

Université Victor Segalen Bordeaux 2

Année 2009.....

Thèse n°4925

THESE

pour le

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX 2
ET DE L'UNIVERSITE DE TUNIS**

Mention : Sciences de l'Education et
Didactique des disciplines

Titre de la Thèse

**L'ENSEIGNEMENT-APPRENTISSAGE DES ACIDES ET DES BASES
EN TUNISIE : UNE ETUDE TRANSVERSALE DU LYCÉE À LA
PREMIÈRE ANNÉE D'UNIVERSITÉ**

Présentée et soutenue publiquement

Le ...05/12/2009.....
Par *Latifa OUERTATANI*

Devant le Jury

Mr Habib BATIS, *Professeur, Université de Tunis El Manar, Président*
Mme Michèle KIRCH, *Professeur, Université de Strasbourg, Rapporteur*
Mr Ismail KHATTECH, *Professeur, Université de Tunis El Manar, Rapporteur*
Mme Françoise ROUQUEROL, *Professeur, Université Aix Marseille, Examineur*
Mr Alain DUMON, *Professeur, IUFM d'Aquitaine – Université Bordeaux 4, Directeur*
Mme Malika TRABELSI-AYADI, *Professeur, Université de Carthage, Directrice*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : ANALYSE A PRIORI DU RAPPORT DES ELEVES ET DES ETUDIANTS AUX OBJETS DE SAVOIR RELATIFS AUX ACIDES ET AUX BASES	15
(Apport des recherches antérieures)	
1. CONCEPTIONS DES ACIDES ET DES BASES	15
1.1. Caractérisation par leurs propriétés perceptives	15
1.2. Caractérisation dans le registre des modèles	17
2. COMPREHENSION DE LA NOTION DE pH	20
3. FORCE DES ACIDES ET DES BASES	22
4. ACTION DES ACIDES SUR LES BASES (TITRAGES)	22
4.1. Réactions en solution	22
4.2. Rôle joué par les indicateurs	24
4.3. Courbes de dosage	24
5. NEUTRALISATION	25
6. EQUILIBRES ACIDE – BASE	26
7. SOLUTIONS TAMPON	28
8. COMMENTAIRES CONCERNANT LES ESPECES IONIQUES ET LES REACTIONS EN SOLUTION	29
9. CONCLUSION	31
CHAPITRE 2 : LE CADRE THEORIQUE D'ANALYSE	33
1. QUELQUES CONSIDERATIONS SUR LA TRANSPOSITION DIDACTIQUE	33
1.1.- La transposition externe (ou rapport officiel au savoir)	33
1.2. La transposition interne, par rapport au système didactique (ou les rapports institutionnels et personnels au savoir).	35
1.3. Retour sur la transposition didactique	39
2. LE RAPPORT AUSAVOIR ET L'APPROCHE ANTHROPOLOGIQUE DU DIDACTIQUE	39
2.1. Rapport au savoir	39
2.2. Le rapport institutionnel au savoir	41
2.3. Le rapport personnel de l'élève au savoir	44

3. DES PHENOMENES A LEUR MODELISATION DANS L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE	45
4. CONCLUSION	51
CHAPITRE 3 : EVOLUTION HISTORIQUE DE LA CONSTRUCTION DES CONCEPTS D'ACIDE ET DE BASE	55
1- LES ACIDES ET LES « BASES » CARACTERISES PAR LEURS PROPRIETES PERCEPTIVES	55
1.1. Le commencement de l'élaboration du champ empirique	55
1.2. Les premières modélisations des acides, des alkalis et de leur interaction	56
1.3. Des règles pour prévoir l'action d'un acide sur un alkali ou un métal	57
1.4. Rouelle, la classification des sels et le concept de base	58
1.5. L'état de la question sur les acides et les "bases" avant Lavoisier	58
2- LES ACIDES ET LES BASES CARACTERISES PAR UN « ELEMENT » ENTRANT DANS LEUR COMPOSITION	60
2.1. Le point de vue de Lavoisier : les acides sont caractérisés par le principe oxygène	60
2.2. La remise en question de la théorie de Lavoisier	62
2.3. Le triomphe des idées de Davy et Dulong : les acides sont des combinaisons hydrogénées	63
3- LES ACIDES ET LES BASES EN SOLUTION AQUEUSE	63
3.1. La dissociation électrolytique	64
3.2. La définition ionique des acides et des bases en solution	65
4. DE NOUVELLES DEFINITIONS INDEPENDANTES DU SOLVANT	67
4.1. Définition ionique (protonique) de Brønsted et Lowry	67
4.2. Définition électronique de Lewis	69
4.3. Définition ionique (cationo-anionique) d'Usanovich	70
5. CONCLUSION	70
CHAPITRE 4 : LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR	79
1. LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR DANS LE CADRE DU LYCEE.	79
1.1. Les instructions officielles et le savoir à enseigner	79

1.2. Analyse du contenu des ouvrages d'enseignement	82
1.3. Analyse des tâches proposées aux élèves	92
1.4. Le savoir enseigné : une étude de cas en terminale	107
2. LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR DANS LE CADRE DE LA PREMIERE ANNEE D'UNIVERSITE.	111
2.1. Analyse du contenu du cours (Faculté des sciences de Tunis)	112
2.2. Analyse des tâches proposées en TD	121
2.3. Le savoir enseigné en TD : deux études de cas	128
2.4. Le savoir enseigné en TP	134
3. LE RAPPORT PERSONNEL AU SAVOIR DES ENSEIGNANTS UNIVERSITAIRES	154
3.1. Connaissances curriculaires	155
3.2. Connaissances didactiques	155
3.3. Connaissances disciplinaires	157
4. CONCLUSION	160
CHAPITRE 5 : EVOLUTION TRANSVERSALE DU RAPPORT AUX CONNAISSANCES DE BASE DES CONCEPTS D'ACIDE ET DE BASE	167
1. DE LA PERCEPTION COMMUNE AU REGISTRE DES MODELES	167
1.1. Les acides et les bases dans la vie quotidienne	168
1.2. Caractérisation des acides et des bases	172
1.3. Evolution des représentations concernant la caractérisation des acides et des bases	175
2. L'APPROPRIATION DU MODELE D'ARRHENIUS PAR LES ELEVES DE DEUXIEME ANNEE DE L'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE	175
2.1. Qu'est-ce qu'un acide ? Une base ?	176
2.2. Force des acides et des bases	179
2.3. Lien registre empirique – registre des modèles concernant le concept d'acidité (basicité)	180
2.4. Réaction entre un acide et une base	185

2.5. Discussion	186
3. LE MODELE DE BRONSTED ET SON APPROPRIATION : TRANSITION LYCEE – UNIVERSITE	187
3.1. Définition des acides et des bases	188
3.2. Exemples d'acides et de bases	192
3.3. Force des acides et des bases	194
3.4. La notion de pH	196
3.5. Discussion	197
4. CONCLUSION	198
CHAPITRE 6 : ETUDE COMPARATIVE DE L'APPROPRIATION DE QUELQUES OBJETS DE SAVOIR RELATIFS AUX ACIDES ET AUX BASES PAR DES ELEVES DE TERMINALE ET DES ETUDIANTS DE 1^{ERE} ANNEE D'UNIVERSITE	201
1. L'APPROPRIATION DES "OBJETS DE SAVOIR" RELATIFS AUX TITRAGES ACIDE-BASE	202
1.1- Analyse et classification des objets de savoir relatifs aux tirages	202
1.2. Revue de littérature des recherches menées sur le sujet (<i>Rappels du chapitre 2</i>)	
1.3. Questions de recherche et méthodologie	205
1.4. Analyse des réponses des étudiants	206
1.5. Discussion	207
2. A PROPOS DES CALCULS DE pH	218
2.1. Analyse des réponses des étudiants	221
2.2. Discussion	222
3. A PROPOS DES SOLUTIONS TAMPON	229
3.1. Analyse des réponses des étudiants	230
3.2. Discussion	230
4. EVOLUTION DU RAPPORT AU SAVOIR RELATIF AUX DOSAGES ET AUX PH LORS DE LA TRANSITION LYCEE – UNIVERSITE	234
4.1. Analyse des réponses des étudiants	236
4.2. Discussion	252

5. CONCLUSION	253
CONCLUSION GENERALE DE LA THESE	257
BIBLIOGRAPHIE	
Bibliographie de la partie historique	
Bibliographie générale	

INTRODUCTION

La notion d'acidité fait partie du langage de tous les jours. Par exemple, à l'idée de mordre un citron, on éprouve une sensation d'acidité. Mais, la perception commune entend l'usage des sens de manière purement passive, alors que la perception scientifique englobe la première et implique une activité mentale de lecture et de représentation modélisante des phénomènes "perçus". Guyton de Morveau écrivait en 1786 dans le chapitre chimie de l'Encyclopédie Méthodique : « *La définition de l'acide est, à vrai dire, la clé de la chimie, non seulement parce que ce sont les acides qui produisent les plus beaux phénomènes, et en plus grand nombre, mais encore parce que ce sont des agents visibles et palpables, dont les idées frappent nos sens [...] ; de sorte que l'on peut dire que c'est la chimie des acides qui a ébauché la science, et qui sert de base au système général de nos connaissances dans cette partie de l'étude de la nature. Cependant rien n'est plus embarrassant pour ceux qui commencent cette étude, que de se former une juste idée de la vertu acide, d'autant plus qu'ils ont à la concilier avec celle d'alkali, qui étant bien réellement la même dans le principe leur paraît néanmoins opposée sous d'autres rapports...* ».

Pour A. L. Lavoisier (1789), cette vertu acide sera attribuée au principe oxigine ; pour H. Davy (1810) puis J. Liebig (1840) un acide est un composé contenant de l'hydrogène remplaçable par un métal et pouvant neutraliser les bases ; Arrhenius (1887) propose une propriété reposant sur la dissociation électrolytique : les acides sont les substances qui, dissoutes dans l'eau, donnent des ions hydrogène et les bases sont les substances qui donnent des ions hydroxyde ; puis en 1923 Brønsted présente, en même temps que Lowry, une définition des acides et des bases, indépendante de la nature du solvant : "Les acides et les bases sont des substances (électriquement neutres ou chargées) qui sont capables de céder ou de capter respectivement des ions hydrogène" ; enfin, toujours en 1923, Lewis remplace l'échange de protons par l'échange d'électrons pour expliquer des réactions impliquant des acides non hydrogénés.

Si les acides et les bases ont occupé une place importante dans l'histoire de la chimie, ce sont également des concepts centraux dans son enseignement (Ross & Munby, 1991; Oversby & Spear, 1997 ; Oversby, 2000). En Tunisie, sont successivement présentés les modèles proposés à différents moments de la construction historique des concepts : modèle d'Arrhenius en classe de deuxième année de l'enseignement secondaire, modèle de Brønsted en quatrième scientifique, modèle repris, complété et approfondi en première année universitaire et accompagné du modèle de Lewis. Les élèves vont donc devoir abandonner au

cours de leur scolarité leurs perceptions communes, leur substituer progressivement différentes modélisations, dont certaines seront à leur tour abandonnées sans réelles justifications au profit d'autres. Quelle juste idée de la vertu acide se sont-ils construits ?

