Titrages acido-basiques en TP d'investigation

Laurent Heinrich et Mohammed Benaskar

Résumé La démarche d'investigation, au cours de laquelle l'étudiant est amené à prendre des initiatives, lui permet

de s'initier à une véritable démarche de recherche scientifique pour résoudre un problème posé. Cet article propose un TP d'investigation, réalisé en 2^e année de CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles), qui a pour but de préparer une solution de soude, de déterminer sa concentration avec précision, puis de

l'utiliser pour des titrages acido-basiques.

Mots-clés Enseignement, travaux pratiques, démarche d'investigation, titrages acido-basiques, incertitude

expérimentale.

Abstract Acid-base titrations in lab investigation

An investigative approach, in which a student is asked to take initiative, allows him to learn a real scientific research approach to solve a problem. This paper presents the course of a lab investigation conducted in the second year of CPGE, « classe préparatoire aux grandes écoles ». This labwork aimed to prepare a sodium hydroxide solution of known concentration and to determine the amount of acids in several mixtures by

acid-base titrations.

Keywords Teaching, lab work, investigative approach, acid-base titration, uncertainty of measurement.

es démarches d'investigation permettent aux étudiants de s'initier à la recherche scientifique, puisqu'elles les amènent à faire preuve d'initiative pour concevoir des méthodes de résolution, formuler et vérifier des hypothèses, observer et interpréter des phénomènes expérimentaux et mettre au point des protocoles. Des activités d'investigation sont préconisées dans les nouveaux programmes de sciences physiques au collège [1], au lycée [2] et en CPGE (classes préparatoires aux grandes écoles) [3]. Les étudiants peuvent notamment se familiariser avec la démarche de recherche scientifique dans le cadre des TPE au lycée (travaux personnels encadrés) ou des TIPE en CPGE (travaux d'initiative personnelle encadrés) tout au long de l'année scolaire. Quelques articles récents proposent des exemples de TIPE [4-5]. L'autonomie, l'initiative et la créativité de l'étudiant peuvent également être sollicitées au cours de séances plus limitées dans le temps, comme des séances de travaux pratiques (TP) de types « problème ouvert » ou « résolution de problème », préconisées par le nouveau programme de CPGE [3]. Ces activités proposent à l'étudiant de se confronter à un problème plus ou moins bien défini, pour lequel plusieurs approches sont possibles. Elles lui permettent de mobiliser ses connaissances et savoir-faire pour trouver par lui-même une méthode de résolution, d'interpréter les résultats obtenus et leurs précisions, puis de réfléchir à l'amélioration éventuelle de la méthode utilisée ou de proposer une autre approche plus satisfaisante. Quelques articles récents donnent des exemples de TP d'investigation [6-11].

Cet article propose un TP d'investigation dont le but est de préparer une solution de soude de concentration connue avec précision, et de l'utiliser pour doser des mélanges d'acides ou de polyacides tout en évaluant les incertitudes sur les mesures effectuées. Cette séance de 2 h 30 a été réalisée par des groupes d'une vingtaine d'élèves au cours du

premier semestre de la 2^e année de CPGE dans la filière physique-chimie (classe de PC). Elle permet de mobiliser les connaissances et savoir-faire liés aux réactions acidobasiques et aux notions de mesure et d'incertitude incluses dans le nouveau programme de 1^{ère} année de CPGE [3]. Elle peut être proposée aux étudiants de 1^{ère} année de CPGE, à ceux de 2^e année en guise de révisions des notions de première année, et à des étudiants de niveau comparable. L'énoncé du sujet fourni aux élèves se trouve dans l'*encadré* 1.

Déroulement de la séance

Gestion du temps

Les étudiants sont répartis par groupes de quatre et découvrent le sujet en entrant dans la salle. Le temps de prendre connaissance du sujet proposé, du matériel et des produits chimiques disponibles (voir encadré 2), les groupes proposent assez rapidement au professeur une méthode pour préparer la solution de soude par dilution. Tous les membres du groupe participent à la phase suivante de réflexion et d'échanges permettant d'élaborer, avec l'aide du professeur, un protocole pour titrer les acides et mélanges d'acides étudiés. Cette première phase de réflexion dure 1 h 30 environ (1 h 15 pour les plus rapides). La dernière partie du TP, consacrée aux manipulations à réaliser au sein de chaque groupe et au début de l'exploitation des résultats, dure un peu plus d'une heure.

Préparation de la solution de soude

La formulation apparemment contradictoire de « concentration exacte à environ 0,10 mol·L⁻¹ » utilisée dans l'énoncé

Encadré 1 - Énoncé proposé aux élèves

Titrages acido-basiques

De nombreux titrages acido-basiques sont effectués quotidiennement pour les contrôles de qualité dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour surveiller la qualité de l'eau, pour le suivi des réactions en situation industrielle, etc. Vous devrez proposer, par groupe de 4 élèves, des protocoles expérimentaux durant cette séance de TP, qui sollicite les connaissances et savoir-faire théoriques et expérimentaux liés aux réactions acido-basiques et aux notions d'incertitude des mesures expérimentales. Vous pourrez utiliser le logiciel de simulation ChimGéné pour vous aider dans votre réflexion.

Buts des manipulations

Ce TP comporte deux parties dont les buts sont différents. Dans la partie I, vous préparerez par dilution une solution de soude de titre connu en utilisant une verrerie adéquate. Vous réfléchirez à la précision de la concentration de la solution préparée. Dans la partie II, vous utiliserez cette solution pour des titrages acidobasiques et la détermination expérimentale de pKa de couples acido-basiques.

