</p>
$\theta_{1,3,2,1}$	La loi de Beer-Lambert $A = \epsilon.l.C$, n'est valable que si la concentration des solutions

	est faible. Néanmoins, pour de trop faibles valeurs d'absorbance, la valeur mesurée sera moins précise due à l'incertitude de l'appareil.
--	---

T_{1,3,2,2} : Choisir les concentrations de la GE

Les caractéristiques d'une bonne gamme étalon sont :

$\tau_{1,3,2,2,1}$	La gamme de concentration est suffisamment étendue de C_{\min} jusqu'à C_{\max} .
$\theta_{1,3,2,2,1}$	Pour avoir un maximum de chance de comprendre la concentration de l'échantillon test.
$\tau_{1,3,2,2,2}$	Les concentrations des solutions sont réparties sur la gamme de façon homogène.
$\theta_{1,3,2,2,2}$	Les différentes solutions n'ont pas des concentrations trop éloignées au sein de la gamme étalon car le tracé d'une droite moyenne sera moins précis.
$\tau_{1,3,2,2,3}$	Le nombre de solutions est suffisant et doit être supérieur ou égal à 3.
$\theta_{1,3,2,2,3}$	3 points sont un minimum pour tracer une courbe de tendance linéaire avec une bonne précision.

Note : On peut choisir des concentrations qui ont des valeurs de concentration supérieures à celle de $C_{\max} = H \text{ mol.L}^{-1}$, pour voir l'allure de la courbe étalon (y compris la zone non linéaire). Dans ce cas là, on peut préciser le domaine de validité total de la loi Beer Lambert.

T_{1,3,2,3} : Calculer les volumes qui correspondent aux concentrations de la GE à préparer.

On prépare les solutions de la gamme étalon à partir d'une solution étalon de X de concentration connue plus élevée que $C_{X_{\max}}$.

$\tau_{1,3,2,3}$	$n_{\text{mère}} = n_{\text{dil}} \implies C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \implies V_{\text{mère}} = C_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} / C_{\text{mère}}$ Où $C_{X_{\text{mère}}}$ = concentration connue en mol.L^{-1} , V_{dil} dépend du récipient utilisé.
$\theta_{1,3,2,3}$	La quantité (ou la masse) de soluté présente initialement dans le volume $V_{\text{mère}}$ de la solution mère est égale à celle qui est présente dans le volume V_{dil} de la solution

	diluée.
--	---------

T_{1,4} : Le rinçage du matériel.

$$\tau_{1,4} = \{ T_{1,4,1} ; T_{1,4,2} \}.$$

On rince avec la solution adéquate selon le matériel utilisé.

Nous allons décrire le cas classique utilisé en chimie, qui nécessite un rinçage du matériel.

T_{1,4,1} : Rinçage de la pipette.

T_{1,4,2} : Rinçage de la fiole.

Pour des faibles quantités, la pipette peut être remplacée par une pipette automatique avec des cônes jetables qui ne nécessitent pas de rinçage.

T_{1,4,1} : Rinçage de la pipette.

$\tau_{1,4,1}$	Il faut rincer avec la solution prélevée (en jetant ce qui a servi au rinçage).
$\theta_{1,4,1}$	Il est important de ne pas modifier la concentration de la solution prélevée.

Note : Le rinçage de la pipette s'effectue avant de prélever le volume de solution mère.

T_{1,4,2} : Rinçage de la fiole.

$\tau_{1,4,2}$	Le rinçage de la fiole doit toujours être réalisé avec le solvant.
$\theta_{1,4,2}$	Pour ne pas modifier la quantité de soluté qui est introduit dans la fiole jaugée (si rinçage avec le soluté) ou ne pas introduire un autre soluté si rinçage avec une autre solution.

Note : Le rinçage de la fiole s'effectue avant de préparer la solution.

T_{1,5} : Prélever un volume de solution mère et l'introduire dans le récipient.

$\tau_{1,5}$	On prélève le volume de soluté par la pipette et on l'ajoute dans la fiole jaugée (niveau opérationnel non décrit ici).
$\theta_{1,5}$	Pour pouvoir diluer le soluté dans la fiole jaugée et obtenir la concentration demandée.

Note : Pour lire un volume ou pour ajuster un liquide au niveau d'un trait de jauge, il faut que la partie inférieure du ménisque soit au niveau du trait de jauge.

T_{1,6} : Ajouter le solvant

La technique décrite correspond à l'utilisation d'une fiole jaugée.

$\tau_{1,6}$	On ajoute le solvant jusqu'au trait de jauge (niveau opérationnel non décrit ici).
$\theta_{1,6}$	Afin d'obtenir la concentration demandée, il faut ajouter le solvant jusqu'au trait de jauge pour diluer le soluté.

T_{1,7} : Homogénéiser la solution.

Il existe différentes techniques pour homogénéiser une solution, qui seront choisies en fonction du matériel utilisé et du type de manipulation (niveau opérationnel) :

$\tau_{1,7,1}$	Après obturation du récipient avec un bouchon ou du papier paraffiné, agiter vigoureusement.
$\tau_{1,7,2}$	Introduire un barreau aimanté dans le récipient et mettre en route l'agitation en faisant tourner le barreau grâce à un agitateur magnétique.
$\tau_{1,7,3}$	A l'aide d'une pipette pasteur ou d'une seringue, aspirer puis expulser la solution dans le récipient (pour une bonne homogénéisation, répéter la manipulation plusieurs fois).
$\theta_{1,7}$	Le liquide obtenu n'est pas forcément homogène après ajout du solvant car les concentrations en solutés ne sont pas identiques en chaque partie de la solution. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'homogénéiser.

Note : L'homogénéisation d'une solution s'effectue après avoir préparé la solution.

T₂ : Obtention des points de la courbe étalon.

Ce type de tâche est décrit par rapport à l'utilisation de la spectrophotométrie.

Il y a deux techniques possibles pour effectuer la détermination de l'absorbance des solutions de la gamme étalon :

$$\tau_{2,1} = \{T_{2,1,1} ; T_{2,1,2} ; T_{2,1,3} ; T_{2,1,4}\}.$$

T_{2,1,1} : Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

T_{2,1,2} : Réaliser le spectre d'une solution.

T_{2,1,3} : Analyser le spectre pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

T_{2,1,4} : Mesurer l'absorbance des solutions de la gamme étalon à $\lambda_{(A_{max})}$.

Note : Il est important de commencer au début par T_{2,1,1} pour supprimer les absorbances des espèces dans l'échantillon sauf l'espèce à doser puis réaliser le spectre d'une solution de GE

pour déduire la longueur d'onde optimale ensuite mesurer l'absorbances des solutions GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{2,2} = \{T_{2,2,1} ; T_{2,2,2} ; T_{2,2,3} ; T_{2,2,4}\}$.

$T_{2,2,1}$: Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

$T_{2,2,2}$: Réaliser le spectre pour chaque solution de la gamme étalon.

$T_{2,2,3}$: Analyser un des spectres de la GE pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

$T_{2,2,4}$: Déduire les absorbances des solutions de la GE à une longueur d'onde optimale unique.

θ_2 : Pour obtenir les points de la courbe étalon : les solutions de la gamme étalon, de concentration connue, sont préparées. Il faut ensuite déterminer les absorbances de la GE à la longueur d'onde optimale pour obtenir les points de la courbe étalon $A=f(C)$.

$\tau_{2,1} = \{T_{2,1,1} ; T_{2,1,2} ; T_{2,1,3} ; T_{2,1,4}\}$.

$T_{2,1,1}$: Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

$\tau_{2,1,1} = \{T_{2,1,1,1} ; T_{2,1,1,2}\}$.

$T_{2,1,1,1}$: Rincer la cuve.

$\tau_{2,1,1,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever.
$\theta_{2,1,1,1}$	Pour ne pas modifier la concentration et la nature de la solution de référence.

$T_{2,1,1,2}$: Choisir la solution de référence.

$\tau_{2,1,1,2}$	La référence contient tous les composés présents dans l'échantillon à l'exception de la substance à doser mais parfois il n'est pas possible de faire une solution de référence qui contienne tous les produits sauf le produit à doser. Ceci ne pose pas de problème si les autres produits n'absorbent pas à la longueur d'onde de travail.
$\theta_{2,1,1,2}$	$A_{finale} = A_{échantillon} - A_{référence}$. Car les solutés autres que celui à doser et le solvant peuvent avoir une absorbance propre.

$T_{2,1,2}$: Réaliser le spectre d'une solution.

$\tau_{2,1,2} = \{T_{2,1,2,1} ; T_{2,1,2,2}\}$.

$T_{2,1,2,1}$: Rinçage de la cuve avant de réaliser le spectre.

$\tau_{2,1,2,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever.
------------------	---

$\theta_{2,1,2,1}$	Pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.
--------------------	---

Lors de dosage, il faut que la cuve soit propre et la surface extérieure soit sèche.

$T_{2,1,2,2}$: Choisir les valeurs des longueurs d'onde min et max du spectre.

$\tau_{2,1,2,2}$	Si la solution de X est colorée ⁵ , on va travailler dans le domaine Visible qui s'étend de 400 à 800 n.m. Il est également possible de travailler en dehors du domaine visible pour des solutions absorbant à une longueur d'onde spécifique dans l'UV.
$\theta_{2,1,2,2}$	La couleur X observée est la couleur complémentaire du ... absorbé pour lequel $\lambda \sim \dots$ nm.

$T_{2,1,3}$: Analyser le spectre pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

$\tau_{2,1,3}$	La longueur d'onde optimale est celle qui correspond à l'absorbance maximale, spécifique du produit (cf. visible).
$\theta_{2,1,3}$	A la longueur d'onde optimale $\lambda_{(A_{max})}$, on obtient la meilleure sensibilité possible pour la détection du composé.

$T_{2,1,4}$: Mesurer l'absorbance pour les solutions de GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{2,1,4} = \{ T_{2,1,4,1} ; T_{2,1,4,2} \}$.

$T_{2,1,4,1}$: Rincer la cuve.

$\tau_{2,1,4,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici c'est la solution de la GE dont on a besoin de mesurer l'absorbance).
$\theta_{2,1,4,1}$	Pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.

Note : on n'a pas besoin de rincer la cuve quand on mesure l'absorbance de la solution directement après avoir réalisé son spectre.

$T_{2,1,4,2}$: Réaliser la mesure de l'absorbance de chaque solution de la GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{2,1,4,2}$	Choisir la valeur de longueur d'onde optimale $\lambda_{(A_{max})}$ qui résulte de ($T_{2,1,3}$).
------------------	---

⁵ La couleur observée est la couleur des radiations lumineuses transmises.

$\theta_{2,1,4,2}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir reporter des absorbances sur une même courbe (courbe étalon $A = f(C)$), l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.
--------------------	---

Remarque : Si on connaît déjà le spectre d'une solution de X, on peut directement déterminer l'absorbance pour chaque solution de la GE en commençant par $T_{2,1,3}$.

$\tau_{2,2} = \{T_{2,2,1}; T_{2,2,2}; T_{2,2,3}; T_{2,2,4}\}$.

$T_{2,2,1}$	Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.
$\tau_{2,2,1} = \tau_{2,1,1}$	
$T_{2,2,2}$	Réaliser le spectre pour chaque solution de la gamme étalon
$\tau_{2,2,2} = \tau_{2,1,2}$	
$T_{2,2,3}$	Analyser un des spectres de la GE pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.
$\tau_{2,2,3} = \tau_{2,1,3}$	
$T_{2,2,4}$	Déduire les absorbances des solutions de la GE à une longueur d'onde optimale unique.
$\tau_{2,2,4}$	Prendre la valeur de l'absorbance qui correspond à la longueur d'onde optimale unique choisie en $T_{2,2,3}$.
$\theta_{2,2,4}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir reporter des absorbances sur une même courbe (courbe étalon $A = f(C)$), l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.

T₃ : Obtention de la concentration X dans la solution Y.

Ce type de tâche est décrit par rapport à l'utilisation de la spectrophotométrie.