Plusieurs études ont mis en évidence que de nombreux élèves ou étudiants ayant suivi un cursus scientifique complet donnent des réponses incorrectes à des questions reposant sur des problèmes semblant pourtant élémentaires pour eux (Viennot sur les forces, Johsua, Closset et Caillot sur le courant électrique, Stavridou sur le concept de réaction chimique). Concernant les concepts d'acide et de base, des entretiens exploratoires menés auprès de 18 enseignants tunisiens de premier cycle universitaire ont fait apparaître un certain nombre de difficultés rencontrées par les étudiants dans la compréhension et l'utilisation des concepts, malgré les enseignements reçus les années antérieures. A la question, *"Quels sont les problèmes rencontrés par les étudiants lors de l'enseignement des concepts d'acide et de base ?"*, plus de la moitié des enseignants répondent que c'est la construction du lien entre le monde observable (les phénomènes chimiques) et le monde théorique (les modèles chimiques) qui est le problème principal : *"Les étudiants ne savent pas ramener le problème de chimie en terme de théorie"*, *"Les étudiants ne savent pas exactement ce qui existe dans une solution, ils ne voient la réaction que du point de vue équation mathématique"*, etc. Il en résulte diverses difficultés que l'on peut classer en trois groupes :

- mauvaise appréhension des approximations à faire ou des formules à utiliser lors des calculs de pH : *"Pour les étudiants, le pH est un obstacle. Ils trouvent des difficultés au niveau de l'écriture des équations chimiques, c'est à dire dans le but de savoir les espèces présentes"* (mélanges d'acide et de base, solutions tampon, influence d'une dilution importante, non prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau), ce qui se traduit par une application automatique de formules sans réflexion préalable : *"Pour déterminer un pH, ils ne savent pas bien établir les relations nécessaires"*. Par exemple, lorsqu'on leur demande de calculer le pH d'une solution de NH_4Cl : *"Plus que 80% des étudiants ont répondu $\text{pH} = -\log c$, c'est comme si c'était un acide fort. Ils ont oublié que c'est un sel"*.

- confusions ou absences de connaissances concernant les définitions : confusion entre bases (acides) d'Arrhenius et de Brønsted (*"Les étudiants font la confusion entre la théorie d'Arrhenius et la théorie de Brønsted. Ils trouvent aussi des difficultés pour concevoir la théorie de Lewis"*), confusion entre acide et base, confusion avec oxydant et réducteur, non connaissance de la notion de base, du comportement des ampholytes, du caractère acide ou basique de certains ions, de ce qu'est une solution tampon (*"Ils ne savent pas ce que ça veut*

dire solution tampon, même le mot tampon, ils ne le savent pas"), de ce qui caractérise la force d'un acide/d'une base ("*Difficultés au niveau de la force des acides et des bases, ils ne conçoivent pas le fait qu'un acide peut être fort dans un solvant et faible dans un autre*"), de la notion d'équilibre ("*Les étudiants comprennent mal la notion d'équilibre (c'est une notion vague)*"), du rôle et des conditions de choix d'un indicateur ("*Les étudiants ne savent pas utiliser les indicateurs colorés et leur but*").

- mise en relation de la pratique d'un dosage avec la théorie : difficultés dans le choix d'un indicateur coloré convenable ("*Pour eux, que ce soit le dosage d'un acide par une base ou bien le dosage d'une base par un acide, la couleur qui apparaît à la fin du virage est la même*" ; "*Dans le cas du dosage volumétrique, les étudiants ne savent pas utiliser automatiquement l'indicateur coloré*"), difficultés dans l'établissement et/ou l'exploitation des courbes de dosage ("*Difficultés au niveau du pH du point d'équivalence dans le cas des dosages et difficultés aussi au niveau de l'établissement des courbes de dosage*" ; "*Dans le cas d'un dosage, ils trouvent des difficultés lorsqu'on veut généraliser, par exemple lorsqu'on utilise v dans chaque étape*" ; "*En TP, dans le cas de la pH-métrie, ils ne savent pas exploiter les résultats lorsqu'il y a plusieurs sauts, écrire les réactions correspondantes à chaque domaine. Ils ne sont pas curieux, ils apprennent par cœur*" ; "*Il y a un problème entre le volume lu et l'équation chimique à écrire comme par exemple dans le cas du dosage d'une dibase, ils ne savent pas les entités présentes dans la solution*").

Nous nous proposons dans ce travail de traduire cet inventaire d'impressions en une analyse objective de l'évolution des connaissances relatives aux acides et aux bases construites par les élèves et les étudiants suite aux enseignements reçus et en particulier lors de la transition lycée-université. Pour "parler" des acides et des bases, à quel registre se réfèrent-ils ? Au registre empirique ou à celui des modèles ? Sont-ils capables de circuler entre les deux registres ? Le modèle d'Arrhenius enseigné en deuxième année du secondaire influe-t-il sur les connaissances construites par les étudiants ? Quelles représentations des acides, des bases, de leur force respective, du pH et des dosages les élèves et les étudiants se sont-ils construits ? Représentent-elles sur le modèle d'Arrhenius, celui de Brønsted ou bien sur une idée hybride ? Comment s'opère le changement conceptuel avec le temps ? Pour répondre à ces questions, notre méthodologie sera basée sur des tests, des entretiens avec des enseignants universitaires, des questionnaires et des entretiens avec des élèves de terminale et des étudiants de première année universitaire et des observations faites en salles de TD et de TP.

Notre recherche se veut être une contribution à l'étude de la transposition didactique (Chevallard, 1985) relative à l'enseignement-apprentissage des « objets de savoir » appartenant au champ conceptuel des acides et des bases du lycée à la première année d'université. C'est sur la base de ces différentes considérations et questions initiales de recherche que notre travail a été organisé.

Le chapitre 1 est consacré à une synthèse bibliographique des recherches antérieurement menées sur les difficultés d'enseignement/apprentissage des concepts liés aux acides et aux bases. Il a pour objectif de faire ressortir les conceptions alternatives et les difficultés dans la compréhension de ces concepts que sont susceptible de rencontrer les élèves et étudiants concernés par notre étude.

Dans le chapitre 2 nous nous intéresserons aux notions de transposition didactique, de rapport au savoir et des relations entre les phénomènes et leur modélisation dans l'enseignement de la chimie, qui constituent le cadre théorique de la thèse. En conclusion à cette première partie seront précisées les questions et hypothèses de recherche.

La présentation historique de la construction du savoir de référence sera réalisée dans le chapitre 3. Nous tenterons de montrer que l'évolution de la modélisation des acides et des bases a découlé, non seulement de l'évolution des phénomènes à interpréter et des techniques permettant leur étude, mais également des questions que se sont posés les scientifiques et de l'évolution du cadre théorique permettant leur interprétation. Nous pensons en effet qu'une telle étude peut donner des indices explicatifs sur le processus impliquant l'évolution des concepts chimiques (Quilez, 2004) et permettre au chercheur de mieux comprendre l'origine des difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants lors de la construction de leurs concepts.

Cette étude historique sera accompagnée dans le chapitre 4 d'une analyse du rapport institutionnel au savoir, à travers les instructions officielles et les manuels pour ce qui concerne le lycée ; du contenu des cours, TD et TP pour l'enseignement en première année d'université. L'analyse des tâches proposées aux élèves et aux étudiants, ainsi que celle de certaines interventions enseignantes, nous permettra de caractériser le savoir enseigné : est-il en conformité avec le savoir de référence ? Tient-il compte des difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants ?

Dans le cinquième chapitre, c'est à l'évolution au cours de la scolarité de la modélisation des concepts d'acide et de base réalisée par les élèves du lycée puis les étudiants de première

année universitaire suite à l'enseignement reçu que nous nous intéressons. Comment évolue cette modélisation dans le temps ? Quelles sont les conceptions alternatives et les difficultés rencontrées ? Quelles peuvent en être les causes ?

Le sixième chapitre est consacré à une étude comparative de l'appropriation de quelques objets de savoir relatifs aux acides et aux bases par des élèves de terminale et des étudiants de 1^{ère} année d'université. Elle porte sur les « titrages » acide/base, les notions de pH et de solution tampon. Est-ce que l'enseignement universitaire favorise l'intégration des modèles scientifiques par l'étudiant, si oui, dans quelle mesure ?

Enfin dans la conclusion générale nous essaierons de répondre aux différentes questions de notre recherche, à examiner si nos hypothèses de recherche ont été ou non validées et à faire quelques propositions pour l'enseignement.

CHAPITRE 1 : ANALYSE A PRIORI DU RAPPORT DES ELEVES ET DES ETUDIANTS AUX OBJETS DE SAVOIR RELATIFS AUX ACIDES ET AUX BASES

(Apport des recherches antérieures)

Plusieurs travaux de recherche en didactique de la chimie ont porté sur l'analyse des difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants dans l'appropriation des objets de savoir relatifs aux acides et aux bases. Nous présenterons dans ce chapitre les résultats de ces travaux en nous intéressant à la manière dont ils mobilisent dans leurs raisonnements les concepts d'acide et de base, les notions de pH et de force des acides et des bases, les réactions entre acides et bases, en accordant une place particulière aux titrages, les équilibres acide/base et les solutions tampon.

1. CONCEPTIONS DES ACIDES ET DES BASES

1.1. Caractérisation par leurs propriétés perceptibles

Les premières idées qu'un individu se construit sur les acides sont dérivées des expériences sensibles de la vie de tous les jours comme, goûter un aliment aigre, boire un jus de citron ou une boisson gazeifiée, et même des histoires de crimes (bains d'acides pour faire disparaître les corps) (Driver et al. 1994). C'est ainsi que les conceptions initiales des élèves du secondaire (avant enseignement), mises en évidence par De Bueger-Van der Borghet & Mabilie (1989) ainsi que par Hand & Treagust (1988), sont que les acides sont des liquides corrosifs (qui rongent les matériaux ou qui peuvent "brûler" la peau), piquants, toxiques et dangereux. L'acide sulfurique est l'exemple le plus connu. Mais même après enseignement de telles conceptions persistent. L'étude menée (test soumis à 34 élèves et interview clinique de 8 élèves) par Ross & Munby (1991) auprès d'élèves (18 ans) ayant reçu un cours de chimie l'année précédente (C'est semble-t-il le modèle d'Arrhenius qui a été enseigné) fait apparaître que les aspects perceptifs sont mieux retenus que les concepts scientifiques. Par exemple, pour une élève interviewée, 1) tous les acides sont forts et réactifs, 2) une substance acide ne peut être ingérée, 3) une substance qui brûle (la peau) est acide, 4) les acides contiennent l'ion hydroxyde, 5) tous les acides sont des poisons. Mais des conceptions similaires concernant les produits de la vie de tous les jours émergent chez beaucoup d'autres élèves. Par exemple un très bon élève dit "qu'un sol ne peut être acide car rien ne peut pousser dans un acide". Une constatation identique est faite par Cissé (1988) sur la base d'entretiens reposant sur

l'interprétation d'expériences de 9 élèves préparant le Brevet d'études professionnelles agricole (18-19 ans) et de 5 exploitants agricole en formation. Les personnes interrogées sont plutôt sensible à l'aspect organoleptique des acides (saveur, odeur, aspect et consistance) qu'à une définition scientifique. L'acidité est surtout liée à la notion d'agressivité : c'est dangereux, ça pique, c'est corrosif. C'est certainement ce type de conception qui fait dire à 75% des étudiants interrogés par Banerjee (1991) que le pH de l'eau de pluie en un lieu exempt de pollution est de 7.

De l'étude réalisée par Cros et al (1986) sur les idées que se font les étudiants arrivant à l'université des notions d'acide et de base il ressort que *"les solutions acides sont appréhendées comme dangereuses même lorsque leur pH s'avère très supérieur à celui des boissons les plus courantes"*. Et même après enseignement à l'université (Cros et al. 1988), les étudiants sont prudents, seulement 50% d'entre eux envisagent de boire une solution de pH égal à 6. Paradoxalement, lorsqu'on demande aux élèves de fin de secondaire de citer des substances acides dans leur vie quotidienne (Vidyapati et Seetharamappa, 1995), ils sont nombreux à répondre : les fruits (64%), soda/boissons (69%) et vinaigre (27%)

Cette caractérisation des acides par des propriétés perceptibles est également relevée par Langlois et al (1994), Nakhleh & Krajcik (1994) et Lin & Chiu (2007) qui la dénomme « modèle phénoménologique ». Les propriétés des acides et bases sont essentiellement leur état physique (liquide, couleur), leurs propriétés organoleptiques (goût), et par l'action qu'ils provoquent en réagissant sur une base (*"bulles"* ou *"effervescence"*) ou sur les métaux (ils font *"fondre les métaux"*).