I. Préparation d'une solution de soude 0,10 mol·L⁻¹

On dispose d'une solution concentrée de soude de concentration voisine de 1 mol·L⁻¹. On suppose que la concentration de la solution d'acide chlorhydrique fournie est connue avec une incertitude très faible. À l'aide du matériel et des produits chimiques disponibles, proposer un protocole pour préparer 250 mL de soude de concentration *exacte* à *environ* 0,10 mol·L⁻¹ à partir de cette solution concentrée. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

Pour le compte-rendu :

- 1. Justifier à chaque manipulation l'emploi de la verrerie choisie.
- 2. Faire les calculs d'incertitude sur C_B , concentration de la solution préparée. Exprimer le résultat de la manière suivante : $C = C_{moyen} \pm \Delta C \; mol \cdot L^{-1}$ (niveau de confiance de 95 %).

II. Titrages acido-basiques

Après une première phase de réflexion utilisant les données fournies, le matériel et les produits disponibles et éventuellement le logiciel de simulation ChimGéné 1.3, le groupe décide des différentes manipulations à réaliser et les expose au professeur. On pourra également faire des tests pour vérifier expérimentalement certaines hypothèses.

1) Titrage de l'acide maléique et détermination de pKa

Proposer une méthode permettant de déterminer à la fois la concentration de la solution fournie d'acide maléique (diacide

faible) et les pKa des couples acido-basiques mis en jeu. L'acide maléique a pour formule HOOC-CH-CH-COOH. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

2) Titrages de mélanges d'acides

a) Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque

Proposer une méthode pour doser l'acide chlorhydrique et l'acide éthanoïque contenus dans le mélange fourni (HCl et CH₃COOH). Réfléchir aux sources d'erreur de la méthode utilisée. Si nécessaire, proposer une méthode plus précise. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

b) Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique

Proposer un protocole permettant de déterminer expérimentalement les concentrations en acide chlorhydrique et en acide phosphorique dans le mélange fourni (HCI et H₃PO₄). On utilisera une méthode colorimétrique en justifiant le choix du ou des indicateurs colorés envisagés. Réfléchir aux sources d'erreur de la méthode utilisée. APPELER LE PROFESSEUR avant d'effectuer les manipulations.

3) Exploitation des résultats

Pour chacune des manipulations :

- 1. Rappeler les protocoles expérimentaux choisis. Justifier votre choix si nécessaire.
- 2. Préciser les relations aux équivalences. Déterminer les concentrations inconnues et évaluer les incertitudes correspondantes.
- 3. Préciser les valeurs expérimentales des pK_A des couples acidobasiques. Comparer aux valeurs de la littérature et commenter les éventuelles différences. Expliquer la difficulté de déterminer expérimentalement le pK_{A3} de l'acide phosphorique.

Données à 298 K

 CH_3COOH/CH_3COO^- : $pK_A = 4.8$ $H_3PO_4/H_2PO_4^-$: $pK_{A1} = 2.2$ $H_2PO_4^-/HPO_4^{2^-}$: $pK_{A2} = 7.2$ $HPO_4^{2^-}/PO_4^{3^-}$: $pK_{A3} = 12.3$

acide maléique : $pK_{A1} = 1,9$ et $pK_{A2} = 6,1$ phénolphtaléine : $pK_i = 9,6$ (virage 8,3-10,0)

 $BBT: pK_i = 6.8 \ (virage \ 6.0-7.6)$ hélianthine : $pK_i = 3.7 \ (virage \ 3.0-4.5)$

 $NH_4^+/NH_3 : pK_A = 9,2$

(voir *encadré 1*) a déconcerté certains étudiants. Le professeur leur précise que le terme « *environ* » correspond à l'ordre de grandeur souhaité pour la concentration (0,1 mol·L⁻¹), mais que la véritable valeur peut être différente. Le terme « *exacte* » nécessite en revanche de connaître avec précision cette concentration.

La grande majorité des groupes a choisi de prélever 25 mL de solution de soude molaire disponible et de la diluer dix fois afin d'obtenir 250 mL d'une solution de soude environ décimolaire, dont la concentration a ensuite été déterminée précisément par titrage avec la solution d'acide chlorhydrique fournie. Le choix de la verrerie à utiliser pour le titrage n'a pas posé de problème, les élèves étant conscients de devoir prélever un volume de soude connu avec précision (10,0 mL avec une pipette jaugée). En revanche, l'utilisation d'une verrerie adéquate pour réaliser la dilution a nécessité davantage de réflexion. Il était en effet possible d'utiliser une verrerie peu précise pour prélever 25 mL de solution de

Encadré 2

Matériel et produits à disposition

Matériel: matériel classique pour les activités expérimentales de chimie minérale: pipettes jaugées de 5, 10 et 20 mL (classe A); fiole jaugée de 100 et 250 mL (classe A); béchers de 50 mL, erlenmeyer de 250 mL, bécher de 250 mL; éprouvettes graduées de 100 mL et 10 mL; 6 tubes à essai + portoir; burettes graduées de 25 mL, agitateur magnétique, pH-mètre, conductimètre, millivoltmètre, électrode de verre combinée, cellule de conductimétrie, etc.

Produits chimiques: tampons pH 4, pH 7 et pH 10; hélianthine; bleu de bromothymol; phénolphtaléine; soude à environ 1 mol·L⁻¹; solution d'acide maléique à doser; mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque à doser; mélange d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique à doser; solution d'acide chlorhydrique de concentration précise (0,100 mol·L⁻¹).

soude molaire (avec une éprouvette graduée) et pour effectuer la dilution (réalisée dans un erlenmeyer en ajoutant 225 mL d'eau distillée mesurés à l'éprouvette), puisque la concentration de la solution de soude décimolaire préparée n'était de toute façon pas connue avec précision du fait de la valeur uniquement approximative de celle de la solutionmère de soude molaire. Le titrage d'une prise d'essai précise permettait de connaître ensuite la concentration précise de la solution de soude préparée.