$\tau_3 = \{T_{3,1}; T_{3,2}; T_{3,3}\}$.

$T_{3,1}$: Choisir l'échantillon.

$T_{3,2}$: Déterminer l'absorbance de l'échantillon Y à $\lambda_{(A_{max})}$.

$T_{3,3}$: Calculer la concentration X dans la solution de Y en mol.L⁻¹ et mg.L⁻¹.

T_{3,1} : Choisir l'échantillon.

$\tau_{3,1}$	L'échantillon est la solution de Y,
$\theta_{3,1}$	Dont la concentration demandée en X est inconnue.

T_{3,2} : Déterminer l'absorbance de l'échantillon Y à $\lambda_{(Amax)}$.

Il y a deux techniques possibles :

$$\tau_{3,2,1} = \{T_{3,2,1,1} ; T_{3,2,1,2}\}.$$

T_{3,2,1,1} : Rincer la cuve.

T_{3,2,1,2} : Mesurer l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(Amax)}$.

$$\tau_{3,2,2} = \{T_{3,2,2,1} ; T_{3,2,2,2}\}.$$

T_{3,2,2,1} : Réaliser le spectre pour l'échantillon Y.

T_{3,2,2,2} : Déduire l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(Amax)}$.

$\theta_{3,2}$: Pour obtenir la concentration de X dans l'échantillon Y, il faut mesurer l'absorbance du Y à la même longueur d'onde optimale utilisée pour les solutions de la GE.

Dans les deux techniques, si l'absorbance de l'échantillon Y est supérieure à 1,5, il faut diluer la solution de l'échantillon (idem T1 avec un volume à prélever choisi au hasard) puis on mesure l'absorbance de cette solution diluée de Y (T_{3,2}).

$$\tau_{3,2,1} = \{T_{3,2,1,1} ; T_{3,2,1,2}\}.$$

T_{3,2,1,1} : Rincer la cuve.

$\tau_{3,2,1,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici c'est Y dont on a besoin de mesurer l'absorbance).
$\theta_{3,2,1,1}$	Pour ne pas modifier la concentration.

T_{3,2,1,2} : Mesurer l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(Amax)}$.

$\tau_{3,2,1,2}$	Sélectionner la même valeur de λ que celle utilisée pour la gamme étalon ($\lambda_{(Amax)}$).
------------------	--

$\theta_{3,2,1,2}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir utiliser epsilon qui résulte du tracé de la courbe étalon $A = f(C)$ pour calculer la concentration X dans l'échantillon Y, l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.
--------------------	---

$$\tau_{3,2,2} = \{T_{3,2,2,1} ; T_{3,2,2,2}\}.$$

T_{3,2,2,1}: Réaliser le spectre pour l'échantillon Y.

$$\tau_{3,2,2,1} = \{T_{3,2,2,1,1} ; T_{3,2,2,1,2}\}.$$

T_{3,2,2,1,1} : Rinçage de la cuve avant de réaliser le spectre.

$\tau_{3,2,2,1,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever.
$\theta_{3,2,2,1,1}$	Pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.

T_{3,2,2,1,2} : Choisir les valeurs des longueurs d'onde min et max du spectre.

$\tau_{3,2,2,1,2}$	Si la solution de X est colorée, on va travailler dans le domaine Visible qui s'étend de 400 à 800 n.m.
$\theta_{3,2,2,1,2}$	La couleur X observée est la couleur complémentaire du ... absorbé pour lequel $\lambda \sim \dots$ nm.

T_{3,2,2,2}: Déduire l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{3,2,2,2}$	Prendre la valeur de l'absorbance qui correspond à la longueur d'onde optimale $\lambda_{(A_{max})}$ que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(A_{max})}$.
$\theta_{3,2,2,2}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir utiliser epsilon qui résulte du tracé de la courbe étalon $A = f(C)$ pour calculer la concentration X dans l'échantillon Y, l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.

T_{3,3} : Calculer la concentration X dans la solution Y en mol.L⁻¹ et mg.L⁻¹.

$\tau_{3,3,1}$	$C_{\text{mol.L}^{-1}} = (A_{\text{échantillon}} / l \cdot \epsilon_{X, \lambda(\text{max})}) \times f$. On appelle facteur de dilution : $f = V_{\text{dil}} / V_{\text{mère}}$, où $f=1$ s'il n'y a pas de dilution.
$\theta_{3,3,1}$	On utilise la gamme étalon pour calculer le coefficient d'absorption qui entre dans le calcul de concentration de l'échantillon, $A_{\text{échantillon}} = \epsilon_{X, \lambda(\text{max})} \cdot l \cdot C$.

$T_{3,3,1,1}$	Calculer epsilon ϵ .
$\tau_{3,3,1,1}$	Tracer la courbe étalon $A = f(C)$.
$\theta_{3,3,1,1}$	Le coefficient d'absorption molaire ϵ_λ est la pente de la droite. Note : il est possible de tracer la courbe étalon après avoir mesuré les absorbances de la GE à la longueur d'onde optimale à la fin de la technique2.
$\tau_{3,3,2}$	Puis calculer la concentration en mg/L : $C_{\text{mg.L-1}} = C_{\text{mol.L-1}} \times M_X (\text{gr.mol-1}) \times 1000$.
$\theta_{3,3,2}$	$C_{\text{mol.L-1}} = n_{(\text{mol})} / V_{(\text{litre})} = m_{(\text{gr})} / M_X (\text{gr.mol-1}) \times V_{(\text{litre})} \implies$ $C_{\text{gr.L-1}} = C_{\text{mol.L-1}} \times M_X (\text{gr.mol-1}) \implies C_{\text{mg.L-1}} = C_{\text{gr.L-1}} \times 1000 = C_{\text{mol.L-1}} \times M_X (\text{gr.mol-1}) \times 1000$

2 Analyse praxéologique spécifique à Copex-chimie

t : Concevoir un protocole pour le dosage par spectrophotométrie du colorant E124 dans l'échantillon sirop de grenadine.

τ : Le dosage par rapport à une courbe étalon.

Cette technique est imposée dans Copex-Chimie.

Le principe est de faire au moins 3 solutions et 3 mesures d'absorbance, et de tracer une courbe $A = f(C)$ appelée courbe "étalon". Grâce à cette courbe il sera possible de :

- 1- déterminer si la loi de Beer-Lambert s'applique bien sur la gamme de concentrations choisie.
- 2- déterminer la valeur de ϵ_λ à partir de la courbe.

θ : Cette technique est la plus précise parce qu'on obtient une valeur moyenne d'épsilon à partir du tracé de la courbe étalon $A = f(C)$.

$\tau = \{T_1, T_2, T_3\}$ où

T_1 : Préparation des solutions de la gamme étalon.

T_2 : Obtention des points de la courbe étalon.

T_3 : Obtention de la concentration en E124 dans le sirop de grenadine.

T_1 : Préparation des solutions de la gamme étalon.

τ_1 : Les solutions sont de concentrations voisines : dans ce cas, elles sont toutes préparées par dilution à partir d'une solution mère (solution initiale de concentration élevée) en choisissant des volumes différents de solution mère pour chaque dilution.

Note : La technique présentée est la seule possible car le logiciel Copex-chimie n'autorise pas l'élève à effectuer des dilutions en cascade (méthode non pertinente pour ce problème).

$\tau_1 = \{t_{1,1} ; t_{1,2} ; t_{1,3} ; t_{1,4} ; t_{1,5} ; t_{1,6} ; t_{1,7}\}$.

$t_{1,1}$: Choisir une solution mère afin de préparer les solutions de la gamme étalon (GE) pour le dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine.

$t_{1,2}$: Sélectionner le solvant.

$t_{1,3}$: Choisir les volumes de solutions mère à prélever.

$t_{1,4}$: Rinçage du matériel.

$t_{1,5}$: Prélever ce volume de solution mère et l'introduire dans le récipient.

$t_{1,6}$: Ajouter le solvant jusqu'à trait jaugeé.

$t_{1,7}$: Homogénéiser la solution préparée.

Remarque :

- 1- les deux types de tâches dans l'analyse générique ($T_{1,5}$; $T_{1,6}$) ne sont pas à la charge de l'étudiant dans copex-chimie (niveau opérationnel pour $T_{1,5}$ et information donnée dans l'action pré-structurée pour $T_{1,6}$).
- 2- $T_{1,4}$: Le matériel comprend la fiole jaugeée et la pipette. Le rinçage de la pipette n'est pas à la charge des élèves dans copex-chimie car ils utilisent une pipette automatique avec des cônes jetables.

$t_{1,1}$: Choisir une solution mère afin de préparer les solutions de la gamme étalon (GE) pour le dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine.

$\tau_{1,1}$	La solution mère est la solution étalon d'E124 de concentration connue.
$\theta_{1,1}$	Car E124 est l'espèce inconnue à mesurer dans le sirop de grenadine.

$t_{1,2}$: Sélectionner le solvant.

$\tau_{1,2}$	Le solvant est l'eau distillée dans le cas de solutions aqueuses.
$\theta_{1,2}$	Le soluté E124 possède un groupement O-H et des groupements SO_3Na qui lui confèrent une polarité importante. Cette molécule sera donc soluble dans un solvant polaire tel que l'eau.

$t_{1,3}$: Choisir les volumes de solutions mère à prélever.

$\tau_{1,3} = \{t_{1,3,1} ; t_{1,3,2} ; t_{1,3,3}\}$.

$t_{1,3,1}$: Calculer les concentrations maximale et minimale approximatives en E124 qui correspondent respectivement à une absorbance maximale de 1,5 et à une absorbance minimale de 0,05.

$t_{1,3,2}$: Choisir les concentrations de la GE.

$t_{1,3,3}$: Calculer les volumes qui correspondent aux concentrations de la GE à préparer.

$t_{1,3,1}$: Calculer les concentrations maximale et minimale approximatives en E124 qui correspondent respectivement à une absorbance maximale de 1,5 et à une absorbance minimale de 0,05.

$\tau_{1,3,1}$	$C_{\max} = A_{\max} / \epsilon \cdot l = 1,5 / 10^4 \times 1 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. $C_{\min} = A_{\min} / \epsilon \cdot l = 0,05 / 10^4 \times 1 = 0,05 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculs à partir de l'ordre de grandeur donné pour $\epsilon_{E124} = 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et d'une cuve en quartz de 1 cm. C'est-à-dire, on peut utiliser les concentrations de la GE telles que : $0,05 \times 10^{-4} \leq C_{E124} \leq 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
$\theta_{1,3,1}$	La loi de Beer-Lambert n'est valable que si la concentration des solutions est faible (de l'ordre de 10^{-4} mol/L), Néanmoins, pour de trop faibles valeurs d'absorbance, la valeur mesurée sera moins précise due à l'incertitude de l'appareil.

$t_{1,3,2}$: Choisir les concentrations de la GE telles que : $0,05 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \leq C_{E124} \leq 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les caractéristiques d'une bonne gamme étalon sont :

$\tau_{1,3,2,1}$	La gamme de concentration est suffisamment étendue de C_{\min} jusqu'à C_{\max} .
$\theta_{1,3,2,1}$	Pour avoir un maximum de chance de comprendre la concentration de l'échantillon test.
$\tau_{1,3,2,2}$	Les concentrations des solutions sont réparties sur la gamme de façon homogène.
$\theta_{1,3,2,2}$	Les différentes solutions n'ont pas des concentrations trop éloignées au sein de la gamme étalon car le tracé d'une droite moyenne sera moins précis.
$\tau_{1,3,2,3}$	Le nombre de solutions est suffisant et doit être supérieur ou égal à 3.
$\theta_{1,3,2,3}$	3 points sont un minimum pour tracer une courbe de tendance linéaire avec une bonne précision. Par exemple : $(0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 ; 1,2 ; 1,4) \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Note : On peut choisir des concentrations qui ont des valeurs de concentration supérieures à celle de $C_{\max} = 1,50 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, pour voir l'allure de la courbe étalon (y compris la zone non linéaire). Dans ce cas là, on peut préciser le domaine de validité total de la loi Beer Lambert.