Une autre constatation concerne la différence de statut entre les acides et les bases. C'est ce qui résulte du travail de Langlois et al (1994) : 1) Le concept d'acide est uniquement relié à la chimie, celui de base non, 2) Les acides sont agressifs et dangereux et associés à la pollution, le terme base fait penser à *"stabilité"*, *"origine"*. D'après Nakhleh & Krajcik (1994), les élèves ont tendance à opposer acide et base: si les acides sont forts les bases sont faibles, si les acides sont piquants les bases sont douces, si les acides sont colorés les bases sont claires, si les acides sont dangereux les bases sont rassurantes, si les acides sont forts les bases ne le sont pas. Hand & Treagust (1988) puis Hand (1989) ont constaté que les élèves ont peu d'idées sur les bases. Elles sont souvent définies comme des opposés aux acides : *"les bases donnent naissance aux acides"*. Cette constatation est confirmée par Ross & Munby (1991) et par l'étude de Cross et al. (1986) qui relèvent que les étudiants entrant à l'université donnent facilement des exemples d'acide (HCl, 93% ; H₂SO₄, 61% ; CH₃COOH, 56%) mais que

seulement 43% arrivent à donner le nom de deux bases. Langlois F. et al (1994) notent également que les élèves de première donnent des exemples d'acides (minéraux ou organiques) très nombreux alors que pour les bases, la soude est omniprésente, l'ammoniac arrive très loin derrière, et aucune autre base n'est spontanément citée.

Cette mauvaise appréhension du concept de base est également mise en évidence par Toplis (1998) qui l'interprète, en accord avec Driver et al. (1994) et Hand & Treagust (1988), par le fait que les élèves ont peu d'expériences personnelles de ce qu'est une base, terme peu employé dans le langage quotidien.

Après enseignement (Hand & Treagust, 1988), il apparaît que les préconceptions relatives à la définition d'un acide, à l'identification des acides et à la définition d'une base semblent avoir évolué vers une formulation plus scientifique. Cependant si les élèves savent qu'un acide réagit avec un métal ou le calcaire, ils ne perçoivent pas nécessairement ces réactions comme étant des propriétés des acides mais seulement comme des exemples caractérisant qu'un acide ronge les matériaux (Pines & West, 1986).

1.2. Caractérisation dans le registre des modèles

De Bueger-Van der Borgh & Mabilie (1989) constatent une évolution au cours de la scolarité de la signification du mot acide vers une sphère "scientifico-chimique". Pour des élèves belges de deuxième année (13 ans), un acide est une substance chimique ; cependant, en 3^{ème} année (14 ans) ils sont peu nombreux à être capables de donner une réponse correcte sur la nature chimique des acides. En 4^{ème} année cette proportion augmente (50%) mais quand la relation est faite avec le pH, c'est de façon erronée. En 5^{ème} année l'acide est vu comme "*l'opposé d'une base*" ou comme "*contenant de l'hydrogène*". En 6^{ème} année, pour 50% un acide est un donneur de proton et le lien est fait entre l'acidité et la valeur du $\text{pH} < 7$. Mais il n'est pas certain que la notion de pH soit comprise. Les connaissances relatives aux acides sont souvent très formelles et superficielles (en particulier par rapport à leur composition).

Définitions

L'étude menée par Cissé (1988) montre qu'aucun élève n'a été capable de définir scientifiquement un acide et encore moins une base. Un seul adulte a fourni une définition du type Arrhenius ; le concept de base est totalement ignoré, y compris dans son lien avec les acides. La notion d'acidité est liée à la concentration et de façon générale les concepts d'acide, de base, de neutralisation et de pH ne sont pas maîtrisés. Il semble que l'enseignement du seul modèle d'Arrhenius induit "*l'idée fautive d'un acide fort tout puissant, inaltérable et agressif à*

souhait". Par contre l'étude menée par Lin & Chiu (2007) auprès d'élèves Taïwanais de 15 ans abordant l'étude du modèle d'Arrhenius montre qu'après enseignement, 63% d'entre eux définissent un acide en utilisant le « modèle scientifique » enseigné : « *un acide est une substance qui donne des ions H^+ en solution* »

D'après Vidyapati & Seethanaramappa (1995) (Questionnaire soumis à 15 élèves de fin du secondaire), beaucoup d'élèves ont une faible connaissance des concepts testés. Les définitions des acides et des bases selon Arrhenius sont données correctement par 29% et 23%, celles selon Brønsted par 44% et 47% et celles selon Lewis par 55% et 33%. Les élèves donnent souvent une définition pour une autre. Il semble cependant que, contrairement aux conclusions d'autres auteurs, la connaissance des acides et des bases soit identique.

Lors de la transition lycée-université, la définition des acides mentionnant la définition de Brønsted passe de 52% en début d'année universitaire à 82% après enseignement (Cros et al. 1988). En ce qui concerne les bases, la réponse "une base peut accepter un proton" passe de 47% à 63% mais la définition d'Arrhenius (une base est un donneur de HO^-) apparaît plus fréquemment (passe de 14% à 25%)

Formules des espèces chimiques et identification du caractère acide ou basique

Demerouti et al. (2004) ainsi que Nakhleh & Krajcik. (1994) notent que l'atome d'hydrogène est souvent confondu avec l'ion hydrogène ou proton. C'est ce qui peut expliquer qu'une forte majorité des élèves interrogés par Ross & Munby (1991) classe l'ammoniac parmi les acides. L'étude de Nakhleh & Krajcik fait également apparaître qu'une base est identifiée par le groupement OH lié aux autres éléments par une force pour donner une molécule. Il s'en suit que pour eux "une base ne contient pas d'hydrogène", "possède une formule sans hydrogène". De telles conceptions sont également rencontrées par Zoller (1990) qui constate que les étudiants de première année universitaire (non spécialisés en chimie) ont du mal à comprendre pourquoi une espèce chimique telle que l'acide phosphorique H_3PO_4 ($O=P(OH)_3$) qui contient des groupements OH est acide et électrophile et PH_3 (qui a potentiellement trois H à céder) est une base et nucléophile ? Enfin, l'étude réalisée par Hawkes (1992) montre qu'un ion négatif (tel CO_3^{2-}) ne contenant pas d'ions HO^- a du mal à être considéré comme une base et celle de Cros et al (1988) fait apparaître que la citation de bases ne contenant pas d'ions HO^- (telles que l'eau et CH_3COO^-) est faible et ne progresse pas après l'enseignement de 1^{er} année universitaire. De telles conceptions, également mises en évidence par Furio-Mas et al. (2007), sont qualifiées par Lin & Chiu (2007) de « modèle symbolique ».

Les ions dans les solutions acides ou basiques¹

L'étude de Besson (1994) montre que les élèves de terminale confondent substance et solution et celle de Carr (1984) (in Hand & Treagust, 1988) que seulement le quart des étudiants de terminale et de 1^{ère} année universitaire comprend complètement la dissociation ionique des acides. La formation des ions en solution semble en effet comprise par un faible pourcentage d'élèves en fin d'enseignement (37% pour Barker & Millar, 1999). Ils sont nombreux à considérer que la molécule HCl existe dans une solution d'acide chlorhydrique (Smith et Metz, 1996 ; Barker & Millar, 1999). C'est ce que révèlent également les études menées par Nakhleh (Nakhleh, 1994 ; Nakhleh & Krajcik, 1994 ; Furio-Mas et al., 2007). Les élèves (17 ans) ont des difficultés à utiliser le registre des modèles et donc à comprendre le rôle des ions en solution. Ils ont du mal à expliquer la différence entre atome, molécule ou ion. Ils ont tendance à utiliser le terme de molécule quand celui d'ion serait plus approprié : "*Les bases sont faites de molécules*", "*Les molécules se combinent différemment à des pH différents*", "*les acides contiennent des atomes d'hydrogène libres*". Ils sont peu nombreux à concevoir que les composés ioniques se dissocient en particules chargées de signes opposés en solution. D'après Demerouti et al. (2004), les étudiants sont nombreux à ne pas avoir une compréhension claire de la dissolution des composés ioniques ou moléculaires. Ils font la confusion entre dissociation et ionisation (l'ionisation semble être un phénomène plus complexe que la dissociation). Cela les conduit à avoir des difficultés à différencier les modèles d'Arrhenius et de Brønsted : ils se construisent alors un modèle mixte.

L'absence de prise en considération de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est mise en évidence par deux études. Celle de Goffard (1993) signale que les élèves en fin de terminale ont des difficultés à identifier toutes les espèces en solution dans une solution d'acide chlorhydrique et d'éthanoate de sodium. La solution d'éthanoate de sodium étant basique ne contient pas d'ions H_3O^+ et celle d'acide chlorhydrique ne contient pas d'ions HO^- . Celle de Banerjee (1991) réalisée auprès d'étudiants de l'université (futurs enseignants) et d'enseignants du secondaire montre qu'un pourcentage élevé pour les deux groupes estime qu'il n'y a pas d'ions hydrogène dans l'eau distillée ou dans une solution aqueuse de NaOH.

Concernant le modèle de Brønsted, les élèves et les étudiants (17, 18 et 19 ans) confondent les paires acide-base conjuguées et non conjuguées (Schmidt, 1995). Ils regardent les ions de charges opposées comme des paires acide-base conjuguées. Il semble qu'ils n'aient pas une

¹ Dans le paragraphe 8 seront analysées les difficultés concernant les espèces ioniques en général et les équations de réactions mettant en jeu des ions en solution.

idée claire des espèces qui sont acides ou basiques. Certains confondent même électron et proton.

Pour Ross & Munby (1991) c'est la difficulté avec les ions et les équations ioniques qui empêchent les élèves (18 ans) d'établir des relations correctes entre ions, pH et les autres concepts liés.

2. COMPREHENSION DE LA NOTION DE pH

Les sources de difficultés susceptibles d'être rencontrées par les étudiants avec la notion de pH ont été présentées par Sammis dès 1942.

Lors de l'établissement de cartes conceptuelles relatives aux concepts d'acide et de base, le pH est cité spontanément par 40% des élèves de première (Langlois et al. 1994) et tous les élèves (16 et 17 ans) interviewés par Sheppard (2006) sont familiarisés avec le terme "pH". Cependant la description la plus courante qu'ils en donnent est qu'il sert à mesurer la force d'un acide (ou d'une base) ou la quantité d'acide (de base) présente, ils ne comprennent pas que c'est une mesure de la concentration en ions hydrogène (ou hydronium). De plus, le manque de connaissance du concept de base fait dire à de nombreux élèves que *"le pH est une mesure de l'acidité, pas de la basicité"* (Ross & Munby, 1991). De l'étude de Cros et al. (1986) il ressort que 17% des étudiants entrant à l'université donnent seulement une définition descriptive du pH : le pH est la mesure de l'acidité. Si la connaissance de la définition du pH progresse de l'entrée à l'université à la fin de la 1^{ère} année (de 48% à 71%), de nombreux étudiants sont loin du niveau de compréhension attendu (Cros et al. 1988). Dhindsa (2002) a également analysée la compréhension du concept de pH auprès d'étudiants universitaires. Pour certains, (16,7%) le pH est une mesure de la $[H^+]$, d'autres en donnent une définition descriptive : c'est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution (50% +10% qui parlent d'une échelle d'acidité) et 10% pensent qu'il donne des indications sur la concentration en acide ou en base. Des études de Camacho & Good (1989), Ross & Munby (1991), Botton (1995), Oversby & Spear (1997) il ressort également que les élèves et les étudiants ont des difficultés avec la notion de pH. Ils relèvent des confusions entre la force d'un acide et le pH : *" Les acides forts ont des pH élevés, alors que les acides faibles ont des pH faibles "*, et entre la concentration et l'acidité : *"Le pH est la concentration", "L'acide le plus concentré a le pH le plus fort"*.