Les autres groupes ont préféré connaître au préalable la concentration précise de la solution-mère de soude en la titrant avec la solution d'acide chlorhydrique fournie, avant de réaliser la dilution. Ils ont proposé de titrer une prise d'essai de 5,0 mL (pipette jaugée) afin d'obtenir un volume équivalent raisonnable de l'ordre de 50 mL. Contrairement aux groupes précédents, il leur était alors nécessaire d'utiliser une verrerie précise pour préparer ensuite la solution de soude décimolaire par dilution (volume de 25,0 mL de solution de soude molaire mesuré avec la burette ou une pipette jaugée et dilution réalisée dans une fiole jaugée de 250 mL).

Les étudiants réfléchissent également à la méthode de détection de l'équivalence du titrage de la soude par l'acide chlorhydrique et optent tous pour l'utilisation d'un indicateur de fin de réaction, pour la rapidité de la mise en œuvre du titrage. Si nécessaire, le professeur peut faire réfléchir les élèves au choix de l'indicateur par un raisonnement qualitatif sur l'état de la solution à l'équivalence ou à l'aide du logiciel de simulation ChimGéné 1.3 [12], qui permet de tracer des courbes pH = f(V) et d'y superposer les zones de virage de certains indicateurs acido-basiques. La simulation des courbes est également réalisable à l'aide du logiciel libre Dozzzaqueux [12]. La très grande majorité des étudiants a choisi d'utiliser le bleu de bromothymol. Certains ont proposé la phénolphtaléine grâce à l'étude d'une courbe simulée (figure 1), montrant le virage de l'indicateur au cours du saut de pH du titrage.

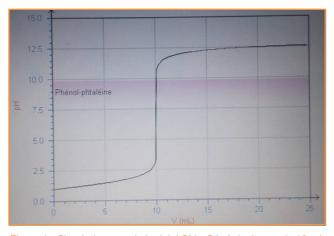


Figure 1 - Simulation avec le logiciel ChimGéné du titrage de 10 mL de soude décimolaire par l'acide chlorhydrique décimolaire, avec superposition de la zone de virage de la phénolphtaléine.

Titrage de l'acide maléique et détermination des pKa

Après avoir pris connaissance des objectifs de cette partie, les groupes ont tous proposé d'effectuer le titrage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide maléique par la solution de soude préparée, la concentration de l'acide

maléique étant déduite des relations aux équivalences et les pKa évalués par la mesure du pH aux demi-équivalences. Les étudiants ont justifié leur méthode en montrant que la courbe de dosage présenterait deux sauts de pH avec un raisonnement qualitatif ou une simulation à l'aide du logiciel ChimGéné. Ils ont pris l'initiative de choisir des concentrations fictives pour réaliser leurs simulations. Par défaut, ils ont quasiment tous choisi des concentrations de 0,1 mol·L⁻¹ pour l'acide maléique et la soude.

Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque

Les étudiants ont choisi de titrer le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide éthanoïque par la soude décimolaire, en montrant que les deux réactions de dosage envisagées étaient bien successives. Trois méthodes de détection des équivalences ont été proposées par les différents groupes, en proportions à peu près égales : suivi conductimétrique, suivi pH-métrique avec deux sauts de pH attendus, et enfin titrage utilisant l'hélianthine pour repérer la première équivalence et la phénolphtaléine pour repérer la deuxième équivalence. En s'aidant notamment du logiciel ChimGéné, quelques étudiants ont essayé de réfléchir à ce stade à la précision de la méthode utilisée et ont conclu que le suivi pHmétrique ne leur semblait pas très précis, car le saut de pH marquant la fin du titrage de l'acide chlorhydrique (premier saut) ne montrait qu'une variation modérée en fonction du volume versé, contrairement à la variation importante du pH lors du deuxième saut (figure 2). S'attendant également à un manque de précision pour un suivi colorimétrique, ils ont alors opté pour un suivi conductimétrique, dont la simulation semblait indiquer une meilleure précision pour la détermination de la première équivalence (figure 2). Il faut cependant noter que la simulation du titrage conductimétrique ne prend pas en compte l'incertitude sur la détermination graphique du volume équivalent expérimental; cette incertitude peut s'avérer non négligeable, car elle dépend du tracé des segments de droite par l'expérimentateur. À noter également que le professeur a dû rappeler à certains groupes que la simulation des titrages conductimétriques nécessite de faire intervenir tous les ions, y compris les ions spectateurs, afin d'obtenir des simulations satisfaisantes.

Pour choisir une valeur judicieuse du volume de la prise d'essai, deux groupes ont fait des tests rapides sur de petites

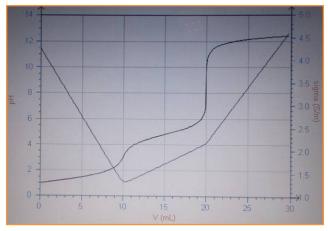


Figure 2 - Simulation avec le logiciel ChimGéné des titrages pHmétrique et conductimétrique (conductivité corrigée de la dilution) de 10 mL d'un mélange de HCl à 0,1 mol·L⁻¹ et de CH₃COOH à 0,1 mol·L⁻¹ par la soude décimolaire.

quantités. Un groupe a additionné la soude décimolaire goutte à goutte à un mélange constitué de dix gouttes du mélange HCI-CH₃COOH à doser et d'une goutte d'hélianthine. Le virage a été obtenu à la quatrième goutte de soude versée. Le groupe en a conclu qu'une prise d'essai de 20,0 mL (prélevé à la pipette jaugée) était plus adaptée pour repérer la première équivalence de manière précise, avec ainsi un volume équivalent attendu de l'ordre de 8 mL au lieu de 4 mL si la prise d'essai avait été de 10,0 mL. Les autres groupes ayant choisi au départ une prise d'essai de 10,0 mL se sont rendu compte, lors de la phase de manipulation, de la nécessité d'augmenter la valeur du volume de cette prise pour pouvoir mesurer plus précisément le premier volume équivalent.