$t_{1,3,3}$: Calculer les volumes qui correspondent aux concentrations de la GE à préparer.

$\tau_{1,3,3}$	$n_{\text{mère}} = n_{\text{dil}} \Rightarrow C_{\text{mère}} \cdot V_{\text{mère}} = C_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} \Rightarrow V_{\text{mère}} = C_{\text{dil}} \cdot V_{\text{dil}} / C_{\text{mère}}$ Où $C_{\text{E124mère}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $V_{\text{dil}} = 5 \text{ ml}$ car une fiole jaugée de 5 mL est imposée.
$\theta_{1,3,3}$	La quantité (ou la masse) de soluté présente initialement dans le volume $V_{\text{mère}}$ de la solution mère est égale à celle qui est présente dans le volume V_{dil} de la solution diluée.

$t_{1,4}$: Le rinçage du matériel.

$$\tau_{1,4} = \{ t_{1,4,1} ; t_{1,4,2} \}.$$

$t_{1,4,1}$: Le rinçage de la pipette.

$t_{1,4,2}$: Le rinçage de la fiole.

$t_{1,4,1}$: Le rinçage de la pipette.

(Le rinçage de la pipette n'est pas à la charge des élèves dans copex-chimie car ils utilisent une pipette automatique avec des cônes jetables).

$\tau_{1,4,1}$	Il faut rincer avec la solution prélevée E124 (en jetant ce qui a servi au rinçage).
$\theta_{1,4,1}$	Il est important de ne pas modifier la concentration de la solution prélevée.

$t_{1,4,2}$: Le rinçage de la fiole.

$\tau_{1,4,2}$	Le rinçage de la fiole doit toujours être réalisé avec le solvant, dans notre cas l'eau distillée.
$\theta_{1,4,2}$	Pour ne pas modifier la concentration de soluté qui est introduit dans la fiole jaugée (si rinçage avec le soluté) ou ne pas introduire un autre soluté si rinçage avec une autre solution.

$t_{1,5}$: Prélever ce volume de solution mère et l'introduire dans le récipient.

Cette tâche n'est pas à la charge de l'étudiant dans copex-chimie (niveau opérationnel).

$t_{1,6}$: Ajouter le solvant jusqu'à trait jaugée.

Cette tâche n'est pas à la charge de l'étudiant dans copex-chimie (niveau opérationnel).

t_{1,7} : Homogénéiser la solution.

$\tau_{1,7}$	Homogénéiser : agitation manuelle puis transvasement dans un tube propre et sec (niveau opérationnel).
$\theta_{1,7}$	Le liquide obtenu n'est pas forcément homogène car les concentrations en solutés ne sont pas identiques en chaque partie de la solution c'est pour cela qu'il est nécessaire d'homogénéiser.

T₂ : Obtention des points de la courbe étalon.

τ_2 : Déterminer l'absorbance pour les solutions de la GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

θ_2 : Les solutions de la gamme étalon, de concentration connue, sont préparées. Il faut ensuite déterminer les absorbances de la GE à la longueur d'onde optimale pour obtenir les points de la courbe étalon $A=f(C)$.

$\tau_2 = \{T_{2,1} ; T_{2,2} ; T_{2,3} ; T_{2,4}\}$.

$T_{2,1}$: Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

$T_{2,2}$: Réaliser le spectre d'une solution.

$T_{2,3}$: Analyser le spectre pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

$T_{2,4}$: Mesurer l'absorbance des solutions GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

Note : la technique $\tau_{2,2}$ décrite dans l'analyse générique n'est pas efficace dans copex-chimie parce qu'il n'est pas possible de déterminer visuellement avec précision une valeur d'absorbance sur un spectre simulé.

T_{2,1} : Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

$\tau_{2,1} = \{t_{2,1,1} ; t_{2,1,2}\}$.

$t_{2,1,1}$: Rincer la cuve.

$\tau_{2,1,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici l'eau distillée).
$\theta_{2,1,1}$	Pour ne pas modifier la concentration et la nature de la solution de référence.

$t_{2,1,2}$: Choisir la solution de référence.

$\tau_{2,1,2}$	La référence contient tous les composés présents dans l'échantillon à l'exception de la substance à doser. Parfois il n'est pas possible de faire une solution de référence qui contienne tous les produits sauf le produit à doser. Ceci ne pose pas de problème si les autres produits n'absorbent pas à la longueur d'onde de travail (comme dans notre cas, on utilise l'eau distillée comme référence parce que l'eau n'absorbe pas à la longueur d'onde de travail et en supposant que les autres produits dans l'échantillon n'absorbent pas).
$\theta_{2,1,2}$	$A_{finale} = A_{échantillon} - A_{référence}$. Car les solutés autres que celui à doser et le solvant peuvent avoir une absorbance propre, qui sera soustraite de l'absorbance de l'échantillon.

T_{2,2} : Réaliser le spectre d'une solution.

$\tau_{2,2} = \{t_{2,2,1}; t_{2,2,2}\}$.

$t_{2,2,1}$: Rinçage de la cuve avant de réaliser le spectre.

$\tau_{2,2,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici une solution de la GE dont on a besoin de déterminer l'absorbance). Par exemple :S ₁ .
$\theta_{2,2,1}$	Pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.

$t_{2,2,2}$: Choisir les valeurs des longueurs d'onde min et max du spectre.

$\tau_{2,2,2}$	La solution de E124 est colorée. Donc, on va travailler dans le domaine Visible qui s'étend de 400 à 800 n.m.
$\theta_{2,2,2}$	La couleur rouge observée est la couleur complémentaire du vert absorbé pour lequel $\lambda \sim 500$ nm.

Note : on peut utiliser le domaine UV-Vis qui s'étend de 190 à 800 n.m en utilisant la cuve en quartz.

La cuve en quartz 1 cm est imposé dans Copex-chimie. Donc, le choix de la cuve n'est pas à la charge de l'étudiant.

T_{2,3} : Analyser le spectre pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

$\tau_{2,3}$	La longueur d'onde optimale est celle qui correspond à l'absorbance maximale, spécifique du produit (cf. visible).
$\theta_{2,3}$	A la longueur d'onde optimale $\lambda_{(A_{max})}$, on obtient la meilleure sensibilité possible pour la détection du composé.

T_{2,4} : Mesurer l'absorbance pour les solutions de la GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

$$\tau_{2,4} = \{t_{2,4,1}; t_{2,4,2}\}.$$

$t_{2,4,1}$: Rincer la cuve.

$\tau_{2,4,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici c'est la solution de la GE S ₁ ou S ₂ ... dont on a besoin de mesurer l'absorbance).
$\theta_{2,4,1}$	Pour ne pas modifier la concentration de la solution dont on mesure l'absorbance.

Note : on n'a pas besoin de rincer la cuve quand on mesure l'absorbance de la solution directement après avoir réalisé son spectre.

$t_{2,4,2}$: Réaliser la mesure de l'absorbance de cette solution à $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{2,4,2}$	Entrer la valeur $\lambda_{(A_{max})}$ qui résulte de (T _{2,3}).
$\theta_{2,4,2}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir reporter des absorbances sur une même courbe (courbe étalon $A = f(C)$), l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.

T₃ : Obtention de la concentration en E124 dans le sirop de grenadine.

$$\tau_3 = \{t_{3,1}; t_{3,2}\}.$$

$t_{3,1}$: Choisir l'échantillon.

$t_{3,2}$: Déterminer l'absorbance du sirop de grenadine à $\lambda_{(A_{max})}$.

t_{3,1} : Choisir l'échantillon.

$\tau_{3,1}$	L'échantillon est le sirop de grenadine (SG),
$\theta_{3,2}$	dont la concentration en E124 est inconnue.

$t_{3,2}$: Déterminer l'absorbance du sirop de grenadine à $\lambda_{(A_{max})}$.

$$\tau_{3,2} = \{t_{3,2,1} ; t_{3,2,2}\}.$$

$\theta_{3,2}$: Pour obtenir la concentration d'E124 dans le sirop de grenadine, il faut mesurer l'absorbance du sirop de grenadine à la même longueur d'onde optimale utilisée pour les solutions de la GE.

Si l'absorbance est supérieure à 1,5, il faut diluer le sirop de grenadine (idem T1 avec un volume à prélever choisi au hasard) puis on mesure l'absorbance de cette solution diluée de SG ($t_{3,2}$).

$$\tau_{3,2} = \{t_{3,2,1} ; t_{3,2,2}\}.$$

$t_{3,2,1}$: Rincer la cuve.

$t_{3,2,2}$: Mesurer l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(A_{max})}$.

$t_{3,2,1}$: Rincer la cuve.

$\tau_{3,2,1}$	La cuve doit être rincée avec la solution à prélever (ici c'est le sirop de grenadine dont on veut mesurer l'absorbance).
$\theta_{3,2,1}$	Pour ne pas modifier la concentration.

$t_{3,2,2}$: Mesurer l'absorbance à la même longueur d'onde que celle utilisée pour la gamme étalon $\lambda_{(A_{max})}$.

$\tau_{3,2,2}$	Sélectionner la même valeur de λ que celle utilisée pour la gamme étalon ($\lambda_{(A_{max})}$).
$\theta_{3,2,2}$	L'absorbance et epsilon varient avec la longueur d'onde. Par conséquent, pour pouvoir utiliser epsilon qui résulte du tracé de la courbe étalon $A = f(C)$ pour calculer la concentration E124 dans le sirop de grenadine, l'absorbance doit être mesurée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une longueur d'onde identique.

3 Praxéologies personnelles :

Certains étudiants vont utiliser la praxéologie de référence. Par contre, il y a des étudiants qui vont avoir une autre démarche, que nous analysons comme des praxéologies personnelles. Les étudiants utilisent des techniques erronées. Nous allons les identifier en lien avec les types de tâche de la praxéologie de référence.

Nous présentons ci-dessous uniquement les tâches pour lesquelles une technique erronée a été utilisée par des élèves.

T₁ : Préparation des solutions de la gamme étalon.

t_{1,1}: Choisir une solution mère afin de préparer les solutions de la GE pour le dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine.

[/] τ _{1,1}	Utiliser le sirop de grenadine comme solution mère pour préparer les solutions de la GE.
[/] θ _{1,1}	Il y a une confusion entre l'étalon (E124) qui a sa concentration connue et l'échantillon (sirop de grenadine) qui a sa concentration inconnue. Le titre du protocole est : « Dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine » ; le mot E124 l'a peut-être influencé.

t_{1,3} : Choisir les volumes de solutions mère E124 à prélever.

[/] τ _{1,3}	Utiliser le schéma du type 1,2,3,4 ml. Dans ce cas, C _{max} n'est pas respectée.
[/] θ _{1,3}	Il s'agit d'un protocole classiquement utilisé en classe. L'étudiant qui prend ces volumes de solution mère, le fait peut-être car c'est comme ce qu'il a l'habitude de faire en classe.

t_{1,4,2} : Le rinçage de la fiole.

[/] τ _{1,4,2}	Le rinçage de la fiole avec la solution mère E124. Cette technique correspond à celle utilisée dans le cas du rinçage d'une pipette (ou d'une cuve) car dans ces cas, le matériel est rincé avec le soluté et non pas le solvant.
[/] θ _{1,4,2}	E124 est la solution mère utilisée pour préparer les solutions de la GE mais l'étudiant ne prend pas en compte que rincer la fiole avec cette solution entraîne une modification de la concentration de la solution à préparer.
^{//} τ _{1,4,2}	Le rinçage de la fiole avec les solutions de la gamme étalon.