Banerjee (1991) montre qu'un pourcentage important d'élèves (76%) et d'étudiants (46%) pense que pour des concentrations identiques, le pH de l'acide acétique est inférieur ou égal à celui d'une solution de HCl. Les élèves et les étudiants relient directement et de façon

incorrecte le pH à la concentration : ils sont incapables de relier la plus faible concentration en H^+ de la solution d'acide acétique avec un pH plus élevé. De même, dans le cas de solutions très diluées d'acides forts (de bases fortes) (Demerouti et al. 2004), les élèves de fin du secondaire pensent que c'est l'acide fort qui fixe le pH ; l'auto ionisation de l'eau est oubliée. Ils ont du mal à concevoir qu'une solution diluée d'acide fort peut avoir un pH supérieur au pH d'une solution plus concentrée d'acide faible. Les auteurs concluent en disant que les étudiants ont des difficultés dans l'utilisation de la formule de définition du pH ($pH = -\log [H_3O^+]$). Dans sa recherche, Rabier (2000) a demandé à des élèves et des étudiants de donner la valeur du pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour une forte majorité d'entre eux la réponse est $pH = 7$. Ajouté à cela, apparaît le raisonnement *"l'acide est fort donc $[H_3O^+] = C$ "*. Il a ainsi relevé une confusion entre la définition d'une notion ($pH = -\log [H_3O^+]$) et la relation syntaxique du modèle utilisant cette notion ($pH = -\log C$). Ce type de réponse relève d'une utilisation du modèle en dehors de son domaine de validité puisque la relation ne s'applique pas pour des concentrations inférieures à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette conception est également mise en évidence par Oversby & Spear (1997) et par Besson (1994) qui l'interprètent en disant que les étudiants font peu la distinction substance/solution et donc qu'ils confondent concentration de l'acide et concentration en ions hydronium.

Ross & Munby (1991) et Nakhleh & Krajcik (1994) expliquent cette mauvaise compréhension du pH, comme celle des acides et des bases en général, par la non maîtrise par les élèves du modèle particulière, du concept d'ion en particulier, et par leur difficulté à mettre en relation les registres macroscopique et nanoscopique. Pour De Vos & Pilot A. (2001) et Sheppard (2006) c'est parce que le concept de logarithme n'est pas connu ou n'est pas maîtrisé. De plus, beaucoup d'élèves ne comprennent pas que l'échelle de pH est logarithmique et non linéaire (Sheppard, 2006). Pour Camacho & Good (1989), la difficulté rencontrée par les étudiants dans le calcul du pH d'acides faibles réside dans le fait que, bien qu'ils sachent qu'il faut faire intervenir la constante K_A et la concentration C , ils ne voient pas trop comment sont reliées ces deux grandeurs. Dans le cas des acides polyprotioniques, les étudiants n'ayant pas une vision claire de leur comportement en solution, la détermination du pH de la solution pose de gros problèmes (De Vos & Pilot 2001).

On peut conclure en disant, avec Zoller (1990), que *"... le pH est utilisé et/ou manipulé par les élèves de façon mécanique ou technique sans une réelle compréhension du concept"*. Le fait qu'environ 40% des étudiants (terminale et licence) donne une réponse exacte à la question *" Si on dilue 10 fois une solution acide dont le pH initial est 2,5 et que le pH après*

dilution est de 3,5, quelle est la force de l'acide?", en appliquant une règle dont ils ne sont pas capables de donner l'origine (Rabier, 2000), semble confirmer ce point de vue.

3. FORCE DES ACIDES ET DES BASES

La compréhension de la notion de force est très limitée. Elle est souvent reliée aux propriétés perceptives. Les élèves rattachent plutôt le concept de force à la capacité à réagir ou à "*faire du mal*" (Nakhleh. & Krajcik, 1994) ; la différence entre un acide fort et un acide faible est que l'acide fort ronge plus facilement les matériaux (Hand & Treagust, 1988) ; un acide fort libère plus de gaz hydrogène parce qu'un acide fort contient plus de liaisons hydrogène qu'un acide faible (Ross & Munby, 1991). Hand & Treagust (1988) constatent que même après enseignement les conceptions relatives à la neutralisation et à la définition des acides forts et faibles évoluent peu. L'étude de Cros D. et al. (1984) montre que la différenciation entre acide fort et acide faible à l'entrée à l'université est essentiellement qualitative, reposant sur la dissociation totale ou partielle (51% des étudiants), seulement 7% de la population fait référence à la constante K_A ou au pK_A . Smith & Metz (1996) signalent qu'alors que beaucoup d'étudiants (18-19 ans) sont capables de définir un acide fort comme étant totalement dissocié, seuls 47% d'entre eux donnent une schématisation correcte de la dissociation totale de HCl dans l'eau en ions H^+ et Cl^- . Ils ont tendance à penser que les ions de charges opposées s'attirent fortement l'un l'autre dans un acide fort : la liaison est forte (donc les ions restent accolés). Inversement pour un acide faible, la liaison est faible et les ions peuvent se séparer.

Cette force est également directement reliée au pH ou à la concentration. L'étude de Ross & Munby (1991) fait apparaître que pour les élèves, un acide fort est plus acide, il a un pH plus élevé et il réagit plus fortement avec les autres substances qu'un acide faible. Botton (1995) ainsi que Nakhleh. & Krajcik (1994) constatent que le pH est inversement relié à la force (par exemple un acide fort a un pH de 1, un acide faible de 4).

4. ACTION DES ACIDES SUR LES BASES (TITRAGES)

4.1. Réactions en solution

L'étude menée par Goffard (1993) sur les réponses données par des élèves de terminale à un exercice du baccalauréat a montré que 41% des élèves sont capables de faire des calculs concernant la concentration des espèces en solution (solution d'éthanoate de sodium et solution d'acide chlorhydrique) mais ne disent pas toujours quelles sont toutes les espèces présentes et surtout n'écrivent pas les équations de réactions. Il semble que tous les élèves ne comprennent pas la symbolisation des équations de réactions et donc sont incapables d'en

déduire la nature des espèces présentes en solution. C'est la compréhension même de la réaction chimique qui est en jeu. Une constatation identique est faite par Besson (1994). Il note que seulement 34% des étudiants (BTS) disent que lors de l'action de solutions d'acide éthanoïque et d'ammoniac en quantités de matière égales, les espèces majoritaires sont NH_4^+ et CH_3COO^- . Pour beaucoup d'étudiants, chaque acide ou base réagit indépendamment sur l'eau. Le lien entre une substance dissoute et sa solution est tel que l'influence des autres substances dissoutes n'est pas envisagée. Cette difficulté à identifier les espèces en solution est également signalée par différents auteurs. Nakhleh (1994) indique que seulement 29% des élèves (17 ans) sont capables de donner une représentation ionique partielle des solutions. Ils ne savent pas comment se combinent les acides et les bases. Ils favorisent le mélange physique ou la double décomposition (écriture des formules des substances) et très peu sont capable de décrire la réaction entre un acide fort et une base forte en termes d'interactions chimiques (Sheppard, 2006). Les acides et les bases réagissent de façon additive plutôt que de se rompre et de former des ions et de l'eau (Nakhleh & Krajcik, 1993, 1994). Pour Murphy (2001) le problème est également l'identification des espèces réagissantes dans les réactions acide-base lorsque les équations de réactions entre substances (équations complètes par exemple $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$) sont utilisées. Cette difficulté persiste à l'université. Dans sa thèse, Naija (2004) met en évidence le fait que les étudiants de première année universitaire tunisiens ont également du mal à identifier les espèces chimiques en solution mises en jeu lors du dosage. Ils écrivent les réactions bilan (complètes) ou les réactions de dissociation plutôt que les réactions entre espèces chimiques réagissantes. De plus, le fait que l'eau puisse être un produit de la réaction, alors qu'elle a le double statut de produit et de réactif, entraîne un problème supplémentaire. Il en résulte une difficulté à différencier la concentration en matière apportée d'une solution et la quantité de matière en ions présente dans un volume donné V.

De Vos & Pilot (2001) signalent une complication qui apparaît lorsqu'il est demandé aux étudiants d'écrire la réaction d'un dosage d'un acide faible ou d'une base faible. En effet, les formes non ionisées et ionisées réagissent. Ecrire $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ peut être considérée comme correcte dans la théorie de Brønsted mais elle n'apporte aucune information par exemple pour le choix des indicateurs. Dans le cas des "polyacides" l'écriture des réactions successives prenant en considération les différents états d'équilibre est alors nécessaire. L'étude menée par Demerouti et al. (2004) met en effet en évidence qu'un nombre considérable d'étudiants n'a pas une vue claire de la façon dont un acide diprotonique réagit. Celle de Naija (2004) montre que lors du dosage des acides polyprotoniques, les étudiants ont

des difficultés à identifier les couples acide-base et donc à écrire les équations de réactions. La difficulté de compréhension des équations mises en jeu lors des différentes étapes du dosage d'un polyacide conduit alors les étudiants à des interprétations erronées des courbes de variation du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé.

Le but d'un dosage est de déterminer la concentration d'une espèce en solution en utilisant un agent titrant. Lors des apprentissages ce sont les réactions entre un monoacide (fort ou faible) et une monobase (forte) qui sont présentées aux élèves. A l'équivalence, l'égalité des quantités de matière d'acide et de base mises en présence s'exprime sous la forme $C_A V_A = C_B V_B$. D'après Meyer & Doucet (1988), pour les étudiants de première année universitaire, le fait d'avoir versé autant de soude que d'acide au point d'équivalence n'est pas le résultat d'un processus dynamique, cela correspond simplement à la stœchiométrie de la réaction ; les étudiants se réfugient dans l'application d'une formule stéréotypée $C_A V_A = C_B V_B$ quelles que soient les espèces acides et basiques mises en jeu. Diverses études menées auprès d'élèves de terminale et d'étudiants de premier cycle universitaire (Meyer & Doucet, 1988 ; Rabier et al. 2001 ; Naija, 2004) ont mis en évidence que cette relation, que Naija dénomme "modèle numérique", est utilisée comme un moyen heuristique de raisonnement, même si la question ne nécessite pas d'utiliser la relation. Elle est préférée à la prise en considération des espèces en solution et à l'écriture des réactions acide-base (l'état du système n'est pas pris en considération).

4.2. Rôle joué par les indicateurs colorés

Nakhleh (1994) constate que les élèves ont des difficultés à comprendre le rôle joué par un indicateur, en particulier suite au changement de nature de la solution, à l'équivalence lors d'un dosage, et pour de nombreux élèves (16 et 17 ans) interrogés par Sheppard (2006), tous les indicateurs changent de couleur pour la même valeur du pH, qui est invariablement 7. Cette non compréhension est également constatée par Ganaras (1998) auprès d'étudiants préparant le CAPES de Physique-Chimie : seulement 34% d'entre eux reconnaissent explicitement la participation des indicateurs colorés à des réactions.