Titrage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique

Les groupes ont choisi de titrer une prise d'essai de 10,0 ou 20,0 mL (pipette jaugée) par la soude décimolaire. Le choix des indicateurs colorés a été principalement effectué à l'aide du logiciel ChimGéné (figure 3). Lorsque les étudiants superposent les virages des indicateurs sur la courbe pH = f(V), la simulation leur permet de choisir rapidement l'hélianthine pour repérer le premier saut de pH et la phénolphtaléine pour le deuxième. Ils en déduisent également que le virage de l'hélianthine correspond au titrage simultané de l'acide chlorhydrique et de la première acidité de l'acide phosphorique, et que le virage de la phénolphtaléine correspond au titrage de la deuxième acidité de l'acide phosphorique. Certains d'entre eux constatent également que le virage de l'hélianthine ne correspond pas tout à fait au premier saut de pH, ce qui pourrait conduire à une erreur systématique lors de la détermination de cette équivalence.

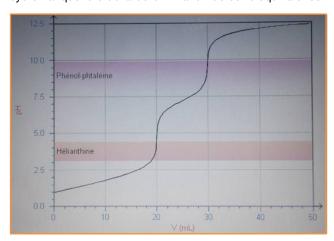


Figure 3 - Simulation avec le logiciel ChimGéné du titrage pHmétrique de 10 mL d'un mélange de HCl à 0,1 mol·L⁻¹ et d'acide phosphorique à 0,1 mol·L⁻¹ par la soude décimolaire, avec superposition des virages de l'hélianthine et de la phénolphtaléine.

Deux groupes ont utilisé un raisonnement qualitatif partant des réactions de dosage successives ou simultanées pour en déduire le nombre de sauts de pH, puis le pH approximatif aux équivalences. Ils ont alors proposé les mêmes indicateurs colorés que les autres groupes, mais sans se rendre compte de l'erreur systématique due à l'utilisation de l'hélianthine pour repérer le premier saut de pH.

Manipulations, résultats et exploitation

Une fois la phase de réflexion terminée et l'ensemble des protocoles expérimentaux validés par le professeur, les étudiants de chaque groupe se partagent les manipulations à réaliser : dilution de la soude molaire, titrage de la soude par l'acide chlorhydrique, dosage de l'acide maléique et des deux mélanges d'acides. Le travail d'équipe a encore été sollicité à ce stade.

Une petite moitié des groupes a géré spontanément le temps restant en anticipant le fait que les titrages suivis par pH-métrie étaient longs à mettre en œuvre, puisqu'ils nécessitaient d'étalonner le pH-mètre au préalable et de relever ensuite plusieurs points expérimentaux. Ils se sont donc partagés le travail en préparant la soude environ décimolaire par dilution et en tarant simultanément le pH-mètre, pour pouvoir démarrer le plus rapidement possible le titrage par pH-métrie, avant même de connaître précisément la valeur de la concentration de la soude environ décimolaire, puisque cette dernière n'était nécessaire que lors des applications numériques. Pendant que l'un d'entre eux réalisait le titrage pH-métrique, les autres se sont distribué les manipulations restantes.

Les autres groupes n'avaient pas suffisamment anticipé et organisé leur travail d'équipe. Dans quelques groupes, trois membres n'ont effectué aucune manipulation au départ parce qu'ils ont attendu que leur camarade ait terminé de titrer la solution de soude environ décimolaire pour connaître précisément sa valeur, avant d'effectuer leurs propres manipulations. D'autres groupes avaient décidé de réaliser le titrage pH-métrique après avoir effectué toutes les autres manipulations. Le professeur amène donc l'ensemble de ces groupes à mieux gérer le temps restant.

Les figures 4, 5 et 6 montrent quelques montages utilisés et quelques courbes expérimentales obtenues. Une majorité d'étudiants ayant réalisé le titrage conductimétrique du mélange acide chlorhydrique-acide éthanoïque a dilué la prise d'essai dans 150 ou 200 mL d'eau distillée avant de la titrer par la soude décimolaire, afin de négliger les effets de la dilution sur la valeur de la conductivité σ . Les courbes expérimentales obtenues $\sigma = f(V)$ présentaient alors des segments de droite. Les autres groupes ont dû représenter la conductivité corrigée de la dilution $\sigma(V_0 + V)$ en fonction du volume versé V pour obtenir effectivement des portions de droite (V₀ désigne la somme du volume de la prise d'essai du mélange titré et du volume d'eau éventuellement ajoutée). Si l'allure des courbes expérimentales était bien conforme à celle des courbes obtenues par simulation, certains étudiants ont été surpris, à tort, par la différence observée entre



Figure 4 - Montage utilisé pour les titrages pH-métriques.

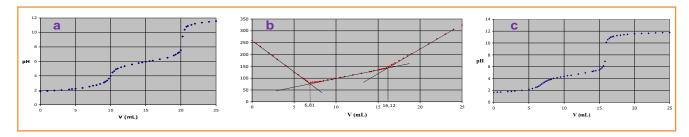


Figure 5 - Quelques résultats expérimentaux obtenus par les étudiants : a) titrage pH-métrique de 10,0 mL de solution d'acide maléique par la soude décimolaire; b) titrage conductimétrique de V₀ = 20,0 mL du mélange HCI-CH₃COOH (sans addition d'eau) par la soude décimolaire (les étudiants ont représenté la conductivité corrigée de la dilution $\sigma(V_0 + V) = f(V)$); c) titrage pH-métrique de 20,0 mL du mélange HCI-CH₃COOH par la soude décimolaire.