// $\theta_{1,4,2}$	Il s'agit du même problème qu'avec E124 : il y a une confusion entre la solution de rinçage de la pipette ou de la cuve avec la solution de rinçage de la fiole jaugée. Mais en plus il y a un problème d'anticipation car la solution n'est pas encore préparée au moment où l'élève veut l'utiliser pour le rinçage.
/// $\tau_{1,4,2}$	Rinçage de la fiole avec l'eau mais le problème est que le solvant est mal choisi (E ₁₂₄ ou Sirop de grenadine..).
/// $\theta_{1,4,2}$	Le principe de solvant n'est pas compris. Les étudiants ne pensent pas que le solvant est la solution utilisée pour diluer le volume prélevé de solution mère. Même si le choix du solvant est correct dans l'absolu, la technique correcte consistant à rincer la fiole avec le solvant n'est pas respectée et donc cela modifie la quantité de soluté qui est introduit dans la fiole jaugée. Il y a peut être une confusion entre le rinçage et le lavage.

$t_{1,7}$: Homogénéiser la solution.

/ $\tau_{1,7}$	Les étudiants n'homogénéisent pas les solutions préparées.
/ $\theta_{1,7}$	Quand un étudiant ne fait pas d'homogénéisation, soit il n'anticipe pas et ne pense pas à écrire une action qu'il aurait faite automatiquement en présence de la verrerie, soit il pense que la concentration de la solution ne change pas s'il n'homogénéise pas. Dans ce dernier cas, l'étudiant pense qu'il suffit d'ajouter les produits dans la fiole jaugée et la compléter jusqu'au trait de jauge.

T₂ : Obtention des points de la courbe étalon.

$T_{2,1}$: Enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde.

/ $\tau_{2,1}$	L'étudiant ne fait pas la référence avant de réaliser le spectre d'une solution de GE.
/ $\theta_{2,1}$	Il ne connaît pas l'utilité d'enregistrer la référence ou il n'anticipe pas et ne pense pas à écrire une action qu'il aurait faite automatiquement en présence de la verrerie.

t_{2,1,2} : Choisir la solution de référence.

[/] τ _{2,1,2}	Utiliser E124 comme référence.
//τ _{2,1,2}	Utiliser le sirop de grenadine (SG) comme référence.
[/] θ _{2,1,2} //θ _{2,1,2}	Soit l'étudiant utilise E124, la même solution que la GE dont il va ensuite mesurer l'absorbance. Dans ce cas, il s'agit d'une solution de la même nature que la suite. Soit il choisit SG, peut-être car il ne sait pas quoi en faire... Dans les deux cas, le principe de la référence et de l'additivité des absorbances n'est pas compris.

T_{2,2} : Réaliser le spectre d'une solution.

[/] τ _{2,2}	Mesurer l'absorbance directement sans faire le spectre soit à λ qui est loin de la fourchette $\lambda_{(A_{max})}$ entre 494-524 n.m soit à $\lambda_{(A_{max})}$.
[/] θ _{2,2}	Il est probable que ces étudiants ne voient pas l'utilité de faire un spectre car la longueur d'onde leur a toujours été donnée dans des situations expérimentales précédentes.

t_{2,2,1} : Rinçage de la cuve avant de réaliser le spectre.

[/] τ _{2,2,1}	Rincer la cuve par l'eau distillée avant d'enregistrer le spectre ou mesurer l'absorbance pour les solutions de la GE.
[/] θ _{2,2,1}	Le raisonnement qui semble dominer est que l'eau n'a pas d'influence sur le système chimique. Ceci est faux car il va rester des gouttes d'eau qui diminueront la concentration de la solution et donc l'absorbance sera modifiée. Il semble que les étudiants utilisent l'eau comme pour rincer la fiole jaugée dans l'étape précédente sans comprendre la relation avec la concentration. Une autre explication possible est que les élèves font un rinçage en pensant à une opération de lavage. En effet, l'eau est utilisée couramment pour le lavage, une opération effectuée en fin de manipulation avant de stocker le matériel. Le lavage permet d'éliminer les résidus chimiques.

t_{2,2,2} : Choisir les valeurs des longueurs d'onde min et max du spectre.

[/] τ _{2,2,2}	La gamme de longueur d'onde choisie par ces étudiants n'inclut pas le pic du E124 (pic entre 494 et 524 n.m environ).
---------------------------------	---

[/] $\theta_{2,2}$	Il est possible que des étudiants confondent la longueur d'onde de la couleur absorbée avec celle de la couleur observée.
-----------------------------	---

$T_{2,3}$: Analyser le spectre pour déduire la longueur d'onde optimale pour toutes les mesures des absorbances.

[/] $\tau_{2,3}$	Choisir une longueur d'onde qui n'est pas entre 494-524 n.m et donc ne comprend pas la longueur d'onde optimale de mesure.
[/] $\theta_{2,3}$	Il semble que ces étudiants aient donné une valeur « au hasard » ou basée sur une connaissance erronée des couleurs absorbées / observées. Ceci peut s'expliquer s'ils n'ont pas fait le spectre. Par contre, lorsqu'ils ont enregistré un spectre, soit ils ne l'ont pas analysé, soit ils n'ont pas su en tirer une information pertinente.

$T_{2,4}$: Mesurer l'absorbance pour les solutions de la gamme étalon GE à $\lambda_{(A_{max})}$.

[/] $\tau_{2,4}$	Mesurer l'absorbance pour des solutions autres que les solutions de la gamme étalon comme mesurer l'absorbance du sirop de grenadine.
[/] $\theta_{2,4}$	Le principe de la gamme étalon n'est pas compris pour les étudiants qui font les solutions de GE avec le E124 et l'eau distillée.
// $\tau_{2,4}$	Préparer les solutions de la gamme étalon avec des produits non adaptés dans l'étape 1 ensuite mesurer leurs absorbances dans l'étape 2.
// $\theta_{2,4}$	Le principe de l'étalon et du solvant n'est pas compris. Ensuite l'étudiant mesure logiquement dans l'étape 2 les absorbance de solution de la gamme étalon préparées dans l'étape 1.

T_3 : obtention de la concentration en E124 du sirop de grenadine.

[/] $\tau_{3,1}$	Utiliser E124 comme échantillon.
[/] $\theta_{3,1}$	Il y a une confusion entre l'étalon qui a sa concentration connue et l'échantillon qui a sa concentration inconnue. Le titre du protocole est : « Dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine » ; le mot E124 l'a peut-être influencé.
// $\tau_{3,1}$	Mesurer l'absorbance des solutions de la GE dans l'étape3.
// $\theta_{3,1}$	Possibilité de mesurer l'absorbance dans l'étape3. Le problème est à la structure du protocole dans copex-chimie ou lié au concept de l'échantillon.

Chapitre 4 Méthodologie

1 *Recueil de données*

La séance étudiée se déroule dans une salle informatique, chaque étudiant travaillant tout seul avec un ordinateur. Les étudiants ont deux heures pour réaliser la conception d'un protocole avec le logiciel copex-chimie. Au début de cette séance, l'enseignant fait une présentation du travail et du logiciel. Puis, l'enseignant répond uniquement aux questions techniques des étudiants.

103 étudiants ont suivi cette séance, répartis dans sept groupes.

L'activité des élèves pendant la session est tracée automatiquement. A partir de ces fichiers de traces, des indicateurs ont été extraits pour décrire le travail des étudiants avec copex-chimie. Parmi ceux-ci, nous nous sommes intéressés à ceux qui correspondent aux erreurs repérées par le tuteur artificiel. Nous avons sélectionné les erreurs qui nous donnent des informations sur les raisonnements des étudiants, en lien avec nos questions de recherche. Le logiciel de trace donne un récapitulatif des indicateurs choisis (erreurs sélectionnées) avec leurs présences ou absences pour chaque élève.

Nous nous sommes rendus compte que dans certains cas, l'information donnée par l'indicateur n'était pas suffisante, et ceci pour deux raisons différentes :

- 1- l'information n'est pas assez détaillée. Par exemple, un indicateur donne le nombre d'élève qui n'a pas sélectionné correctement la solution de rinçage de la fiole jaugée. Néanmoins, la nature de la solution choisie (erronée) n'est pas précisée pour chaque élève.
- 2- l'analyse du tuteur n'est pas assez fine par rapport à notre question posée. Cela s'est avéré dans deux types de situation. (i) le tuteur détecte les erreurs étape par étape. Or une action a été placée par un élève dans une mauvaise étape. Il s'agit d'un problème de structuration du protocole. Par exemple, un étudiant prépare une solution diluée de sirop de grenadine dans l'étape 1 à la suite de la gamme étalon réalisée correctement, à la place de la préparer dans l'étape 3. Le tuteur va assimiler cette solution à une solution de la gamme étalon et va indiquer qu'il y a une erreur dans le choix de la gamme étalon. (ii) une erreur d'inattention peut se glisser dans les protocoles. Par exemple, un étudiant a homogénéisé toutes les solutions préparées sauf une. Le tuteur détecte une erreur de type homogénéisation. Néanmoins, nous avons pensé qu'il n'était pas possible d'attribuer à cet étudiant un raisonnement du type : 'il n'est pas nécessaire d'homogénéiser des solutions après leur préparation'.

Dans les deux cas, nous avons effectué une analyse manuelle des protocoles, afin de compléter l'information quand nécessaire (1^{er} cas) ou bien de supprimer des erreurs lorsque nous considérons qu'une erreur détectée par le tuteur n'était en fait pas une erreur au regard de nos questions de recherche (2^{ème} cas).

2 Les erreurs dont les indicateurs étaient suffisantes

- La référence n'est pas enregistrer dans l'étape 2 avant de réaliser un spectre pour une solution.
- Mesurer l'absorbance sans faire le spectre.
- La longueur d'onde maximale est inadéquate.

3 Analyse manuelle des erreurs des élèves - Recherche d'erreurs dans les historiques lorsque l'information donnée par les statistiques n'est pas suffisante

Il y a 8 erreurs qui sont insuffisantes concernant les deux cas (1^{er} cas ou 2^{ème} cas), ce sont les erreurs suivantes :

- Rincer la fiole jaugée avec une solution inadéquate (1^{er} cas et 2^{ème} cas).
- Rincer la cuve dans l'étape 2 ou 3 avec une solution inadéquate avant de mesurer l'absorbance ou réaliser un spectre (1^{er} cas et 2^{ème} cas).
- Préparer les solutions de la gamme étalon dans l'étape 1 avec des produits non adaptés (1^{er} cas et 2^{ème} cas).
- Mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 2 (1^{er} cas et 2^{ème} cas).
- Mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 3 (1^{er} cas et 2^{ème} cas).
- Choisir des concentrations pour préparer des solutions de la gamme étalon hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert (1^{er} cas).
- Préparer une solution sans faire l'homogénéisation (2^{ème} cas).
- Enregistrer la référence avec une solution inadéquate dans l'étape 2 ou 3 (1^{er} cas).

Il y a deux cas pour faire cette opération :

- soit une recherche de complément d'information (1^{er} cas).
 - soit une recherche de cas pour lesquels on considère qu'il n'y a pas d'erreur (2^{ème} cas).
- On vérifie que l'erreur est présente dans les statistiques.
 - Si oui, on regarde l'historique.
 - Puis on cherche l'erreur dans les demandes d'évaluation.
 - on ouvre le protocole correspondant à l'erreur recherchée.

3.1 Les erreurs que l'on cherche :

3.1.1 Utiliser une solution inadéquate pour rincer la fiole jaugée

Regarder la solution de rinçage utilisée pour chaque fiole de la gamme étalon.

- (1^{er} cas) :
 - Rinçage de la fiole jaugée avec la solution de E124.
 - Rinçage de la fiole jaugée avec les solutions de la gamme étalon avant de les préparer.
 - Rinçage de la fiole jaugée avec l'eau distillée et mal choisir le solvant.
 - Autres.

- (2^{ème} cas) :
 - si le nombre de solutions ≥ 4 et une seule fiole mal rincée (l'étudiant choisit une solution de rinçage erronée pour une seule fiole au hasard, cela peut être une erreur technique de sélection).

3.1.2 Rinçage de la cuve dans l'étape 2 et/ou 3

- Rinçage de la cuve dans l'étape 2 par une solution inadéquate avant de mesurer l'absorbance ou faire le spectre des solutions de la gamme étalon.
- Rinçage de la cuve dans l'étape 3 par une solution inadéquate avant de mesurer l'absorbance ou faire le spectre du sirop de grenadine ou pour solution diluée du sirop de grenadine.