4.3. Courbes de dosage

La courbe de dosage joue le rôle de support à la mémoire. Elle permet aux étudiants de s'engager dans un plus grand nombre de suppositions, de prédictions (Nakhleh & Krajcik, 1993). Cette préférence pour la référence à la courbe de pH par rapport à la prise en considération des espèces en solution et à l'écriture des réactions acide-base est dénommée

par Rabier et al. (2001) "langage iconique" et par Naija (2004) "modèle géométrique" (description des courbes: allure, point de $\frac{1}{2}$ équivalence, point équivalent, etc.). En effet, les étudiants se réfugient très souvent dans l'exploitation de la courbe de dosage sans mettre en jeu les réactions de dosage et les entités chimiques qui réagissent. Les étudiants ne décrivent pas l'état du système chimique pour donner du sens à l'évènement de la réaction chimique. Le saut de pH est associé à un évènement perceptible et la courbe de dosage est perçue comme constituée de trois parties (Naija, 2004 ; Sheppard, 2006): le saut de pH où se produit la réaction chimique (65% des étudiants : Naija ; 50% des élèves : Sheppard) et les parties avant et après le saut qui sont considérées comme une simple évolution d'un milieu acide à un milieu basique : 69% des élèves interrogés par Sheppard (2006) disent qu'il n'y a pas de réaction dans la première partie de la courbe. Une confusion existe entre le point équivalent et l'état du système à l'équivalence (Naija, 2004). De plus, lors du dosage, les élèves privilégient la variable volume à la variable pH : les variables V_{eq} et $V_{1/2 eq}$ semblent jouer un rôle privilégié (Rabier et al. 2001). Une explication est proposée par Sheppard (2006) pour expliquer cette difficulté à percevoir ce qui se cache derrière ces courbes de dosage : la non perception de l'échelle logarithmique de pH. En effet, 50% des élèves interrogés prévoient une décroissance linéaire du pH lorsqu'on ajoute une solution d'acide fort à une solution de base forte avec comme justification : *"Comme les acides ont une faible valeur du pH et les bases une valeur élevée, l'ajout d'un acide diminue naturellement le pH"*.

5. NEUTRALISATION

Avant enseignement la neutralisation est généralement vue comme la dégradation d'un acide ou quelque chose qui change l'acide (Hand & Treagust, 1988). Dreschler & Schmidt (2005) précisent que dans le modèle de Brønsted, acides et bases ne disparaissent jamais. Un acide réagit sur une base pour donner un nouvel acide et une nouvelle base. Dans la théorie de Brønsted les expressions neutralisation et neutralité n'ont donc plus de sens (Schmidt, 1991). Alors que dans le contexte d'Arrhenius une solution (à 25° C) est neutre si son pH=7, dans le contexte analytique, un acide peut être neutralisé par une quantité équivalente de base. Suivant le contexte les significations sont différentes : une neutralisation ne conduit pas nécessairement à une solution neutre (De Vos & Pilot, 2001). Mais pour de nombreux élèves et étudiants la neutralisation d'un acide ou d'une base donne un produit neutre (Schmidt, 1991 ; Zoller, 1990 ; Vidyapati & Seethanaramappa, 1995 ; Lin & Chiu 2007) et le pH de la solution est égal à 7. Pour eux, la solution résultant de la neutralisation d'un acide par une base ne contient ni ions H^+ ni ions HO^- (en effet le "sel" ne contient pas ces ions) ou autant

d'ions des deux espèces. D'après Dermircioğlu et al. (2005), avant enseignement les élèves turcs pensent dans leur grande majorité (95%) que tous les sels sont neutres (43% après enseignement), que les sels n'ont pas de valeur de pH (66% puis 20% après); que dans toute réaction de neutralisation les acides et les bases sont consommés complètement (80% puis 30% après); à la fin de la réaction de neutralisation il n'y a ni ions H^+ ni ions HO^- dans la solution résultante (59 % avant et 23% après).

De plus, pour les élèves et les étudiants, le mot neutralisation est plutôt associé à l'action d'un acide fort sur une base forte (Schmidt, 1991 ; Botton, 1995) : H_3O^+ et HO^- se neutralisent mutuellement. Il en résulte que (Demerouti et al. 2004) dans le cas des acides et bases faibles, les étudiants ont des problèmes pour prévoir le pH (l'acidité) de la solution à l'équivalence, alors que pour l'action d'une base forte sur un acide fort ils ont moins de difficultés. Un acide fort demande plus de moles de base forte qu'un acide faible pour être neutralisé. Approximativement la moitié des étudiants seulement dit que pour neutraliser des volumes identiques de solutions d'acide fort ou faible de même concentration il faut la même quantité de matière de NaOH. Enfin, beaucoup d'étudiants considèrent les réactants d'une réaction de neutralisation comme des couples acide-base (Sumfleth, 1987, cité par Demerouti et al. 2004).

6. EQUILIBRES ACIDE - BASE

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions acide-base, la prévision a priori des réactions qui interviennent et le calcul du pH des solutions nécessitent la maîtrise des équilibres en solution. Selon Goffard (1993), les difficultés rencontrées par les élèves portent sur la réaction chimique et les équilibres chimiques (même s'ils sont capables de mener correctement des calculs de concentrations). En effet, considérer un équilibre c'est être capable de concevoir que les différentes espèces coexistent en solution, c'est être capable de faire la différence entre réaction totale et réaction limitée. Or non seulement les élèves, mais également les étudiants universitaires (Camacho & Good, 1989) ainsi que des enseignants (Banerjee, 1991) montrent un taux élevé de conceptions erronées concernant les équilibres ioniques et acide-base. Ils ont tout d'abord tendance à ne pas prendre en considération l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (Banerjee, 1991 ; Demerouti et al. 2004). Demerouti et al (1994) par exemple montrent que 80% l'ignorent lors de l'étude de la dissolution des sels (ou dans le cas des solutions d'acides ou de bases fortes), ce qui les conduit à ne pas prévoir l'existence de H_3O^+ dans une solution d'éthanoate de sodium ou d'ions HO^- dans une solution de NH_4Cl (ou à considérer simplement la dissociation de l'acide

fort ou de la base forte pour calculer le pH des solutions diluées). Cela semble s'expliquer par le fait que la réaction d'autoprotolyse n'est généralement pas incluse dans l'équation chimique. Ils ont ensuite tendance à percevoir les équilibres comme statique plutôt que dynamique (Meyer & Doucet, 1988 ; Camacho & Good, 1989 ; Besson, 1994 ; Ganaras, 1998). Pour Besson (1994) c'est la confusion substance-solution qui crée un obstacle à la prise en compte du déplacement d'équilibre : lors du mélange, la quantité de chaque espèce ne varie pas. Meyer & Doucet (1988) constatent également que pour les étudiants (premier cycle universitaire), la dissociation d'un acide faible est considérée comme un état définitif et beaucoup d'entre eux identifient l'équilibre chimique à la stœchiométrie de la réaction. Ganaras (1998) montre que si 70% des étudiants de la préparation au CAPES identifient l'ensemble des réactions pouvant avoir lieu dans un bécher lors de la dissolution dans l'eau de l'acide éthanoïque, 57% des étudiants répondent que lors du dosage de l'acide éthanoïque par une base forte il n'y a équilibre chimique qu'en certains points de la courbe de dosage (équivalence et/ou $\frac{1}{2}$ équivalence), seulement 19% disent que c'est en tous les points et ils sont peu nombreux à développer un raisonnement en termes de déplacements successifs d'un état d'équilibre à un autre. La majorité se réfugie dans une lecture de la courbe et des éléments liés au caractère outil de celle-ci.

Deux études font un inventaire des difficultés rencontrées dans le traitement des réactions acide-base. Camacho & Good (1989) constatent que les étudiants (1^{er} cycle universitaire) rencontrent plus de difficultés dans la conceptualisation des connaissances mises en jeu dans les équilibres ioniques en solution que dans le cas des gaz. Ce qu'ils expliquent par le fait que les espèces chimiques en solution sont plus abstraites ou plus difficiles à se représenter ou à conceptualiser (cations, anions, molécules) que les uniques molécules dans le cas des gaz. Beaucoup de réactions ne sont pas exprimées correctement en termes de quantités de matière, de masse atomique et/ou de symboles. De plus, les étudiants sont limités en ce qui concerne la stœchiométrie des réactions et beaucoup manquent de capacités mathématiques pour traiter les équilibres en solution. Il s'ensuit un certain nombre de difficultés : difficulté à utiliser les logarithmes pour passer de pH à la concentration en H^+ ou du K_A au pK_A ; incapacité à utiliser correctement les exposants, les racines et les notations scientifiques ; incapacité à réaliser les approximations pour justifier que la concentration d'un acide faible en solution est approximativement égale à la concentration en matière apportée de l'acide (ou base) ; difficulté à percevoir l'ionisation des sels. Demerouti et al. (2004) notent que certains étudiants considèrent les réactions de dissolution des acides et bases faibles comme irréversibles. L'effet de la concentration sur le degré de dissociation n'est pas connu et en

général ils n'appliquent pas la loi de dilution d'Ostwald. Beaucoup d'étudiants ont de grandes difficultés avec l'effet de la température sur les équilibres ioniques (variation du pH avec T). Dans le cas des acides diprotoniques, les étudiants ne comprennent pas que les deux équilibres de dissociation se produisent en même temps, ils considèrent que les deux situations sont séparées. Selon eux, cette « compartimentalisation » des deux équilibres est probablement la conséquence d'un traitement logicomathématique des équilibres et au manque d'appréciation de ce qui se passe au niveau des molécules et des ions et de leurs interactions dynamiques. On peut également envisager que c'est l'utilisation d'un mode de raisonnement séquentiel, dû à l'incapacité à percevoir un système dans sa globalité, qui conduit à un tel comportement.

7. SOLUTIONS TAMPON

Les difficultés identifiées précédemment vont se répercuter au niveau des solutions tampon. Niaz (1995) relève que peu d'étudiants (université) sont capables de calculer le pH d'une solution tampon de composition connue (37%) ou d'indiquer la nature et la quantité d'espèce conjuguée à ajouter à une solution d'acide faible pour obtenir une solution tampon (6%). Camacho & Good (1989) notent que pour calculer le rapport $[A^-]/[AH]$ nécessaire pour obtenir une solution de pH donné connaissant le K_A , plusieurs étudiants sont capables d'écrire l'équation de l'équilibre mais n'arrivent pas à calculer ce rapport. Ils savent que K_A et le pH sont liés mais ils ne savent pas comment relier ces données. Beaucoup d'étudiants montrent une plus grande capacité à aborder les problèmes de façon expérimentale (pH-mètre, papier pH, indicateurs) qu'en appliquant leurs connaissances mathématico-chimiques. L'étude de Ganaras (1998) montre que si le rôle d'une solution tampon est bien perçu par les futurs enseignants (maintenir le pH constant à une valeur particulière), 39% pensent que la quantité introduite dans le milieu est sans importance, 36% disent que sa concentration est sans importance et 17% seulement reconnaissent explicitement la participation des espèces constitutives à des réactions acide-base. Cependant, le travail de Demerouti et al. (2004) fait ressortir que 90% des élèves, après avoir résolu de nombreux problèmes sur les solutions tampon, sont capables d'identifier une solution tampon comme étant constituée d'un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée et plus de 60% savent que le maximum d'efficacité d'une solution tampon est atteint pour un rapport $[A^-]/[AH] = 1$.

8. COMMENTAIRES CONCERNANT LES ESPECES IONIQUES ET LES REACTIONS EN SOLUTION

A plusieurs reprises il a été signalé que les difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants avaient pour origine une mauvaise compréhension de la dissociation ionique et des équations ioniques. Une analyse des travaux menés dans ce domaine nous paraît donc nécessaire pour compléter cette étude bibliographique.