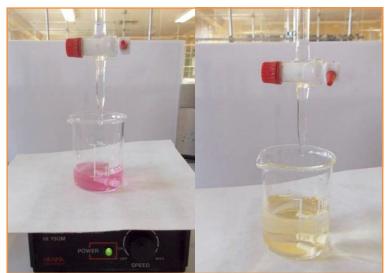


Figure 6 - Titrage du mélange HCI-H₃PO₄ en présence d'hélianthine avant (à gauche) et après (à droite) l'équivalence.

les valeurs expérimentales des volumes équivalents et celles obtenues par leur simulation à l'aide du logiciel ChimGéné. Le professeur a dû leur rappeler que les concentrations choisies pour les simulations (0,1 mol·L⁻¹) ne correspondaient pas à la réalité, mais que le résultat des simulations permettait toutefois de proposer des protocoles expérimentaux cohérents. Quelques résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau I.

Exemples d'évaluation des incertitudes expérimentales

L'évaluation des incertitudes expérimentales a été réalisée en se conformant aux nouveaux programmes de terminale scientifique et de CPGE [2-3, 13], avec un niveau de confiance préconisé de 95 %. Les étudiants ont effectué ces évaluations (de type B) en temps libre, après la séance expérimentale. Pour la préparation de la solution de soude par exemple, un groupe a dilué d'abord la soude environ molaire, puis a titré une prise d'essai de $V_0 = 10,0$ mL de soude environ décimolaire préparée avec la solution d'acide chlorhydrique (de concentration C_A) en présence de bleu de bromothymol. Il a obtenu le virage de l'indicateur pour un volume $V_{\acute{e}q}$ = 10,25 mL d'acide versé. La concentration de la solution de soude préparée est ainsi obtenue par la relation :

$$C_B = \frac{C_A V_{\acute{e}q}}{V_0} = 0,1025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'après la loi de propagation des incertitudes, on a :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_A}{C_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{\acute{e}q}}{V_{\acute{e}q}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V_0}\right)^2}$$
(1)

où ΔX (notée aussi U(X)) désigne l'incertitude élargie sur la valeur de X. Associée à un niveau de confiance de 95 %, ΔX est obtenue en multipliant l'incertitude-type u(X) par le facteur d'élargissement k = 2. Il reste à évaluer $\Delta V_{\rm \acute{e}q}$ et ΔV_0 ($\Delta C_{\rm A}$ étant supposée très faible). • Évaluation de l'incertitude élargie $\Delta V_{\acute{e}q}$

La burette (neuve) de 25 mL utilisée était graduée tous les 0,05 mL et le constructeur indiquait une tolérance de ± 0,03 mL (écart maximum toléré EMT = 0,03 mL) pour une température de 20 °C. Le volume d'une goutte a été évalué à environ 0,03 mL. Les étudiants ont considéré que les principales sources d'erreur sur la valeur du volume mesuré à l'équivalence étaient la tolérance de la burette, l'erreur de lecture et le volume d'une goutte. Ils ont supposé que la température (20,4 °C dans la salle) et la détection de l'équivalence par le virage du bleu de bromothymol n'introduisaient qu'une

erreur très faible. Ils avaient ensuite le choix pour l'évaluation de l'incertitude $\Delta V_{\acute{e}q}$ (évaluation de type B) entre deux versions de calcul.

Quelques étudiants ont choisi une première version utilisant notamment les profils de distribution supposés de chaque source d'erreur pour le calcul de l'incertitude-type associée [13]. En considérant que le constructeur était fiable (distribution triangulaire pour la tolérance de la burette), l'incertitude-type associée est évaluée à : u(burette) = EMT/ $\sqrt{6}$. L'incertitude-type de lecture (à la demi-graduation près) est comptée deux fois, une fois pour le remplissage de la burette (niveau 0 mL) et une fois pour la lecture de Véa, en considérant cette fois-ci une distribution rectangulaire (lecture moins fiable que la tolérance de la burette), soit : u(lecture) = demi-graduation/ $\sqrt{3}$. L'incertitude-type associée au volume d'une goutte (distribution supposée rectangulaire) est estimée à : u(goutte) = $V_{goutte}/\sqrt{3}$. En utilisant la loi de propagation des incertitudes appliquée à l'incertitude-type et le facteur d'élargissement k = 2 associé à un niveau de confiance de 95 %, on en déduit l'incertitude élargie :

$$\Delta V_{\acute{e}q} = k \times u(V_{\acute{e}q}) = 2 \times \sqrt{u_{burette}^2 + 2u_{lecture}^2 + u_{goutte}^2}$$

Les étudiants obtiennent alors l'incertitude élargie $\Delta V_{\acute{e}\alpha}$ associée à un niveau de confiance de 95% :

$$\Delta V_{\acute{e}q} \, = \, 2 \times \sqrt{\left(\frac{0{,}03}{\sqrt{6}}\right)^2 + 2\left(\frac{0{,}025}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0{,}06 \, \, \mathrm{mL}$$

Tableau I - Quelques résultats expérimentaux obtenus par les étudiants.

La manipulation marquée d'un astérisque * a été réalisée par le professeur après la séance. Les incertitudes expérimentales indiquées (évaluation de type B) sont associées à un niveau de confiance de 95 %.