Regarder la solution de rinçage utilisée pour la cuve avant chaque mesure d'absorbance dans l'étape 2 ou l'étape 3.

- (1^{er} cas) **Rinçage de la cuve dans l'étape 2 ou l'étape 3 par :**
 - L'eau.
 - Autre.

- (2^{ème} cas) :
 - si le nombre de solutions ≥ 4 et une seule cuve mal rincée (l'étudiant choisit une solution de rinçage erronée pour une seule cuve au hasard, cela peut être une erreur technique de sélection).

3.1.3 Préparer les solutions de gamme étalon (GE) avec des produits non adaptés

Regarder quelle est la solution utilisée pour préparer la gamme étalon et pour le solvant.

- (1^{er} cas) :
 - Utiliser du sirop de grenadine (SG) pour préparer la gamme étalon.
 - Autre.

- (2^{ème} cas), quand le nombre de solutions ≥ 4 :
 - Les solutions de la GE sont préparées avec E124 et l'eau comme solvant, sauf une solution préparée avec autre solution prélevée et l'eau ou une solution préparée avec E124 et autre solvant (erreur en sélectionnant le produit).
 - Les solutions de la gamme étalon sont préparées avec E124 et l'eau sauf avec le sirop de grenadine à la fin de l'étape 1.

3.1.4 Mesurer l'absorbance des solutions dans l'étape 2 qui sont inadéquates

Regarder quelle solution est concernée par l'enregistrement de spectres (ou mesures d'absorbance) dans l'étape 2.

- (1^{er} cas) :
 - Préparer les solutions de la gamme étalon avec l'étalon E124 et l'eau distillée comme solvant dans l'étape 1 ensuite mesurer l'absorbance de sirop de grenadine dans l'étape 2.
 - Préparer les solutions de la GE avec des produits inadéquats dans l'étape 1 ensuite mesurer leurs absorbances dans l'étape 2.
 - Autres.
- (2^{ème} cas) :
 - La mesure d'absorbance du sirop de grenadine, prévue dans l'étape 3, est placée dans l'étape 2.

3.1.5 La solution utilisée pour mesurer l'absorbance (ou spectre) dans l'étape 3 n'est pas le sirop de grenadine

Regarder quelle solution est concernée par l'enregistrement de spectres (ou mesures d'absorbance) dans l'étape 3 et dans l'étape 2.

- (1^{er} cas) :
 - E124.
 - Les solutions de la gamme étalon.
 - Autres.
- (2^{ème} cas) :
 - Cas où il y a dans l'étape 2, les spectres correspondant à la gamme étalon et dans l'étape 3, le spectre du sirop de grenadine (ou absorbance) + mesures d'absorbance des solutions de la gamme étalon.

3.1.6 Choix des concentrations des solutions de la gamme étalon selon un schéma du type 1,2,3,4 mL

Regarder quels sont les volumes utilisés pour préparer les solutions de la gamme étalon.

- (1^{er} cas) :
 - Les volumes prélevés sont 1,2,3,4 mL.
 - Autres.

3.1.7 Préparer une solution sans homogénéiser

Regarder combien de solutions préparées dans l'étape 1 ne sont pas homogénéisées.

- (2^{ème} cas) :
 - Quand le nombre de solutions ≥ 4 et qu'une seule solution n'est pas homogénéisée.

3.1.8 Enregistrer la référence avec une solution inadéquate dans l'étape 2 ou 3

Regarder quelle solution est concernée par l'enregistrement de référence dans l'étape 2 et dans l'étape 3.

- (1^{er} cas) :
 - E124.
 - Sirop de grenadine SG.
 - Autres.

Chapitre 5 Les résultats et la discussion

Avant de commencer la recherche manuellement dans les protocoles, on obtient les résultats pour les erreurs sélectionnées, détectée par le tuteur. Ce résultat est donné par le logiciel de trace de copex-chimie.

Nous avons fait la recherche manuellement dans les protocoles des élèves, en suivant notre méthodologie de recherche décrite auparavant, avec deux objectifs de recherche d'information : le premier cas est une recherche de complément d'information sur les paramètres des actions et le deuxième cas est une recherche de cas spécifiques pour supprimer des erreurs.

Nous allons montrer les résultats en lien avec chaque question de notre problématique.

Lorsque l'indicateur donné par le tuteur est suffisant (on ne cherche pas de complément d'information), nous montrons directement les résultats issus du logiciel de trace, c'est à dire le nombre d'étudiant associé à une erreur détectée par le logiciel.

Lorsque l'indicateur donné par le tuteur est insuffisant, selon les erreurs, nous donnons un nombre modifié d'étudiant selon le 2^{ème} cas de notre méthodologie et / ou une précision dans l'action effectuée par l'étudiant permettant d'associer cette erreur à une technique décrite dans la praxéologie personnelle.

Le nombre total d'étudiants est 103.

1 Résultats liés au rinçage (Q1)

Q1 : Les élèves sont amenés à rincer du matériel à plusieurs reprises (fiole jaugée et cuve spectrophotométrique). Quelles difficultés rencontrent-ils dans chaque cas et dans le choix de la solution de rinçage ?

a- Les résultats des étudiants qui ont mal choisi la solution de rinçage pour la fiole jaugée :

1- 27 étudiants ont utilisé une solution inadéquate pour rincer la fiole jaugée.

On enlève 4 étudiants parce qu'ils sont dans le cas où il y a ≥ 4 solutions et une seule fiole mal rincée (l'étudiant choisit une solution de rinçage erronée pour une seule fiole au hasard, cela peut être une erreur technique de sélection). Alors on fait la correction : $27-4 = 23$ étudiants ont mal rincé la fiole jaugée.

2- Au final, on considère que 23 étudiants ont mal rincé la fiole jaugée. Parmi eux :

9 ont utilisé la technique $\prime\tau_{1,4,2}$: rincer la fiole jaugée avec la solution de E124,

6 étudiants ont utilisé la technique $''\tau_{1,4,2}$: rincer la fiole jaugée avec les solutions de la gamme étalon avant de les préparer,

6 étudiants ont utilisé la technique $'''\tau_{1,4,2}$: rincer la fiole jaugée avec l'eau distillée mais ils ont mal choisi le solvant pour continuer et ajuster le volume de la fiole jaugée afin de diluer le soluté et obtenir la concentration demandée.

La technologie $^I\theta_{1,4,2}$ pour les 9 étudiants qui ont utilisé le E124 comme solution de rinçage pour la fiole jaugée. Le E124 avait été utilisé pour préparer les solutions de la gamme étalon.

Le rinçage par E124 va changer le volume de soluté pour préparer une solution de la gamme étalon et donc il va changer la concentration de la solution préparée. Il est possible qu'il y ait une confusion entre la solution de rinçage de la fiole jaugée et la solution de rinçage de la pipette ou de la cuve.

La technologie $^{II}\theta_{1,4,2}$ pour les 6 étudiants qui ont rincé la fiole jaugée avec les solutions de la gamme étalon avant de les préparer. Il semble y avoir une confusion avec la solution de rinçage de la cuve.

Le rinçage de la cuve est effectué avec la solution à mesurer (absorbance ou spectre) avant de faire cette mesure pour ne pas modifier la concentration des solutions mesurée. Ces étudiants pensent peut-être qu'il faut rincer la fiole jaugée avec la solution à préparer comme dans le cas de rinçage de la cuve, mais ce n'est pas vrai parce que cette solution n'est pas encore préparée et le rinçage de la fiole jaugée est avec le solvant pour ne pas modifier la concentration du soluté.

La technologie $^{III}\theta_{1,4,2}$ pour les 6 étudiants qui ont bien rincé la fiole jaugée avec l'eau distillée mais ils n'ont pas continué à utiliser l'eau distillée pour diluer le soluté et ajuster le volume de la fiole jaugée. Ils ont utilisé un autre solvant que l'eau distillée et cela modifie la concentration de soluté qui est introduite dans la fiole jaugée. Il est possible qu'ils aient utilisé l'eau distillée pour laver la fiole jaugée. Le concept de solvant n'est pas compris.

Le lavage qui correspond à une opération effectuée en fin de manipulation avant de stocker le matériel. Le lavage permet d'éliminer les résidus chimiques.

Le rinçage qui est une opération préalable à l'utilisation du matériel. Cette opération est très importante car elle permet d'utiliser la verrerie dans des conditions optimales.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur sur le rinçage de la fiole	27/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	4/27
La correction de l'erreur sur le rinçage de la fiole	27-4=23
Rincer la fiole avec le E124 ($^I\tau_{1,4,2}$)	9/23
Rincer la fiole avec les solutions de la gamme étalon avant de les préparer ($^{II}\tau_{1,4,2}$)	6/23
Rincer la fiole avec l'eau mais ils ont mal choisi le solvant pour ajuster la fiole ($^{III}\tau_{1,4,2}$)	6/23
Autres techniques	2/23

Tableau 1 : nombre des étudiants qui font l'erreur sur le rinçage de la fiole jaugée.

b- Les résultats des étudiants qui ont mal choisi la solution de rinçage pour la cuve :

- 1- 66 étudiants ont rincé la cuve dans l'étape 2 par une solution inadéquate avant de mesurer l'absorbance ou faire le spectre des solutions de la gamme étalon et/ou dans l'étape 3 par une solution inadéquate avant de mesurer l'absorbance ou faire le spectre du sirop de grenadine.
- 2- on enlève 3 étudiants de ces 66 étudiants car ils sont dans le cas où il y a ≥ 4 solutions et une seule cuve mal rincée (l'étudiant choisit une solution de rinçage erronée pour une seule cuve au hasard, cela peut être une erreur technique de sélection). Alors la correction : $66-3 = 63$ étudiants ont mal rincé la cuve dans l'étape 2 et/ou 3.
- 3- 63 étudiants ont mal rincé la cuve dans l'étape 2 et/ou 3.

51 parmi eux, ont utilisé la technique $\tau_{2,2,1}$: utiliser l'eau distillée comme solution de rinçage pour la cuve.

On constate que les étudiants ont une difficulté importante dans le rinçage de la cuve en utilisant l'eau distillée comme solution de rinçage. La technologie $\theta_{2,2,1}$ pour ces étudiants, il semble que l'eau n'a pas d'influence sur le système chimique quand ils utilisent l'eau distillée pour le lavage de la cuve. Dans ces cas là, ils ne connaissent pas le rôle de l'eau distillée pour diluer la solution de la gamme étalon ou du sirop de grenadine. En effet quand la cuve est rincée avec l'eau, l'eau change la concentration de cette solution, ce qui ensuite modifie l'absorbance mesurée.

On peut expliquer le rinçage de la cuve avec l'eau distillée qui est utilisée pour rincer la fiole jaugée dans l'étape 1 en se référant à l'activité psychologique. Selon Séré (1997) « l'action prototypique en tant qu'action qui sert d'exemple pour d'autres actions ». Parmi les 51 étudiants qui ont utilisé la technique $\tau_{2,2,1}$, 50 étudiants ont utilisé l'eau distillée pour rincer la cuve dans l'étape 2 après avoir rincé la fiole jaugée dans l'étape 1 avec l'eau distillée. Le dernier étudiant n'a pas rincé la fiole jaugée dans l'étape 1 et il a rincé la cuve avec l'eau distillée dans l'étape 2.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur sur le rinçage de la cuve	66/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	3/66
La correction de l'erreur sur le rinçage de la cuve	$66-3=63$
Rincer la cuve avec l'eau distillée ($\tau_{2,2,1}$)	51/63
Autres techniques	12/63

Tableau 2 : nombre des étudiants qui font l'erreur sur le rinçage de la cuve.