Les élèves présentent des difficultés dans l'écriture des équations de réactions faisant intervenir des espèces ioniques. La première difficulté concerne le passage du nom de la substance ionique à sa représentation par une formule chimique (Ragsdale & Zipp, 1992 ; Le Maréchal et al. 2004). Le chlorure de calcium est par exemple représenté par la formule CaCl (et non CaCl_2), sans doute par analogie avec NaCl . Une autre difficulté, relevée par ces auteurs ainsi que par Viddyapati & Radhakrishna (1994) et Smith & Metz (1996), est l'écriture sous forme ionique des substances dont la formule est donnée (telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$; NiCl_2 ; HNO_3 ; Al_2SO_4 ; Na_2CO_3), à l'état solide ou en solution. Par exemple certains étudiants pensent qu'en solution on peut trouver les espèces Cl_2 ou $(\text{OH})_2$. Les notions qui semblent faire défaut sont : 1) la valence, 2) la différence entre ions et molécules, 3) la notion de liaison (covalente et ionique), 4) la charge de l'ion, surtout avec les ions polyatomiques. Le Maréchal et al. (2004) signalent par exemple le cas d'un bon élève pour qui l'ion SO_4^{2-} possède 8 charges – car il y a 4 oxygènes de charge -2. A cela s'ajoute la difficulté de compréhension du mécanisme de la dissolution (Nusirjam & Fensham, 1987 ; Ebenezer & Gaskell, 1995 ; Smith & Metz, 1996 ; Liu & Ebenezer, 2002 ; Kabapinar et al. 2004 ; Furio-Mas et al. 2007). Par exemple, l'étude de Liu & Ebenezer fait apparaître que seulement 25% d'élèves (18 ans) sont capables de décrire la dissolution de NaCl en disant que lors de la dissolution, des liaisons se rompent, le chlorure de sodium se sépare en ses ions Na^+ et Cl^- qui se déplacent librement dans la solution. Celle de Smith & Metz montre que peu d'étudiants sont capables de donner une schématisation correcte du mécanisme de la dissolution. Les principales erreurs commises concernent la non dissociation des composés ioniques et la non compréhension que l'ion hydroxyde HO^- est un ion polyatomique. De Jong & Van Driel (2004) signalent en outre une double interrogation qui apparaît chez les élèves : pourquoi doit-on écrire les charges des ions obtenus lors d'une réaction de dissolution puisque on sait que la solution finale est neutre et pourquoi, lors d'une réaction de précipitation, ne doit-on pas écrire les charges dans la formule du précipité puisqu'il est formé à partir des ions ? De leur côté, Dumon & Laugier (2004) se demandent comment un élève de collège qui ne

dispose que d'un modèle simplifié de l'atome peut saisir le sens des formules des ions qu'on lui présente : Pourquoi existe-t-il deux types d'ions fer, les ions fer II Fe^{2+} et les ions fer III Fe^{3+} , alors que par exemple l'atome de zinc ne donne naissance qu'à un seul type d'ion de formule Zn^{2+} , et l'argent Ag^+ ? Pourquoi écrire l'ion sulfate SO_4^{2-} et l'ion carbonate CO_3^{2-} ? Le fait qu'ils ne disposent pas du concept de « valence » (abordé seulement en seconde) leur interdit de comprendre la « règle » des proportions définies et donc la composition atomique des substances.

En ce qui concerne l'écriture des équations ioniques, outre la confusion entre les indices et les coefficients dans l'équation et les points signalés ci dessus, ce qui semble faire défaut, c'est la prévision des produits formés et l'écriture de leurs formules ainsi que l'équilibrage des charges de l'équation ionique (Ragsdale & Zipp, 1992 ; Viddyapati & Radhakrishna, 1994 ; Dumon & Laugier, 2004 ; Laugier & Dumon, 2004). Laugier et Dumon (2004) ont par exemple constaté que, en réponse à la question *"Vous allez verser dans un bécher une solution de sulfate de cuivre et une solution d'hydroxyde de sodium (dans l'ordre et dans les proportions que vous souhaitez). Que va-t-il se passer ? Comment pourriez-vous le représenter ?"*, 24 élèves sur 52 essaient d'écrire l'équation de réaction avec les formules mais il n'y en a que 8 qui le font correctement, les autres, soit ne connaissent pas les formules pour les produits ou les réactifs, soit n'arrivent pas à équilibrer la réaction (35% prévoient la formation de sulfate de sodium, 31% celle de l'hydroxyde de sodium). Ils s'interrogent alors sur la position des parenthèses, les ions qui interviennent sont cités mais les proportions sont erronées. Ils écrivent CuOH pour l'hydroxyde de cuivre par analogie avec CuSO_4 puisqu'il y a des ions cuivre II dans les deux substances. Ils ne comprennent pas pourquoi, alors que l'on a toujours des ions cuivre (II), on doit écrire $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pour l'hydroxyde, CuSO_4 pour le sulfate solide et $(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ pour le sulfate en solution. Ils ont du mal à distinguer les ions qui interviennent dans la transformation de ceux, souvent appelés « spectateurs », que l'on retrouve aussi bien dans les réactifs que dans les produits de la réaction. Certains se posent même la question: *"y a-t-il formation d'une espèce chimique nouvelle dans la mesure où dans l'hydroxyde de cuivre on retrouve les mêmes ions que dans les solutions de départ ?"*. Johnstone (1980) signale que les élèves préfèrent utiliser les équations complètes pour représenter une réaction de précipitation (du style $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$) plutôt que l'équation réduite $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ qui leur semble moins adéquate. En effet, pour arriver à l'équation réduite les élèves doivent passer par l'équation ionique complète, choisir les informations qui sont redondantes dans les deux termes de l'équation, et décider que ce sont des ions spectateurs. Le problème est que la réalisation de cette dernière étape est fortement liée à leur compréhension

de la dissolution et de la composition ionique des solutions. Pour Ragsdale & Zipp (1992), la difficulté rencontrée par les élèves pour écrire une équation ionique peut découler du grand nombre de tâches implicites que nécessite une telle activité. Le nombre important de morceaux d'informations qu'ils doivent mettre en relation conduit à un état de surcharge mentale (Johnstone, 1980 ; 2000).

Dans le cas des réactions acide-base, Naija (2004) montre que les difficultés rencontrées par les étudiants (premier cycle universitaire), principalement dans leurs raisonnements lors du dosage de polyacides (ou de polybases), découlent de l'absence de mise en relation entre les espèces chimiques présentes en solution et les réactions acide-base. Ils n'ont pas tendance à décrire le système chimique au niveau microscopique, l'équation de réaction se réduit systématiquement à l'écriture de l'équation bilan. De plus, pour résoudre les problèmes faisant intervenir les acides et les bases, les étudiants doivent parfois écrire les équations d'électroneutralité. L'étude de Mey et al. (1994) montre que si, à l'entrée à l'université, la neutralité électrique est généralement bien traduite en équation lorsque la solution ne contient que des ions portant une charge unique, lorsque les ions portent une charge multiple, on constate une grande fantaisie parmi les réponses fournies. Les étudiants savent que la valeur de la charge portée par chaque ion doit intervenir dans l'équation d'électroneutralité mais ils ne savent pas conduire le raisonnement pour la bonne raison qu'ils ne connaissent pas le sens physique associé au terme de neutralité électrique.

9. CONCLUSION

On retiendra de cette étude un certain nombre de conceptions alternatives et de difficultés dans la compréhension de certains concepts que sont susceptible de rencontrer les élèves et étudiants concernés par notre étude.

- La tendance à caractériser les acides par leurs propriétés perceptibles. (*modèle phénoménologique*)
- La différence de statut entre les acides et les bases ; les élèves ont peu d'idées sur les bases car c'est un terme peu employé dans le langage quotidien.
- La présence d'hydrogène (ou du groupe HO) dans la formule représentative d'une espèce chimique les conduit à considérer qu'elle est susceptible de former des ions H^+ (ou HO^-) en solution. (*modèle symbolique*)
- La non-maîtrise de la différence entre substance et solution conduisant à la confusion entre la concentration de l'acide et la concentration en ions hydronium.

- Difficultés dans l'utilisation du registre des modèles pour caractériser les entités chimiques en solution : ils n'ont pas tendance à décrire le système chimique au niveau microscopique.
- La force d'un acide ou d'une base est liée à la valeur du pH (l'acide le plus fort a le pH le plus faible) ou à la concentration (plus un acide est concentré plus il est fort) plutôt qu'à la « dissociation » des acides ou des bases.
- Le pH est plus une mesure de l'acidité que de la basicité.
- Difficultés dans la conceptualisation des équilibres acide-base : non prise en considération de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau; perception des équilibres comme statique plutôt que dynamique ; la dissociation d'un acide faible est considérée comme un état définitif irréversible.
- Tendance à écrire les équations de réactions sous leur forme complète et à représenter l'équation de réaction par l'équation bilan (cas des polyacides)
- Difficulté à percevoir les entités chimiques qui réagissent et les équations mises en jeu lors des différentes étapes d'un dosage.
- Mauvaise interprétation de l'allure des courbes de suivi pH-métrique des dosages.
- Difficultés de compréhension de la notion de solution tampon.

Nous nous proposons d'identifier les conceptions et difficultés rencontrées par les élèves et étudiants de nos différents échantillons, sont-elles identiques ou différentes de celles relevées ci-dessus et quelles peuvent être leurs origines ?

CHAPITRE 2: LE CADRE THEORIQUE D'ANALYSE

Notre étude se veut être une contribution à l'étude de la transposition didactique (Chevallard, 1985) relative à l'enseignement-apprentissage des « objets de savoir » appartenant au champ conceptuel des acides et des bases du lycée à l'université.

Dans la première partie de ce chapitre seront présentées les différentes étapes de cette transposition : la transposition externe en dehors du système didactique (du savoir de référence au savoir à enseigner) et la transposition interne par rapport au système didactique (du savoir à enseigner au savoir appris). Une approche de ces différentes étapes sera ensuite réalisée dans le cadre théorique que nous adopterons pour analyser leur fonctionnement, la théorie anthropologique du didactique de Chevallard (1989, 1992, 2003) avec ses notions de rapports institutionnel et personnel au savoir dans une institution (le lycée ou l'université) dont les acteurs sont vus comme réalisant une « *performance sociale, déterminée, réputée associée à une compétence scientifique* » (Chevallard, 2003).

L'enseignement des concepts et modèles de la chimie dans ces institutions se faisant par une circulation entre l'expérience (le registre empirique) et le monde des théories et modèles, nous adopterons le schéma de la modélisation de Martinand (1994, 1995) pour réaliser une analyse de l'apprentissage progressif des concepts/modèles abstraits relatifs aux titrages acide/base.

1. QUELQUES CONSIDERATIONS SUR LA TRANSPOSITION DIDACTIQUE

Le concept de "transposition didactique" est apparu pour la première fois en didactique des mathématiques (Chevallard, 1985). « *Un contenu de savoir ayant été désigné comme savoir à enseigner subit dès lors un ensemble de **transformations adaptatives** qui vont le rendre apte à prendre place parmi les objets d'enseignement. Le « travail » qui, d'un objet de savoir à enseigner, fait un objet d'enseignement est appelé la **transposition didactique** ».*

Astolfi et al (1997) distinguent deux niveaux majeurs de transposition didactique : la transposition interne et la transposition externe.

1.1.- La transposition externe (ou rapport officiel au savoir, cf. § 2)

Elle se fait en dehors du système didactique (la classe, où enseignant et élèves agissent sur le savoir) et peut être défini comme "*Un processus de reconstruction ad hoc du savoir permettant de créer de l'enseignable*" (Develay, 1992). Mais, si le savoir à enseigner tire son origine du savoir savant, propre aux spécialistes du domaine, ce dernier ne devient pas nécessairement le savoir à enseigner. En effet, "*croire que les disciplines scientifiques, où un*

savoir savant paraît clairement identifiable, peuvent se limiter à prendre en considération la seule référence au savoir scientifique lui-même, c'est passer à côté des problèmes sur le sens des savoirs enseignés (parfois un savoir mort sur le "front" de la recherche, mais utile dans d'autres contextes)" (Martinand, 1993). En outre, le savoir à enseigner peut aussi trouver son origine dans ce que Martinand (1986) appelle, *"les pratiques sociales de référence"*, c'est-à-dire des activités domestiques, culturelles, de recherche, de production ou d'ingénierie qui servent en retour de référence à des activités scolaires.