Manipulation	Méthode utilisée	Volume versé à l'équivalence (mL)	Concentration (mol·L ⁻¹)	
Préparation de la solution de soude décimolaire	Dilution puis titrage de 10,0 mL de la solution préparée	10,25 ± 0,06	$C_B = 0,1025 \pm 0,0009$	
	Titrage de 5,0 mL de solution mère puis dilution précise	49,75 ± 0,08	Solution mère : $C'_B = 1,00 \pm 0,02$ après dilution : $C_B = 0,100 \pm 0,002$	
Titrage de 10,0 mL d'acide maléique AM	pH-métrie	$V_{\text{\'eq}1} = 10,10 \pm 0,06$ $V_{\text{\'eq}2} = 20,20 \pm 0,06$	$C_{AM} = 0.101 \pm 0.003$	
Titrage de 20,0 mL du mélange HCl-CH ₃ COOH	pH-métrie	$V_{\text{\'eq1}} = 6,80 \pm 0,06$ $V_{\text{\'eq2}} = 15,90 \pm 0,06$	$C_{HCI} = 0.0340 \pm 0.0008$ $C_{CH3COOH} = 0.046 \pm 0.002$	
	conductimétrie	$V_{\text{\'eq1}} = 6.81 \pm 0.06$ $V_{\text{\'eq2}} = 16.12 \pm 0.06$	$C_{HCI} = 0.0341 \pm 0.0008$ $C_{CH3COOH} = 0.047 \pm 0.002$	
	hélianthine	$V_{\text{\'eq1}} = 7.9 \pm 0.9$	$C_{HCI} = 0.040 \pm 0.005$	
	phénolphtaléine	$V_{\text{éq2}} = 16,35 \pm 0,06$	$C_{CH3COOH} = 0.042 \pm 0.005$	
Titrage de V ₀ = 20,0 mL du mélange HCl-H ₃ PO ₄	hélianthine	$V_{\text{\'eq1}} = 19,65 \pm 0,35$	$C_{\text{soude}}.V_{\text{\'eq1}} = (C_{\text{HCI}} + C_{\text{H3PO4}}).V_0$	
	phénolphtaléine	$V_{\text{\'eq}2} = 32,00 \pm 0,06$	$C_{soude}.(V_{\acute{e}q2} - V_{\acute{e}q1}) = C_{H3PO4}.V_0$ d'où : $C_{HCl} = 0,037 \pm 0,004 \; mol\cdot L^{-1}$ $C_{H3PO4} = 0,062 \pm 0,003 \; mol\cdot L^{-1}$	
	pH-métrie*	$V_{\text{\'eq1}} = 19,90 \pm 0,06$ $V_{\text{\'eq2}} = 32,00 \pm 0,06$	$C_{HCl} = 0.039 \pm 0.002 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{H3PO4} = 0.061 \pm 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	

Un étudiant a considéré un profil rectangulaire pour la tolérance de la burette et obtenu un résultat très proche $(\Delta V_{\text{\'eq}} = 0.07 \text{ mL}).$

De plus nombreux étudiants ont préféré une deuxième version de calcul « simplifié » n'impliquant ni les profils de distribution, ni le facteur d'élargissement k, mais qui leur permet de comprendre également les notions d'erreur et d'incertitude expérimentale. Cette méthode considère que la tolérance fournie EMT par le constructeur pour la burette, la demi-graduation pour la lecture du volume et le volume d'une goutte pour l'estimation de l'erreur de détection constituent une bonne approximation des incertitudes élargies correspondantes associées à un niveau de confiance de 95 %. Les étudiants expriment ainsi plus rapidement :

$$\Delta V_{\acute{e}q} = \sqrt{EMT^2 + 2 \times (1/2 \ graduation)^2 + V_{goutte}^2}$$

pour obtenir finalement :

$$\Delta V_{\acute{e}q} = \sqrt{0.03^2 + 2 \times 0.025^2 + 0.03^2} = 0.06 \text{ mL}$$

On constate que les deux versions conduisent ici au même résultat pour $\Delta V_{\text{\'eq}}$, ce qui a conforté les élèves dans le choix de la méthode « simplifiée ». Donc $V_{\rm \acute{e}g}$ = 10,25 ± 0,06 mL (confiance à 95 %). • *Evaluation de l'incertitude élargie* $\Delta \emph{V}_{0}$

Pour la pipette jaugée de 10 mL, le constructeur indiquait une tolérance EMT = ± 0,020 mL à 20 °C. En considérant que les principales sources d'erreurs étaient la tolérance de la pipette et la lecture du bas du ménisque (erreur évaluée au volume d'une goutte et comptée deux fois pour une pipette à deux traits de jauge), les étudiants obtiennent par un calcul analogue au précédent $\Delta V_0 = \pm 0,06$ mL. Donc $V_0 = 10,00 \pm 0,06$ mL (confiance à 95 %).

• Évaluation de l'incertitude associée à C_B

Puisque ΔC_A est supposée très faible par l'énoncé, on peut la négliger ou prendre par exemple $\Delta C_A = 0,0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La formule de propagation des incertitudes (1) conduit alors à :

$$\frac{\Delta C_B}{C_B} = \sqrt{\left(\frac{0,0001}{0,1000}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{10,25}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{10,00}\right)^2} = 8.4 \times 10^{-3}$$

En multipliant l'incertitude relative précédente par CB, on en déduit $\Delta C_B = 8.6 \times 10^{-4} \text{ mol·L}^{-1}$ et finalement $C_B = 0.1025 \pm 0.0009 \text{ mol·L}^{-1}$, associée à un niveau de confiance de 95 %.

Discussion

Les incertitudes expérimentales ont été évaluées de la même manière pour les autres manipulations. On notera toutefois quelques différences dans l'évaluation de l'incertitude liée au volume équivalent (voir tableau I). Lors du titrage de la solution-mère de soude, les étudiants ont rempli deux fois la burette de 25 mL pour obtenir un volume équivalent de 49,75 mL. Ils ont donc tenu compte de quatre erreurs de lecture (au lieu de deux), ce qui a conduit à une incertitude plus importante (± 0,08 mL). D'autre part, lors du titrage de 20,0 mL du mélange HCI-H₃PO₄ par la soude en présence d'hélianthine, un groupe a observé le virage de l'indicateur entre 19,30 et 20,00 mL de soude versée. Comme le virage de l'hélianthine n'était pas net, ce groupe a considéré la valeur moyenne du premier volume équivalent et a tenu compte de cette source d'erreur pour le calcul d'incertitude (cf. $tableau\ I$: $V_{eq1} = 19,65 \pm 0,35 \ mL$). De même pour le titrage de 20,0 mL du mélange HCI-CH₃COOH par la soude en présence d'hélianthine ($V_{\text{éq1}} = 7.9 \pm 0.9 \text{ mL}$).