2 Résultats liés à l'étalon et l'échantillon(Q2)

Q2 : Les élèves doivent préparer une gamme étalon avec une solution étalon (E124), puis doser le E124 dans le sirop de grenadine (l'échantillon). Comment les élèves perçoivent-ils la différence entre l'étalon et l'échantillon ?

a- Les résultats des étudiants qui ont choisi des produits inadéquats afin de préparer les solutions de la gamme étalon dans l'étape 1 :

- 1- 55 étudiants ont préparé les solutions de la gamme étalon (GE) avec des produits non adaptés (la solution mère à prélever pour préparer les solutions de la gamme étalon ou le solvant inadéquats).
- 2- on enlève 10 étudiants de ces 55 étudiants parce qu'ils sont dans le cas où il y a ≥ 4 solutions et :
 - Les solutions de la GE sont préparées avec E124 et l'eau comme solvant, sauf une solution préparée avec autre solution prélevée et l'eau ou une solution préparée avec E124 et autre solvant (erreur en sélectionnant le produit).
 - Les solutions de la GE sont préparées avec E124 et l'eau sauf avec le sirop de grenadine à la fin de l'étape 1.

Ceci nous permet de rectifier le nombre d'étudiant : $55-10 = 45$ étudiants ont préparé les solutions de la gamme étalon (GE) avec des produits non adaptés.

- 3- Ainsi 45 étudiants ont mal préparé les solutions de la gamme étalon avec des produits inadéquats. 39 parmi eux, ont utilisé la technique $\tau_{1,1}$: utiliser le sirop de grenadine (SG) comme solution mère pour préparer les solutions de la gamme étalon.

On constate que la majorité des étudiants qui ont mal préparé les solutions de la gamme étalon utilisent le sirop de grenadine comme solution mère. C'est incorrect parce qu'il faut préparer les solutions de la gamme étalon avec la solution étalon de E124 de concentration connue, pour ensuite profiter de cette gamme étalon pour déduire le coefficient d'absorption et ensuite calculer la concentration de E124 dans le sirop de grenadine qui est inconnue.

La technologie $\theta_{1,1}$ dans ce cas, il semble y avoir une confusion entre l'étalon (E124) qui a sa concentration connue et l'échantillon (sirop de grenadine) qui a sa concentration inconnue. Le titre du protocole est : « Dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine » ; le mot E124 l'a peut-être influencé.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à préparer les solutions de la gamme étalon	55/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	10/55
La correction de l'erreur pour préparer les solutions de la gamme étalon	$55-10=45$
Utiliser le sirop de grenadine comme solution mère pour préparer les solutions de la gamme étalon ($\tau_{1,1}$)	39/45
Autres techniques	6/45

Tableau 3 : nombre des étudiants qui font l'erreur sur la préparation de solutions de la gamme étalon.

b- Les résultats des étudiants qui ont mesuré l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 2.

- 1- 61 étudiants ont mesuré l'absorbance de solutions dans l'étape 2 qui ne sont pas celles de la gamme étalon.

2- on enlève 22 étudiants de ces 61 étudiants parce qu'ils ont fait la mesure d'absorbance du sirop de grenadine, prévue dans l'étape 3, est placée dans l'étape 2 en même temps que l'absorbance des solutions de la gamme étalon.

Alors la correction : $61-22=39$ étudiants ont mesuré l'absorbance des solutions dans l'étape 2 qui ne sont pas celles de la GE.

On constate dans ce cas là que ces 22 étudiants semblent penser qu'il est possible de mesurer une autre absorbance que celle des solutions de la gamme étalon dans l'étape 2. Or la structure du protocole dans copex-chimie consiste à mesurer l'absorbance ou le spectre pour les solutions de la gamme étalon dans l'étape 2 et quand on mesure l'absorbance ou le spectre pour autre solution le tuteur donne une erreur. Par contre la structure du protocole dans copex-chimie consiste à mesurer l'absorbance ou le spectre pour les solutions du sirop de grenadine dans l'étape 3.

3- Ainsi, 39 étudiants ont mesuré l'absorbance des solutions dans l'étape 2 qui ne sont pas adéquates.

3 parmi eux, ont utilisé la technique $\tau_{2,4}$: ils ont préparé les solutions de la gamme étalon avec E124 et l'eau distillée. Ensuite dans l'étape 2, ils ont mesuré l'absorbance du sirop de grenadine. La technologie $\theta_{2,4}$ ici le fait que rôle de la gamme étalon n'est pas compris parce qu'il faut mesurer les absorbances de solutions de la gamme étalon à longueur d'onde optimale pour déduire le coefficient d'absorption du courbe étalon $A=f(C)$.

31 étudiants ont utilisé la technique $\tau_{2,4}$: ils ont préparé les solutions de la gamme étalon dans l'étape 1 avec des produits non adaptés (la solution mère n'est pas correcte et/ou le solvant est inadéquat). Ensuite ils ont réalisé le spectre et mesuré l'absorbance pour ces solutions dans l'étape 2. La technologie $\theta_{2,4}$: ces étudiants ont logiquement mesuré le spectre et /ou l'absorbance pour les solutions de la gamme étalon dans l'étape 2. Or il y a une erreur dans l'étape 1 pour choisir la solution mère et/ou le solvant pour préparer les solutions de la gamme étalon. Dans ce cas le tuteur donne une erreur sur la mesure d'absorbance dans l'étape 2. Le concept de l'étalon et le solvant n'est pas compris.

5 étudiants ont bien préparé les solutions de la gamme étalon dans l'étape 1 avec E124 et l'eau distillée. Mais dans l'étape 2, ils ont mesuré l'absorbance de l'eau distillée au lieu d'enregistrer la référence sur toute la gamme de longueur d'onde et cela fait cette erreur puisque le tuteur détecte qu'ils ont mesuré l'absorbance de l'eau, autre solution que celles de la gamme étalon. Ici l'erreur n'est pas conceptuelle mais elle est liée à la pré-structuration des actions dans copex-chimie.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 2	61/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	22/61
La correction, L'erreur à mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans	$61-22=39$

l'étape 2	
Mesurer l'absorbance du sirop grenadine dans l'étape 2 ($\tau_{2,4}$)	3/39
Préparer la gamme étalon avec des produits non adaptés dans l'étape 1 et mesurer leurs absorbances dans l'étape 2 ($\tau_{2,4}$)	31/39
L'erreur est due à la pré-structuration des actions	5/39

Tableau 4 : nombre des étudiants qui font l'erreur sur la mesure de l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 2.

c- Les résultats des étudiants qui ont mesuré l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 3.

1- 40 étudiants ont mesuré l'absorbance ou le spectre pour une solution qui n'est pas le sirop de grenadine dans l'étape 3.

2- on enlève 6 étudiants de ces 40 étudiants parce qu'ils sont dans le cas où il y a dans l'étape 2, les spectres correspondant à la gamme étalon et dans l'étape 3, le spectre de sirop de grenadine (ou absorbance) + mesures d'absorbance des solutions de la gamme étalon.

Alors $40-6 = 34$ étudiants ont mesuré l'absorbance ou le spectre pour une solution qui n'est pas le sirop de grenadine dans l'étape 3.

3- Parmi les 34 étudiants restant, plusieurs profils se dessinent.

10 parmi eux, ont utilisé la technique $\tau_{3,1}$: préparer les solutions de la gamme étalon avec la solution mère de E124 et l'eau distillée comme solvant, puis dans l'étape 2 ils ont mesuré le(s) spectre(s) de solution(s) de la gamme étalon et leurs absorbances. Enfin ils ont mesuré l'absorbance de la solution mère de E124 dans l'étape 3. La technologie $\theta_{3,1}$: le concept de l'échantillon ne semble pas compris parce qu'il faut mesurer l'absorbance du sirop de grenadine pour calculer la concentration de E124 dans ce sirop.

14 autres étudiants ont utilisé la technique $\tau_{3,1}$: ils ont préparé dans l'étape 1 les solutions de la gamme étalon de solution mère E124 et l'eau distillée comme solvant puis ils ont réalisé les spectres de solutions de la gamme étalon dans l'étape 2. Enfin ils ont mesuré l'absorbance de la gamme étalon dans l'étape 3, qui a été détecté comme une erreur par le tuteur. La technologie $\theta_{3,1}$: nous n'avons pas assez d'informations pour conclure sur la technologie mise en jeu par l'élève. Soit l'erreur est liée au choix de l'échantillon, soit l'erreur est liée à la structure du protocole imposée dans copex-chimie.

3 étudiants ont mesuré l'absorbance de l'eau distillée avant de réaliser le spectre ou l'absorbance du sirop de grenadine dans l'étape 3. Ici, l'erreur n'est pas conceptuelle mais elle est liée à la pré-structuration des actions dans copex-chimie. Il aurait fallu

ces 3 étudiants, les enlever dès le début mais nous n'avions pas anticipé ceci dans l'analyse a priori.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 3	40/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	6/40
La correction, L'erreur à mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 3	40-6=34
Mesurer l'absorbance E124 dans l'étape 3 ($\tau_{3,1}$)	10/34
Mesurer l'absorbance de solutions de la gamme étalon dans l'étape 3 ($\tau_{3,1}$)	14/34
Autres techniques	10/34

Tableau 5 : nombre des étudiants qui font l'erreur sur la mesure de l'absorbance d'une solution inadéquate dans l'étape 3.

3 Résultats liés au domaine de validité de la loi de Beer-Lambert (Q3)

Q3 : Comment les élèves prennent-ils en compte le domaine de validité de la loi de Beer Lambert lors du choix des concentrations des solutions de la gamme étalon ?

Les résultats des étudiants qui ont mal choisi les volumes de solution mère (étalon) prélevés pour préparer les solutions de la gamme étalon.

- 42 étudiants ont choisi des concentrations des solutions de la gamme étalon élevées, hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.
- 32 parmi eux, ont utilisé la technique $\tau_{1,3}$: utiliser les volumes prélevés du type : 1,2,3,4 mL pour préparer les solutions de la gamme étalon. On constate que la majorité des étudiants ont utilisé les volumes de ce type : 1,2,3,4 mL. La technologie $\theta_{1,3}$: ils le font peut-être car c'est comme ceci qu'ils ont l'habitude de le faire en classe.

Dans ce cas les étudiants ne prennent pas en compte les paramètres donnés dans le logiciel copex-chimie pour calculer le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert. Ces étudiants ne peuvent pas utiliser la gamme étalon préparée avec ces volumes pour calculer le coefficient d'absorption et la concentration de E124 dans le sirop de grenadine, parce que les absorbances de ces solutions seront hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à choisir les volumes prélevés de solution mère dans l'étape 1	42/103
Utiliser les volumes prélevés du type : 1,2,3,4 mL ($\tau_{1,3}$)	32/61
Autres techniques	10

Tableau 6 : nombre des étudiants qui ont mal choisi les volumes de solutions prélevés de solution mère (étalon) pour préparer les solutions de la gamme étalon.

4 Résultats liés à notion de l'homogénéisation (Q4)

Q4 : Comment la notion d'homogénéisation est-elle prise en compte par les élèves lors de la préparation des solutions ?

Les résultats des étudiants qui n'ont pas homogénéisé les solutions préparées.

- 1- 58 étudiants ont préparé une solution sans l'homogénéiser.
- 2- on enlève 17 étudiants de ces 58 étudiants car ils sont dans le cas où il y a ≥ 4 solutions et qu'une seule solution n'est pas homogénéisée. Ils sont probablement dans le cas d'une erreur d'inattention.

Alors $58-17 = 41$ étudiants ont utilisé la technique $\tau_{1,7}$: ils n'homogénéisent pas la solution préparée.

La technologie $\theta_{1,7}$: il y a peut être un problème pour anticiper l'action parce que l'étudiant ne voit pas la fiole jaugée devant lui ou il ne connaît pas l'intérêt d'homogénéiser une solution préparée pour que la solution soit identique dans chaque partie.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à l'homogénéisation	58/103
2 ^{ème} cas (supprimer l'erreur)	17
La correction, préparer une solution sans homogénéisation ($\tau_{1,7}$)	$58-17 = 41$

Tableau 7 : nombre des étudiants qui n'ont pas homogénéisé une solution de la gamme étalon.

5 Résultats liés à notion de référence (Q5)

Q5 : Comment la notion de référence est-elle prise en compte par les élèves lors des analyses spectrophotométriques qu'ils prévoient de réaliser ?

a- Les résultats des étudiants qui ont mal choisi la solution de référence.