Cette transposition externe est réalisée par ce que l'on appelle la noosphère, c'est à dire, les acteurs (enseignants, inspecteurs pédagogiques, didacticiens, universitaires...) qui élaborent les programmes, qui décident du contenu à enseigner (savoir à enseigner) et recommandent les méthodes d'enseignement à appliquer. Des choix sont effectués en fonction de ce que Develay (1992) appelle un travail "axiologique", c'est-à-dire une définition des finalités des savoirs à enseigner correspondant à certaines valeurs, certaines finalités socio-économiques, etc.

Ce sont les savoirs de diverses origines (spécialisés, sociales, historiques), que l'on peut dénommer **"savoirs de référence"** qui deviennent des objets d'enseignement lors des transformations prenant en considération une logique conceptuelle, des influences sociales, des projets de formation et des contraintes didactiques. Par exemple, le savoir de référence relatif aux acides et aux bases pris en compte pour son enseignement au lycée est celui de la fin du XIX^e, début du XX^e siècle, à savoir, les modèles d'Arrhenius et de Brønsted - Lowry.

Ces objets d'enseignement devront :

- être adaptés aux possibilités cognitives des élèves et à leur motivation;
- donner lieu à un grand nombre d'activités d'apprentissage (réalisation d'exercices et d'expériences) ;
- permettre d'interpréter et de prévoir les diverses situations matérielles qui seront proposées aux élèves ;
- et bien évidemment, rester compatibles avec les savoirs de référence.

Le savoir de référence va ainsi subir un "apprêt didactique" et *"La manière dont l'apprêt est réalisé, l'ordonnancement des sujets, les absences inévitables de certains d'entre eux comme les ajouts nécessaires pour assurer une certaine cohérence à l'ensemble, tout contribue à faire présenter en classe une véritable **recréation** à l'épistémologie particulière, même si les liens avec le domaine d'origine sont encore repérables"* (Johsua et Dupin, 1993). Dans un premier temps, il sera extrait du réseau des problèmes qui lui a donné son sens dans la sphère savante. Il est coupé de ses fondements historiques et épistémologiques (**décontextualisation**

et dépersonnalisation). Le processus de transformation va ensuite conduire à une nouvelle organisation du savoir :

- Division en champs de savoir délimités (*désynchronisation*) : les modèles scientifiques sont constitués d'un réseau de concepts liés entre eux par un système de relations, le plus souvent complexe, et le système didactique ne peut reposer sur une telle globalité.
- Suggestion d'une progression dans les apprentissages (*programmabilité*) : elle découle d'une contrainte impérative, le temps légal d'enseignement. Il faut donc programmer une succession pertinente de contenus d'enseignement, progression obéissant à une structure logique linéaire.
- Définition du savoir en terme de compétences à acquérir par les élèves (*publicité*) : de façon à faire apparaître les exigences d'évaluation (contrôle de l'acquisition des connaissances des élèves) et de permettre le contrôle social des apprentissages (légitimité de l'enseignement).

1.2. La transposition interne, par rapport au système didactique (ou les rapports institutionnels et personnels au savoir).

- Le premier volet de cette transposition interne concerne le passage du savoir à enseigner, proposé dans les programmes et les instructions officielles et adapté dans les manuels, au savoir réellement enseigné par l'enseignant. Disposant du texte du savoir, l'enseignant va l'interpréter pour construire et animer les séquences d'enseignement qui seront proposées aux élèves (le curriculum réel). Ce travail de mise en scène du savoir repose sur ce que, suite aux travaux de Shulman (1986), les auteurs anglo-saxons dénomment "Pedagogical Content Knowledge" (voir par exemple : Van Driel et al. 1998 ; De Jong et Van Driel, 2004). Quelles sont ces connaissances que l'enseignant devrait mobiliser (Dumas Carré et Goffard, 1998) ?
 - des *connaissances disciplinaires* : elles comportent, outre les nécessaires savoirs disciplinaires, les connaissances historiques et épistémologiques (en particulier le rôle joué par la modélisation et les modèles dans la construction des connaissances) sur les différents objets de savoir à enseigner ;
 - des *connaissances curriculaires* : l'enseignant doit non seulement connaître les programmes, tant du point de vue des concepts à enseigner que des compétences exigibles, mais également les choix axiologiques des concepteurs relatifs aux finalités de l'enseignement de la discipline et à ses modalités d'approche ;
 - des *connaissances didactiques* : elles concernent des aspects liés à la résolution de problèmes, aux difficultés d'apprentissage, à la prise en compte des conceptions, à la gestion des erreurs, à la place et au rôle de l'évaluation, à l'utilisation des TICE ;

- des *connaissances pédagogiques* : elles sont relatives à la gestion de la classe, à la prise en compte de la différence entre élèves, du contexte de l'établissement et de la classe.

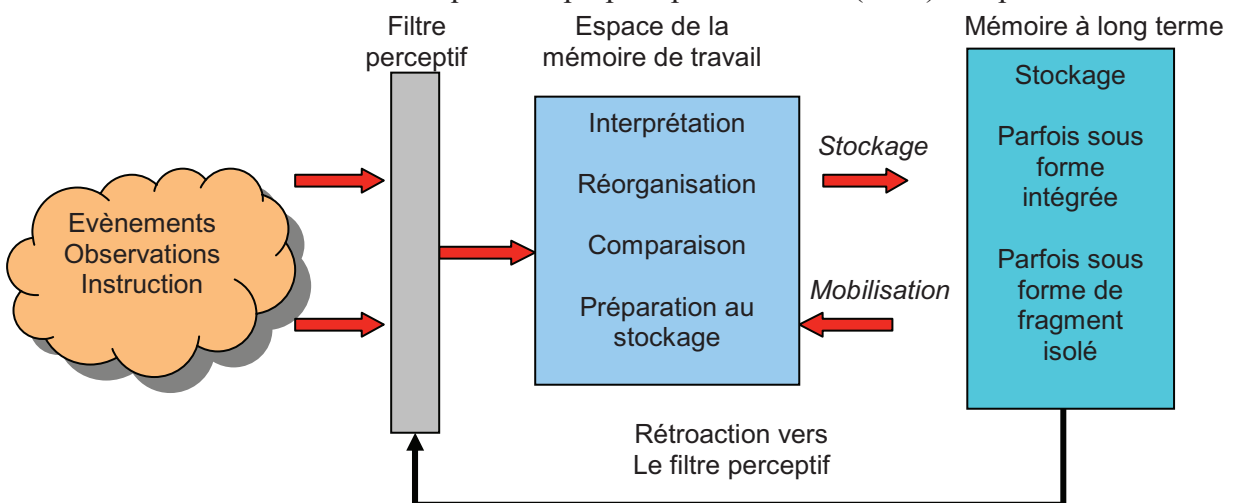
Mais le plus souvent c'est en fonction de ses compétences professionnelles (son interprétation personnelle du savoir à enseigner, sa façon d'appréhender son métier d'enseignant, le matériel dont il dispose, l'avis d'autrui, etc.) acquises par l'expérience que l'enseignant élabore et anime ses séquences d'enseignement. En faisant le point sur les études didactiques consacrées à l'observation de ce qui s'enseigne effectivement en classe, Mercier et Buty (2004) font deux constats :

- *"Ce qui s'enseigne effectivement n'est pas ce qui est décrit par le programme d'enseignement"*
- *"Les enseignants ne suivent pas les prescriptions des théories psychologiques de la cognition ou de l'apprentissage"*.

Cependant, en classe, les élèves apprennent des savoirs qu'ils n'apprendraient pas en l'absence d'école. L'enseignement a donc un effet, et ils se posent la question : *"Comment ce qui s'enseigne détermine-t-il ce qui peut être appris, et dans quelle mesure ?"*. C'est ce qui concerne le rapport institutionnel des élèves au savoir (voir plus loin).

- Le deuxième volet est une étape de la transposition didactique introduite par Develay (1992). C'est le passage du savoir enseigné au savoir appris (ou rapport personnel de l'élève au savoir). Ce savoir résulte du travail que fournit l'élève pour appréhender, interpréter, et souvent modifier, les connaissances introduites par l'enseignant lors des différentes situations d'apprentissage proposées.

On peut modéliser le processus d'acquisition des connaissances en utilisant un modèle de "traitement de l'information" tel que celui proposé par Johnstone (1991). D'après ce



modèle, la perception que nous avons d'une information nouvelle est contrôlée par ce que nous savons déjà et croyons. Cette perception est élaborée par notre mémoire à long terme qui nous permet d'identifier le familier et le non familier. L'information passe dans la mémoire de travail consciente où elle est traitée et préparée pour le stockage dans la mémoire à long terme (LTM) (ou pour être oubliée). Lorsque nous voulons stocker une information, nous recherchons dans notre mémoire à long terme des points d'accrochage sur lesquels les nouvelles connaissances ou expériences peuvent se fixer. Ce faisant nous enrichissons notre connaissance dans un grand réseau reliant la connaissance, l'expérience, les croyances, les préférences. Ce nouveau corpus devient le contrôleur de notre prochain apprentissage perceptuel et le cycle se répète. On retrouve là le modèle "allostérique" de l'apprentissage de Giordan (1989, 1999).

Pendant cette démarche de structuration des connaissances nous pouvons rencontrer deux problèmes :

1- La mémoire de travail a une capacité limitée et nous ne pouvons manipuler qu'une quantité d'informations limitée dans un temps donné. En conséquence, en présence de multiples informations, et surtout si elles sont complexes, un tri est effectué et certaines sont oubliées.

2- Lorsque nous essayons de stocker l'information dans la mémoire à long terme et ne trouvons pas de connaissance existante avec laquelle elle peut se lier, nous allons déformer la connaissance (peut-être incorrectement) pour l'adapter à un **point d'accrochage proche**. Si nous essayons de la stocker sans la lier avec les connaissances existantes, l'information est facilement perdue car elle n'a pas été insérée dans notre système de classement mental.

Nous ajouterons que certaines connaissances bien installées, qui ont fait leur preuve dans certaines situations, peuvent constituer des obstacles à l'apprentissage de connaissances nouvelles avec lesquelles elles entrent en contradiction (Brousseau, 1998).