Cependant, aucun étudiant n'a pris en compte l'incertitude liée à la détermination graphique des volumes

équivalents pour les titrages pH-métriques et conductimétriques. Ainsi, pour pouvoir comparer la précision des trois méthodes de détection utilisées lors du titrage du mélange HCI-CH₃COOH (pH-métrie, conductimétrie, utilisation d'indicateur de fin de dosage), les auteurs de l'article ont répété plusieurs fois les expériences avec les mêmes solutions,

pour en déduire l'incertitude expérimentale de type A sur le volume équivalent par méthode statistique [14]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II. On constate que la détermination de la première équivalence est assez précise par pH-métrie et par conductimétrie, avec des pentes des segments de droite très différentes pour la

Tableau II - Comparaison des méthodes de titrage du mélange HCI-CH3COOH : évaluation de l'incertitude de répétabilité (incertitude de type A) pour la détermination des volumes équivalents et concentrations obtenues.

Comme les mesures de V_{éq} effectuées étaient également liées à la prise d'essai, l'évaluation de type A sur V_{éq} englobe celle du volume de la prise d'essai. Ainsi, seules les incertitudes sur V_{éq} (de type A) et sur la concentration de la soude décimolaire (de type B) ont été utilisées pour évaluer ensuite l'incertitude sur les concentrations des solutions

Méthode		Conductimétrie		pH-métrie		Indicat	teur coloré
						hélianthine	phénolphtaléine
V	Expérience n°	V _{éq1} (mL)	V _{éq2} (mL)	V _{éq1} (mL)	V _{éq2} (mL)	V _{éq1} (mL)*	V _{éq2} (mL)
Volumes équivalents expérimentaux des neuf expériences	1	6,78	15,71	6,88	15,83	7,00-8,80*	16,40
	2	6,80	16,30	6,74	16,12	7,05-8,90*	16,50
	3	6,79	16,12	6,80	15,90	6,90-9,00*	16,35
	4	6,73	15,95	6,75	15,75	7,00-8,90*	16,20
	5	6,82	16,14	6,88	15,97	7,10-8,90*	16,25
	6	6,79	16,01	6,87	15,75	7,10-9,00*	16,45
	7	6,97	16,05	6,94	15,81	7,10-8,70*	16,30
	8	6,79	16,51	6,81	15,97	7,00-8,90*	16,40
	9	6,83	16,14	7,01	15,87	7,00-8,80*	16,20
Évaluation de type A des volumes équivalents	V _{éq} moyen (mL)	6,81	16,10	6,85	15,89	7,95*	16,34
	incertitude-type s (mL)	0,066	0,223	0,088	0,120	0,051*	0,108
	coef. de Student t (8 degrés de liberté, confiance de 95 %)	2,306	2,306	2,306	2,306	2,306	2,306
	incertitude élargie t.s/n ^{1/2} (mL)	0,051	0,171**	0,068	0,092	0,039***	0,083
	intervalle de confiance (mL)	6,81 ± 0,06	16,10 ± 0,18	6,85 ± 0,07	15,89 ± 0,10	7,95 ± 0,04	16,34 ± 0,09
Estimation des concentrations en acide chlorhydrique et acide éthanoïque du mélange	C _{HCl} moyen (mol·L ⁻¹)	0,0341		0,0343		0,0398	
	V _{éq2} -V _{éq1} (mL)	9,29		9,03		8,39	
	C _{CH3COOH} moyen (mol·L ⁻¹)	0,0465		0,0452		0,0419	
	incertitude relative pour C _{HCI}	0,021		0,022		0,021	
	incertitude élargie pour C _{HCI}	0,00073 mol·L ⁻¹		0,00076 mol·L ⁻¹		0,00082 mol·L ⁻¹	
	incertitude pour V _{éq2} -V _{éq1} (mL)	0,18		0,12		0,10	
	incertitude relative pour C _{CH3COOH}	0,028		0,024		0,023	
	incertitude élargie pour C _{CH3} COOH	0,0013 mol·L ⁻¹		0,0011 mol·L ⁻¹		0,0010 mol·L ⁻¹	
Estin	C _{HCI} (mol·L ⁻¹)	0,0341 ± 0,0008		0,0343 ± 0,0008		0,0398 ± 0,0009	
C _{CH3COOH} (mol·L ⁻¹)		0,047 ± 0,002		0,045 ± 0,002		0,042 ± 0,001	

concentrations des solutions.

* Comme le virage de l'hélianthine n'était pas net pour tous les dosages effectués (par exemple V_{éq1} compris entre 7,00 et 8,80 mL pour l'expérience n° 1), V_{éq1} moyen et son incertitude-type associée ont été calculés à partir des volumes équivalents médians (7,90 mL pour l'expérience n° 1 par exemple).

^{***} Valeur la plus faible : méthode fidèle pour V_{éq1} (mais erreur systématique importante).