- 1- 40 étudiants ont mal choisi la solution de référence dans les étapes 2 et/ou 3.
- 2- Parmi eux :
 - 19 ont utilisé la technique $\tau_{2,1,2}$: utiliser E124 comme référence,
 - 15 étudiants ont utilisé la technique $\theta_{2,1,2}$: utiliser le sirop de grenadine comme référence.

La technologie $\theta_{2,1,2}$; $\theta_{2,1,2}$: Soit l'étudiant utilise E124, la même solution que la GE dont il va ensuite mesurer l'absorbance. Dans ce cas, il s'agit d'une solution de la même nature que la suite. Soit il choisit SG, peut-être car il ne sait pas quoi en faire... Dans les deux cas, le principe de la référence et de l'additivité des absorbances n'est pas compris.

La référence contient toutes les espèces sauf l'espèce à mesurer pour pouvoir soustraire l'absorbance due restera d'autres espèces que celle à mesurer.

Descriptif d'erreur	Nombre
L'erreur à choisir la solution de référence dans l'étape 2 et/ou 3	40/103
Utiliser le E124 comme référence ($\tau_{2,1,2}$)	19/40
Utiliser le sirop de grenadine comme référence ($\tau_{2,1,2}$)	15/40
Autres techniques	6/40

Tableau 8 : nombre des étudiants qui ont mal choisi la solution de référence

b- Les résultats des étudiants qui n'ont pas fait la référence.

- 31/103 étudiants ont utilisé la technique $\tau_{2,1}$: ils n'ont pas fait la référence dans l'étape 2 et/ou 3. La technologie $\theta_{2,1}$: il n'anticipe pas et ne pense pas à écrire une action qu'il aurait faite automatiquement en présence de la verrerie ou le rôle de référence n'est pas compris, c'est pour supprimer les absorbances d'espèces dans l'échantillon sauf l'espèce à mesurer.

Nous avons trouvé parmi ces 31 étudiants qu'il y avait :

5 étudiants n'ont pas fait la référence dans l'étape 2 mais ils ont mesuré l'absorbance pour l'eau distillée à une longueur d'onde puis ils ont mesuré l'absorbance pour les solutions de la gamme étalon à la même longueur d'onde. Ici l'erreur n'est pas conceptuelle mais elle est liée à la pré-structuration des actions dans copex-chimie.

6 Résultats liés à notion de spectre et la longueur d'onde optimale (Q6)

Q6 : Les élèves ont-ils des difficultés pour définir avec pertinence la(les) longueur(s) d'onde de mesure pour leurs analyses spectrophotométriques ?

a- Les résultats des étudiants qui n'ont pas fait le spectre $A=f(\lambda)$ dans l'étape 2.

- 28 étudiants ont utilisé la technique $\tau_{2,2}$: mesurer l'absorbance sans avoir réalisé un spectre $A=f(\lambda)$. Parmi eux, 26 ont choisi la longueur d'onde loin de la fourchette de longueur d'onde optimale (pic entre 494 et 524 nm environ). La technologie $\theta_{2,2}$: soit ils n'ont pas anticipé d'enregistrer le spectre soit ils ont compté sur des situations expérimentales précédentes car la longueur d'onde leur a toujours été donnée.

Le concept de spectre n'est pas compris. On déduit du spectre la longueur d'onde maximale qui est importante pour mesurer l'absorbance.

2 étudiants ont choisi la longueur d'onde optimale 500 nm sans faire le spectre. Ces deux étudiants comptent peut être sur la couleur complémentaire. La couleur rouge observée est la couleur complémentaire du vert absorbé pour lequel $\lambda \sim 500$ nm.

b- Les résultats des étudiants qui ont mal choisi la longueur d'onde dans l'étape 2 et/ou 3.

- 58 étudiants ont utilisé la technique $\tau_{2,3}$: choisir une longueur d'onde inappropriée pour mesurer les absorbances des solutions de la gamme étalon dans l'étape 2 et mesurer l'absorbance du sirop de grenadine ou solution diluée de sirop de grenadine dans l'étape 3. On constate qu'il y a une difficulté à choisir la longueur d'onde optimale.

La technologie $\theta_{2,3}$:

Parmi ces 58 étudiants, 26 n'ont pas fait de spectre. Sans réaliser le spectre l'élève va choisir une longueur d'onde peut être au hasard parce que le spectre va aider l'étudiant à déduire la longueur d'onde optimale ou il y a une confusion entre la couleur complémentaire et la couleur absorbée.

Alors le reste $58-26=32$ étudiants ont choisi une longueur d'onde inappropriée après avoir réalisé le spectre, soit ils ne l'ont pas analysé, soit ils n'ont pas su en tirer une information pertinente.

Conclusion

Nous allons montrer dans cette partie les conclusions sur l'analyse praxéologique, les conclusions sur les difficultés des étudiants lors de la conception d'un protocole avec copex-chimie et enfin les perspectives.

Nous avons analysé la conception d'un protocole générique pour le dosage de X dans l'échantillon Y en suivant une analyse praxéologique $[T(t) ; \tau ; \theta ; \Theta]$, puis nous avons précisé cette analyse pour le dosage du colorant E124 dans un sirop de grenadine. Nous avons identifié les types de tâches lors de la conception du protocole pour chaque étape avec les techniques et les technologies possibles pour réaliser chaque type de tâche. Enfin, nous avons essayé d'expliquer pourquoi les élèves ont fait les techniques erronées liées aux technologies connaissances expérimentales ou théoriques chimiques selon l'analyse praxéologique personnelle. Nous nous sommes intéressés dans ce mémoire aux erreurs qui nous donnent des informations sur les connaissances des étudiants lors de la conception d'un protocole avec copex-chimie pour avoir des informations sur leurs difficultés et leurs raisonnements. Nous avons remarqué que le tuteur détecte des erreurs avec des indicateurs suffisants ou insuffisants.

Nous avons réalisé pour les erreurs qui ont des indicateurs insuffisants une recherche manuellement plus fine de deux cas selon l'erreur : le 1^{er} cas (complément d'information) et le 2^{ème} cas (supprimer l'erreur).

Pendant notre recherche de 2^{ème} cas (supprimer l'erreur), nous avons trouvé des résultats élevés pour trois erreurs : l'homogénéisation, préparer les solutions de la gamme étalon, mesurer l'absorbance d'une solution inadéquate. Ce qui valide notre hypothèse méthodologique, qu'il n'était pas possible dans tous les cas de relier les erreurs détectées par le tuteur à des erreurs conceptuelles de l'élève. Ceci peut correspondre à une inattention de l'élève ou à une structuration trop forte imposée par le logiciel.

Lors de conception du protocole par les étudiants, nous avons distingué deux types de difficultés : les difficultés liées aux techniques et les difficultés liées aux technologies.

- Nous avons trouvé que les étudiants ont une difficulté liée à la technique de choix de la solution de rinçage de la cuve par rapport à la technique de choix de la solution de rinçage de la fiole jaugée. La plupart des étudiants qui font l'erreur sur le rinçage de la cuve utilisent l'eau distillée. Cette difficulté est liée au concept de concentration de la solution introduite dans la cuve qui va être modifiée en présence de l'eau distillée présente dans la cuve après avoir réalisé le rinçage. Ces étudiants ont également utilisé l'eau distillée comme technique pour rincer la fiole jaugée dans l'étape 1. Il est possible que ces étudiants fassent une confusion avec la technique de rinçage de la fiole jaugée.

On peut poser la question suivante : Est-ce que les étudiants qui ont correctement utilisé l'eau distillée comme technique pour rincer la fiole jaugée, l'ont utilisée en référence à la technologie liée à cette technique : Rincer la fiole avec le solvant pour

ne pas modifier la concentration du soluté ou pour laver la fiole jaugée ? Est-ce qu'ils ont compris la notion de rinçage ?

- Pour les étudiants qui ont choisi des produits non adaptés pour préparer les solutions de la gamme étalon dans l'étape 1, nous avons constaté qu'il y a une difficulté importante liée à la technique « choisir la solution mère (étalon) » car ils utilisent le sirop de grenadine au lieu de E124 dans l'étape 1.
- Pour les étudiants qui ont choisi les concentrations hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert. Nous avons trouvé qu'il y a une difficulté liée au concept de la loi de Beer-Lambert et son domaine de validité parce que la plupart de ces étudiants ont utilisé la technique suivante pour préparer les solutions de la gamme étalon : les volumes prélevés de solution mère selon le type : 1,2,3,4 mL sans utiliser les informations données dans copex-chimie et rappelées par les enseignants au début de la séance. Les élèves semblent réutiliser une technique utilisée dans les situations expérimentales habituelles de classe. Dans ce cas, les absorbances de ces solutions seront hors du domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.
- Nous avons constaté qu'il y a une difficulté liée à la technique de choix de la solution de référence pour les étudiants qui ont fait une erreur sur le choix de solution de référence en utilisant le sirop de grenadine (l'échantillon) ou le E124 (l'étalon). Pour ces étudiants, la technologie qui justifie le choix de la solution de référence qui est en lien avec le concept d'additivité de l'absorbance ne semble pas compris.
- Nous avons constaté qu'il y a une difficulté liée à la technique de choix d'une longueur d'onde appropriée pour mesurer les absorbances dans l'étape 2 et/ou l'étape 3. Des étudiants n'ont pas fait le spectre qui aide à choisir la longueur d'onde optimale. Le tâche de faire le spectre n'a pas été réalisée. D'autres étudiants ont réalisé un spectre mais ils ont mal choisi la longueur d'onde optimale. Alors dans ce cas là, il existe une difficulté liée au concept de spectre d'absorption.

Nos travaux montrent la nécessité pour les élèves de justifier la technique par une technologie lors de la conception du protocole pour un type de tâche donné. Ceci pourra aider les élèves à choisir des techniques pertinentes et peut-être acquérir des connaissances.

Pendant notre recherche, nous avons remarqué qu'il y a 18 étudiants qui ont essayé d'aller jusqu'au traitement des données, même si ce n'était pas l'objet d'étude de ce mémoire. Parmi ces 18 étudiants, 7 ont utilisé la valeur d'épsilon approximatif $10000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour calculer la concentration au lieu de tracer la courbe étalon. Ils ont utilisé des données sans comprendre à quoi elles servent. Le but du TP semble ne pas avoir été compris.

3 étudiants ont bien calculé la valeur du coefficient d'absorption, un étudiant a bien calculé la concentration de E124 dans le sirop de grenadine en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Donc, nous avons constaté qu'il y a une difficulté à calculer le coefficient d'absorption dans copex-chimie, cela peut être lié à une difficulté d'utilisation du grapheur fourni dans copex-chimie.

Nous avons constaté que la majorité des étudiants n'ont pas fait le traitement des données. Cela peut être lié à une contrainte de temps et ils se sont concentrés sur les étapes de la conception du protocole pour réussir à réaliser la tâche demandée. Ou bien ce travail n'a pas été demandé suffisamment explicitement par l'enseignant. Il semble peut être que les étudiants ne perçoivent pas l'intérêt d'aller jusqu'au traitement des données.

En perspective, il sera intéressant de regarder l'apprentissage des étudiants qui font la conception de protocole avec copex-chimie. Par exemple un questionnaire qui comporte des questions autour des techniques et technologies en lien avec les concepts étudiés lors de la conception d'un protocole avec copex-chimie pourrait être soumis aux élèves. Il évaluerait par exemple les concepts suivants : la loi de Beer-Lambert, principe de l'étalon, la référence, le spectre, la longueur d'onde optimale.... et les techniques de rinçage, d'homogénéisation... Les élèves pourraient passer ce test avant, puis après avoir réalisé la conception du protocole avec le logiciel copex-chimie. Ceci permettrait de faire des liens entre les apprentissages et les connaissances des étudiants. Dans copex-chimie, il sera intéressant de demander aux étudiants d'aller jusqu'au traitement de données quand ils conçoivent un protocole pour savoir les difficultés qui sont liées au calcul du coefficient d'absorption molaire, la concentration en mol.L⁻¹ et mg.L⁻¹.

Bibliographie :

Arce, J., & Betancourt, R. (1997). Student-Designed Experiments in Scientific Lab Instruction. *Journal of College Science Teaching*, 114-118.

Bataille, X., Beauvineau, E., Cheymol, N., Mas, V., & Vigneron, M. (2009). Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation. *L'actualité chimique*, 333, 42-47.

Beney, M., & Guinard, J.Y. (2004). L'évaluation de l'efficacité du guidage dans les travaux pratiques de DEUG : un problème méthodologique complexe. *Didackalia*, 24, 29-64.

Chevallard, Y. (1999). Analyse des pratiques enseignantes et didactique des mathématiques : l'approche anthropologique. *Analyse des pratiques enseignantes et didactique des mathématiques, Actes de l'université d'été de La Rochelle*, 91-120.

Chevallard, Y. (1997). Familière et problématique, la figure du professeur, *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 17/3, 17-54.

Chevallard, Y. (2000). La recherche en didactique et la formation des professeurs : problématiques, concepts, problèmes. *Actes de la dixième École d'Été de didactique des mathématiques, Houlgate 1999*, 98-112.

Christian, G.D. (2004). *Analytical Chemistry*. University of Washington.

Develay, M. (1989). Sur la méthode expérimentale. *Aster*, 8, 3-15.

D'Ham, C. (2009). La construction de protocole expérimental : objet et moyen d'apprentissage. *Les cahiers pédagogiques*, 469. Disponible sur internet : <http://www.cahierspedagogiques.com/spip.php?article4146>

Etkina, E., Karelina, A., Villasenor, M.R., Rosengrant, D., Jordan, R., & Silver, C.E.H. (2010). Design and Reflection Help Students Develop Scientific Abilities: Learning in Introductory Physics Laboratories. *The Journal Of The Learning Sciences*, 19, 54-98.

Giordan, A. (1999). *Une didactique pour les sciences expérimentales*, Belin, Paris.

Girault, I., & d'Ham, C. (2005). Analyse des changements induits par la technologie dans des travaux pratiques de sciences expérimentales effectués avec un laboratoire distant. *Skholê, hors série 2*, 55-63.

Guillon, A. (1995). Démarches scientifiques en travaux pratiques de physique de DEUG à l'université de Cergy-Pontoise. *Didaskalia*, 7, 113-127.

Karelina, A., & Etkina, E. (2007). Acting like a physicist: Student approach study to experimental design. *The American Physical Society*, 1-12.

Laugier, A., & Dumon, A. (2003). Résolution de problème et pratique expérimentale : Analyse du comportement des élèves en début de seconde. *Chemistry Education: Research and Practice*, 3(4), 335-352.

Le Buelltin officielle spécial n^o 4 du 29/04/2010. Programme d'enseignement de physique-chimie en classe de seconde générale et technologique.

Marzin, P., Ergun, M., Girault, I., d'Ham, C., Baudrant, G., Biau, M., & Sanchez, É. (2005). La construction de protocole de travaux pratiques de chimie à l'aide d'un logiciel : quels apports pour les apprentissages ?. *Le Bup*, 877-878, 991-1009.

Marzin, P., Girault, I., Wajeman, C., d'Ham, C., Sanchez, É., & Cross, D. (2007). L'utilisation d'un arbre des tâches pour concevoir et analyser des situations d'apprentissage : trois T.P. intégrant la conception d'un protocole expérimental par les élèves, en géologie, chimie et physique. *Vèmes rencontres de l'ARDIST, La Grande-Motte*.265-272.

Meester, M.A.M. & Maskill, R. (1995). First-year chemistry practicals at universities in England and Wales: aims and the scientific level of the experiments. *International Journal of Science Education*, 5(17). 575-588.

Mendham. J, Denney.R.C, Barnes. J.D &Thomas. M. (2006). *Analyse chimique quantitative de vogel*, De Boeck, Bruxelles.

Millar, R. (1996). Investigations des élèves en science : une approche fondée sur la connaissance. *Didaskalia* , 9, 9-30.

Millar, R. (2004). The role of practical work in the teaching and learning of science. Paper prepared for the Meeting : High School Science Laboratories: Role and Vision. National Academy of Sciences, Washington, DC.1-22.

Séré, M.G., & Beney, M. (1997). Le fonctionnement intellectuel d'étudiants réalisant des expériences : observation de séances de travaux pratiques en premier cycle universitaire scientifique. *Didaskalia*, 11, 75-102.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2003). *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck, Bruxelles.

Zumdahl, S.S. (2004). *Chimie des solutions*, De Boeck, Bruxelles.

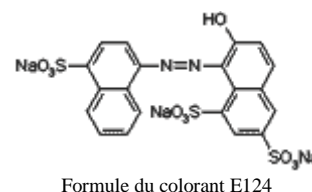
Annexe 1 :

Dosage par spectrophotométrie du colorant E124 dans un sirop de grenadine

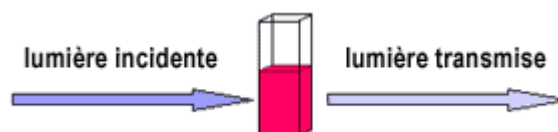


Le sirop de grenadine est rouge. Rouge comme la grenade ? Oui... Mais en fait, dans certains sirops, la couleur est produite par un colorant ajouté : le colorant E124.

L'objectif du travail proposé est de déterminer la concentration du E124 dans un échantillon de sirop qui vous est fourni.



Pour déterminer cette concentration, vous utilisez un spectrophotomètre. Cet appareil mesure les modifications subies par un faisceau de lumière quand il traverse un échantillon : la lumière est plus ou moins absorbée par l'échantillon selon la nature et la concentration des produits contenus dans l'échantillon.



Le E124 étant rouge, il absorbe la lumière dans le domaine du visible. A la longueur d'onde d'absorbance maximum, λ_{Amax} , le coefficient d'absorption molaire, $\epsilon_{\lambda Amax}$, est de **l'ordre de grandeur** de $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Travail à réaliser

Nous vous demandons de construire un protocole expérimental permettant le dosage du colorant E124 dans le sirop de grenadine à l'aide du logiciel copex-chimie.

Le protocole devra être construit dans votre cahier de laboratoire en suivant la structure suivante :

- Etablir une liste des produits chimiques nécessaires
- Etape 1 : décrire les actions à réaliser pour préparer les solutions de la gamme étalon
- Etape 2 : décrire les actions à réaliser pour obtenir des points de la gamme étalon
- Etape 3 : décrire les actions servant à obtenir la concentration en E124 du sirop de grenadine

Produits chimiques à votre disposition

- Acide sulfurique (96 %)
- Acétone
- Eau désionisée
- Ethanol (96 %)
- Solution aqueuse de E124 ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- Sirop de grenadine

Matériel à votre disposition

- 1 fiole jaugée de 5mL.
- 12 tubes propres et secs d'une contenance de 8 mL.
- Pipettes automatiques avec cônes jetables, délivrant de 20 μ L à 2 mL.
- Spectrophotomètre dont la gamme de mesure couvre l'UV et le visible (de 190 nm à 1000 nm) et dont les conditions de mesure sont optimales pour $A=0,05$ à $A=1,5$.
- Cuve en quartz de 1 cm de trajet optique (nécessite un volume de 2 mL de solution pour pouvoir effectuer une mesure).

Vous retrouverez toutes ces informations, et bien d'autres dans la partie "Cours" du logiciel.

copex-chimie va vous aider

Une simulation est incorporée dans copex-chimie. Lorsque votre protocole est suffisamment avancé et qu'il ne comporte pas trop d'erreurs, vous pouvez demander à voir les résultats de votre manipulation. Cela peut vous donner des indications sur vos erreurs. Vous pouvez aussi obtenir des résultats nécessaires pour continuer à construire votre protocole.

Si votre enseignant vous l'a autorisé, **un tuteur artificiel** peut être accessible. Ce tuteur analyse le protocole et fait le bilan de vos erreurs. Suivant les options choisies par votre enseignant, vous pouvez avoir un accès limité ou non au tuteur et vous pouvez obtenir une description plus ou moins détaillée de vos erreurs.

Remarque importante : le tuteur peut noter favorablement un protocole qui ne comportera pas d'erreur, mais qui ne vous permettra pas de déterminer convenablement la concentration en E124. Inversement, le tuteur peut détecter des erreurs sans gravité qui ne vous empêcheraient pas de déterminer la concentration en E124.

Lorsque vous avez fini la manipulation et que vous avez traité vos résultats simulés, vous pouvez indiquer les valeurs finales dans le petit **formulaire d'évaluation** du cadre "Résultats". Vous saurez ainsi si la valeur de la concentration en E124 que vous avez obtenue est correcte ou non.

Annexe 2 : Protocole réalisé par Mohammad Dames ALTURKMANI

Produits sélectionnés :

- eau distillée
- solution de E124 ($5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) - fiche sécurité consultée
- sirop de grenadine

Etape 1 - Préparation des solutions de la gamme étalon :

- Je rince le matériel : **fiole jaugée** avec la solution : **eau**.
- Pour préparer la solution **s1**, je mets avec la pipette **0.3** mL de E124, dans la fiole jaugée de **5** mL ; j ajuste ensuite au trait de jauge avec le solvant : **eau**.
- J homogénéise la solution : **s1** et je la transvase dans un tube propre et sec.
- Je rince le matériel : **fiole jaugée** avec la solution : **eau**.
- Pour préparer la solution **s2**, je mets avec la pipette **0.6** mL de E124, dans la fiole jaugée de **5** mL ; j ajuste ensuite au trait de jauge avec le solvant : **eau**.
- J homogénéise la solution : **s2** et je la transvase dans un tube propre et sec.
- Je rince le matériel : **fiole jaugée** avec la solution : **eau**.
- Pour préparer la solution **s3**, je mets avec la pipette **0.9** mL de E124, dans la fiole jaugée de **5** mL ; j ajuste ensuite au trait de jauge avec le solvant : **eau**.
- J homogénéise la solution : **s3** et je la transvase dans un tube propre et sec.
- Je rince le matériel : **fiole jaugée** avec la solution : **eau**.
- Pour préparer la solution **s4**, je mets avec la pipette **1.2** mL de E124, dans la fiole jaugée de **5** mL ; j ajuste ensuite au trait de jauge avec le solvant : **eau**.
- J homogénéise la solution : **s4** et je la transvase dans un tube propre et sec.

Etape 2 - Obtention des points de la courbe étalon :

- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **eau**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution : **eau**.
J enregistre le spectre comme référence (blanc) sur toute la gamme de longueur d onde.
- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **s1**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **s1**.
Je réalise le spectre de la solution **s1** entre **400** et **800** nm.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **s1**.
J effectue une mesure d absorbance de la solution: **s1** à **503** nm.
- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **s2**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **s2**.
J effectue une mesure d absorbance de la solution: **s2** à **503** nm.
- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **s3**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **s3**.
J effectue une mesure d absorbance de la solution: **s3** à **503** nm.
- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **s4**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **s4**.
J effectue une mesure d absorbance de la solution: **s4** à **503** nm.

Etape 3 - Obtention de la concentration en E124 du sirop de grenadine :

- Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **sirop de grenadine**.
- Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **sirop de grenadine**.
J effectue une mesure d absorbance de la solution: **sirop de grenadine** à **503** nm.
- Je rince le matériel : **fiole jaugée** avec la solution : **eau**.
- Pour préparer la solution **SG1**, je mets avec la pipette **1** mL de sirop de grenadine,

- dans la fiole jaugée de **5 mL** ; j ajuste ensuite au trait de jauge avec le solvant : **eau**.
- J homogénéise la solution : **SG1** et je la transvase dans un tube propre et sec.
 - Je rince le matériel : **cuve** avec la solution : **SG1**.
 - Je remplis la cuve du spectrophotomètre UV-visible avec la solution **SG1**.
- J effectue une mesure d'absorbance de la solution: **SG1** à **503 nm**.