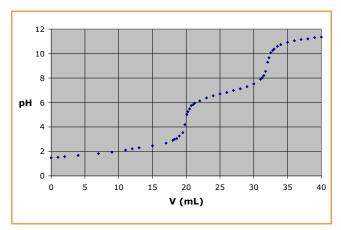


Figure 7 - Titrage pH-métrique expérimental de 20,0 mL du mélange $\rm HCl\text{-}H_3PO_4$ par la soude décimolaire.

méthode conductimétrique (cf. figure 5b). En revanche, l'utilisation d'hélianthine conduit à un virage très approximatif, avec des volumes versés à l'équivalence compris entre environ 7,0 et 9,0 mL pour chaque expérience. En ne considérant que la valeur médiane de V_{éq1} détecté par le virage de l'hélianthine pour chacune des expériences, la composante aléatoire de l'erreur sur $V_{\text{\'eq}1}$ devient petite (± 0,04 mL); cependant, cette méthode conduit à une erreur systématique importante, de l'ordre de + 1,1 mL, évaluée par comparaison avec les résultats obtenus par pH-métrie et conductimétrie (tableau II). L'erreur aléatoire sur le volume de la deuxième équivalence est plus importante pour la méthode conductimétrique que par pH-métrie ou par utilisation de la phénolphtaléine (tableau II). En effet, la différence entre les pentes des droites tracées par l'expérimentateur est cette fois-ci plus faible (figure 5b), ce qui conduit à une détermination graphique plus approximative de V_{éq2}.

Lors du titrage du mélange HCI-H₃PO₄ par la soude, certains étudiants suspectaient une erreur systématique pour la détection du premier volume équivalent (virage de l'hélianthine), mais ils n'ont pas eu le temps de l'évaluer et ont donc mené les calculs d'incertitudes en ne tenant compte que des erreurs aléatoires. On peut remarquer que le suivi pHmétrique du titrage effectué avec les mêmes solutions (et réalisé par le professeur après la séance) conduit à un volume de soude versée de 19,90 mL pour la première équivalence et de 32,00 mL pour la deuxième équivalence (figure 7 et tableau I). En admettant que le suivi pH-métrique conduit à une détermination bien plus précise des volumes équivalents, on peut estimer que la détection colorimétrique de la première équivalence (virage de l'hélianthine) induit une erreur systématique de l'ordre de - 0,25 mL, alors que l'erreur systématique est négligeable pour la détection du deuxième saut (virage de la phénolphtaléine). Les concentrations des acides sont aussi obtenues avec une meilleure précision avec le suivi pH-métrique (voir tableau I).

Conclusion

Le TP ainsi formulé est conçu pour durer 2 h 30. La majorité des groupes a réussi à terminer toutes les manipulations. Il peut être raccourci pour des séances de 2 h, en mettant par exemple à disposition des étudiants une solution de

soude décimolaire dont la concentration est déjà connue avec précision ou en enlevant un des trois dosages. Il peut également être complété pour des séances d'au moins 3 h, en demandant par exemple aux étudiants d'évaluer l'erreur systématique commise lors du titrage colorimétrique du mélange acide chlorhydrique-acide phosphorique.

Les auteurs remercient le personnel du laboratoire du lycée Corneille de Rouen pour sa disponibilité et son professionnalisme, ainsi que Xavier Bataille pour ses remarques constructives qui ont contribué à l'amélioration de cet article.

Références

- [1] Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale spécial n° 6, 28 août 2008.
- [2] Enseignement d'exploration en classe de seconde : Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale spécial n° 4, 2 avril 2010. Nouveau programme de terminale S : Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale spécial n° 8, 13 oct. 2011.
- [3] Nouveau programme de 1^{ère} année de CPGE: Bulletin Officiel de l'Éducation Nationale spécial n° 3, 30 mai 2013.
 [4] Fajerwerg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or, un sujet pour
- [4] Fajerwerg K., Lalande J., Zhu S., Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE), L'Act. Chim., 2009, 335 p. 39
- [5] Heinrich L., Heinrich A., Détermination expérimentale de l'épaisseur d'une couche de zinc d'un acier zingué. Un protocole mis au point dans le cadre d'un travail d'initiative personnelle encadré (TIPE), L'Act. Chim., 2011, 351, p. 42 et Le Bup, 2011, 931, p. 195.
- [6] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation, L'Act. Chim., 2009, 333, p. 42 et Le Bup, 2009, 918, p. 973.
- [7] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., La démarche d'investigation pour motiver les étudiants: exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge, *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 41.
 [8] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M.,
- [8] Bataille X., Beauvineau E., Cheymol N., Mas V., Vigneron M., Investigation et analyse chimique: un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée!, L'Act. Chim., 2010, 337, p. 45
- [9] Heinrich L., L'analyse d'un complexe mononucléaire du cuivre(II): un exemple de TP d'investigation, L'Act. Chim., 2011, 358, p. 32.
- [10] Heinrich L., Heinrich A., Exemple de TP d'investigation : extraction de l'eugénol du clou de girofle par hydrodistillation, *Le Bup*, 2011, 105, p. 1291
- [11] Heinrich L., La synthèse de la dibenzalacétone: un exemple de TP d'investigation de chimie organique, L'Act. Chim., 2012, 367-368, p 108 et Le Bup, 2013, 107, p. 209.
- [12] Pour le logiciel ChimGéné 1.3 : www.chimsoft.com/ChimGene.php ; pour le logiciel libre Dozzzaqueux : http://jeanmarie.biansan.free.fr/ dozzzaqueux.html.
- [13] Exemple de calcul de l'incertitude d'une mesure expérimentale : Ducamp C., Hallery I., Marchal F., Estimation de l'incertitude de la mesure : détermination expérimentale du degré d'acidité d'un vinaigre, L'Act. Chim., 2013, 374, p 36.
- [14] Voir par exemple: Mendham J., Denney R.C., Barnes J.D., Thomas M., Analyse chimique quantitative de Vogel, Traduction et révision de la 6º édition anglaise par Toullec J., Mottet M., De Boeck Université, 2006, p. 125; ou se référer aux guides pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM): www.bipm.org/fr/publications/guides/gum.html.



L. Heinrich

Laurent Heinrich (auteur correspondant) est professeur de classes préparatoires, et Mohammed Benaskar, technicien, au lycée Corneille de Rouen*.



M. Benaskar

Lycée Pierre Corneille, 4 rue du Maulévrier, F-76044 Rouen. Courriel : heinrich.laurent@wanadoo.fr