Pour Charlot (1997, p. 96) : *"Le sujet a des représentations du savoir, il est son rapport au savoir. La représentation est un contenu de pensée, le représentant mental de l'objet"*. Ces représentations mentales peuvent être des idées sur un phénomène, un concept ou un domaine particulier. Elles ont alors reçu la dénomination de *conceptions alternatives* ou de *modèles mentaux synthétiques* (Vosniadou, 1994 ; Pope & Gilbert, 1983 ; Driver, 1983). Ce sont des modèles personnels, privés, construits par les élèves à partir des informations assimilées (Norman, 1983 ; Gilbert & Boulter, 1998a). Ils ne sont souvent ni scientifiques ni précis, car fréquemment déficients sur un certain nombre de points, et peuvent inclure des concepts contradictoires, erronés et non nécessaires (Norman, 1983 ; Hafner & Steward, 1995). Ils sont cependant généralement causals et définis de façon fonctionnelle en ce sens qu'ils permettent à un individu de s'engager dans la description, l'explication et la prévision de phénomènes

(Gilbert & Boulter 1998 b et c ; Hafner & Steward, 1995). De telles représentations, construites durant la phase d'adaptation des conceptions anciennes aux nouvelles conceptions scientifiques enseignées, sont susceptibles d'évolution. Mais il existe des représentations mentales plus stables. Les termes de *conception* (Giordan & De Vecchi, 1987), de *quasi théorie* (Désautel & Larochelle, 1989), de *modèle mental* (Gentner & Steven, 1983), de *structure alternative* (Driver & Easley, 1978 ; Taber, 1999) ont été utilisés pour décrire une structure de pensée, un modèle explicatif simple, logique, organisé construit par l'apprenant pour raisonner dans un domaine scientifique particulier et qui se manifeste dans un contexte donné. Ces structures mentales, qui peuvent être construites dès le plus jeune âge, sont responsables de conceptions diverses. C'est le cas par exemple du *raisonnement causal* (Piaget, 1971) pour lequel la réponse à une action propre exercée sur l'objet est attribuée à l'objet (le sujet agit, les objets demeurent passifs et se laissent "agir" : un tel modèle a été mis en évidence parmi les conceptions de la transformation chimique), du *modèle mental de l'usure* (Caillot, 1992) qui permet aux élèves d'interpréter aussi bien le mouvement d'un objet (l'élan donné à un objet s'use, ce qui a un effet sur le mouvement) que le comportement du courant dans un circuit électrique (le courant est consommé, il s'use, donc son intensité est plus grande en amont d'une ampoule qu'en aval). Elles peuvent également découler de l'enseignement reçu. Par exemple le modèle mental de "l'octet", basé sur le principe que la réaction chimique se produit et que les liaisons se forment de telle façon que les atomes aient une couche externe complètement remplie (Taber, 1999).

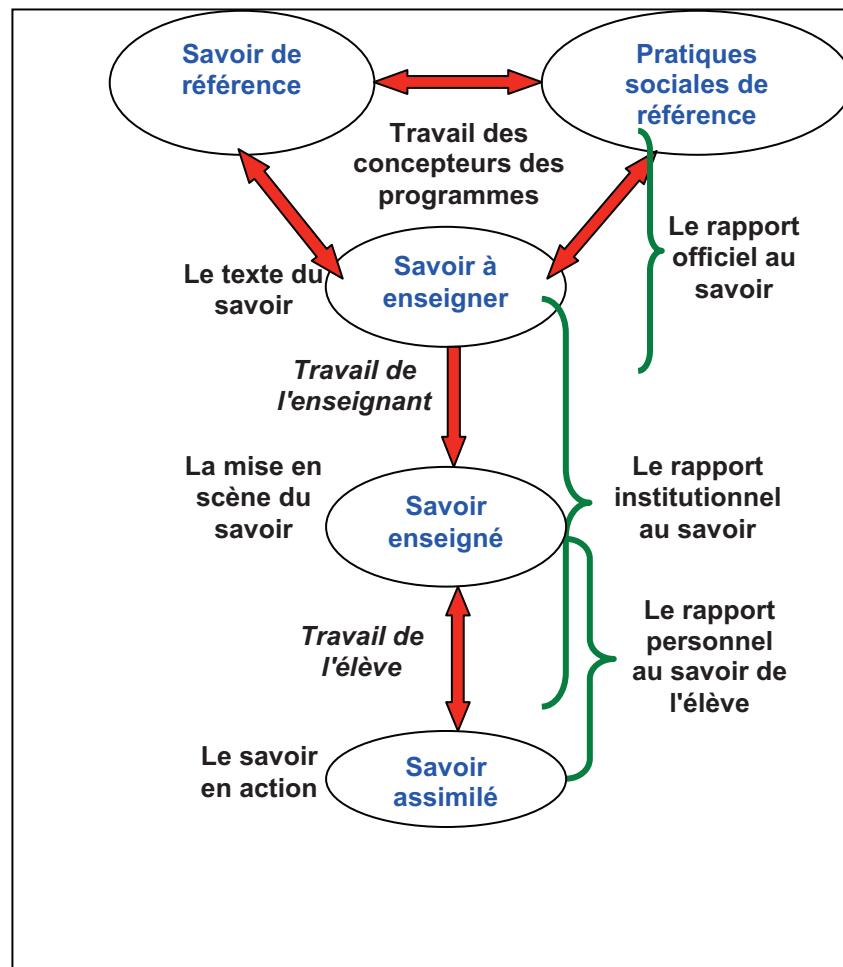
Ces modèles mentaux ne peuvent être exprimés de façon consciente par les individus (Norman, 1983 ; Johnson-Laird, 1983 ; Gilbert & Boulter 1998 b et c). C'est à travers les *modèles exprimés* (Gilbert & Boulter 1998 b et c) lors de productions orales ou écrites que le chercheur va en inférer les modèles mentaux qui en découlent (Harrison & Treagust, 1996). Pour Taber (2000), un même élève peut détenir simultanément dans sa structure cognitive plusieurs schèmes explicatifs *stables* et *cohérents* et les appliquer à un même champ conceptuel. Leur mobilisation est fonction du contexte.

Mercier et Buty (2004) pensent qu'il n'est pas possible de séparer les connaissances d'un sujet du système d'objets, d'idées, de notions, de valeurs par lesquels les objets de ces connaissances lui ont été donnés (le savoir est contextualisé). Se crée ainsi un "prêt à penser" institutionnel qui se comprend, du point de vue du sujet, comme l'expression des attentes de l'institution qui lui donne accès à ces objets, parce qu'il détermine des actions "prêtes à faire" qui sont communes aux sujets de l'institution et la caractérise (le contrat didactique). De ce fait, la plupart des élèves résistent aux perturbations et ne transforment que lentement leurs comportements ou connaissances. Ils tentent d'utiliser ce qui leur est connu, plutôt que

d'apprendre les savoirs nouveaux qui leur sont désignés par le professeur. Ils ont (ou développent) des stratégies didactiques propres qui fonctionnent comme des connaissances et peuvent faire obstacle à l'étude des savoirs visés.

1.3. Retour sur la transposition didactique

Le schéma ci-dessous, inspiré de celui proposé par Develay (1992) et complété par les différents rapports aux savoirs mis en jeu (cf. § 2), résume les différentes étapes de la transposition didactique



2. LE RAPPORT AU SAVOIR ET L'APPROCHE ANTHROPOLOGIQUE DU DIDACTIQUE

2.1. Rapport au savoir

Le rapport au savoir est défini par Charlot (1997) comme étant "*l'ensemble (organisé) des relations qu'un sujet entretient avec tout ce qui relève de "l'apprendre" et du savoir*". Il est par là même rapport au langage, rapport au temps, rapport à l'activité dans le monde et sur le monde, rapport aux autres et rapport à soi même comme plus ou moins capable d'apprendre telle chose dans telle situation. Analyser le rapport au savoir c'est étudier le sujet

confronté à l'obligation d'apprendre dans un monde qu'il partage avec d'autres, c'est-à-dire d'un sujet inscrit dans un espace social". A côté de cette approche du rapport au savoir qui peut être qualifiée de « microsociologique » (Charlot, 2002) il en existe une autre, l'approche anthropologique de Chevallard à laquelle nous nous référerons. Pour Chevallard (1989), l'expression de rapport au savoir n'est *"qu'un résumé rapide d'un système conceptuel (ou plutôt d'un système de conceptualisation) dont les deux notions (formelles) sont celles d'objet et de rapport à l'objet"*. Il utilise ces deux notions formelles, dans sa théorie anthropologique du didactique, pour introduire différents rapports au savoir : officiel, institutionnel et personnel. Voici une présentation condensée, extraite de sa publication, de son introduction aux différents rapports aux savoirs.

L'émergence du **rapport personnel** d'un individu X à un savoir S suppose l'établissement de **relations institutionnelles** où entre cet individu avec ces institutions. Une institution I en laquelle un savoir S apparaît présent définit un **rapport institutionnel** à S ($R_I S$). Par exemple, au sein de l'institution "enseignement de la chimie" où S est présent, se produit un découpage institutionnel de S, analyse du savoir propre à l'institution, qui aboutit à la définition, à un moment donné, d'un système **d'objets de savoir** O^S , articulé en un texte du savoir S attaché à l'institution (par exemple, les acides et les bases). Dans l'institution enseignement on distinguera deux places (celle de l'enseignant et celle de l'élève) correspondant chacune à un **rapport institutionnel** au savoir différent. Ces rapports institutionnels constituent le système des conditions et des contraintes sous lesquelles se forme et évolue le **rapport personnel** à O^S des acteurs de l'institution. Le système des objets et des rapports institutionnels constitue un **savoir pratique (didactique)** qui émerge dans le fonctionnement de l'institution. Le **rapport officiel** à O^S apparaît lorsque "l'école" donne à voir les objets de savoir à enseigner en ce premier moment de leur vie dans l'institution où ils sont introduits comme enjeux didactiques solidairement **objets d'enseignement** et **objets d'apprentissage** (le rapport officiel peut-être identifié à la transposition interne). Un individu X ne peut avoir, à un objet de savoir donné, qu'un **rapport personnel**, lequel est un émergent de relations institutionnelles (telle la relation didactique), relations ternaires où l'individu entre avec l'objet de savoir O^S (par exemple les acides) et un ou des agents de l'institution. De ce rapport personnel relève notamment tout ce que l'on croit ordinairement pouvoir dire en termes de "savoir", de "savoir faire", de "conceptions", de "compétences", de "maîtrise", "d'images mentales", de "représentations", ... de X à propos de O^S . Ce rapport personnel d'un individu à un objet de savoir ne peut exister seul : il prend place à l'intérieur d'un univers de rapports personnels à une foule d'objets autres que l'objet de savoir.

2.2. Le rapport institutionnel au savoir

La notion de praxéologie introduite par Chevallard (1999) en didactique des mathématiques pour situer "*l'activité d'étude en mathématique dans l'ensemble des activités humaines et des institutions sociales*" propose une méthode d'analyse détaillée des caractéristiques de l'enseignement d'un objet de savoir dans une institution précise. Elle repose sur l'idée que toute activité d'une personne qui occupe une place dans l'institution peut être caractérisée par les notions solidaires de **tâche, t**, et de **type de tâches, T**. "*traduire un texte écrit de l'Anglais au Français*" ou "*résoudre une équation différentielle du premier ordre*" sont des types de tâches auxquels correspondent les tâches particulières : "*traduire ce texte en Français*" ou "*résoudre cette équation différentielle du premier ordre*". Etant donné un type de tâche T, une praxéologie relative à T précise une manière d'accomplir les tâches t appartenant à T. A cette "manière de faire" est associé le nom de **technique τ** . Il est à remarquer que dans une institution donnée, pour un type de tâche T, il existe une technique ou un petit nombre de techniques institutionnellement reconnue(s). Toute technique τ , pour pouvoir être appliquée est assujettie à un discours rationnel, dénommé **technologie θ** , qui prend en charge les trois fonctions suivantes :

- ce discours doit justifier la technique τ tout en assurant qu'elle permet d'accomplir les types de tâches T,
- il doit expliquer, rendre intelligible et éclairer la technique,
- il doit permettre de produire la technique.

Enfin, cette technologie θ peut être soumise à une théorie Θ ayant pour but de justifier la technologie en question.

La description à trois niveaux ainsi présentée (technique/technologie/théorie) doit, selon Chevallard, suffire à rendre compte de l'activité à analyser. En effet, autour d'un type de tâche T, on trouve, en principe, un triplet formé d'une technique (au moins) τ , d'une technologie de τ (θ) et d'une théorie de θ (Θ). Le bloc $[\theta/\Theta]$ est ordinairement identifié comme un **savoir**, le bloc $[T/\tau]$ constitue un **savoir faire**.

Le rapport institutionnel au savoir du côté des enseignants

Selon Bécu-Robinault (2005), la nature des connaissances (savoirs) mises en œuvre par les enseignants pour la préparation d'un cours peut-être:

- un savoir institutionnel sur la discipline, sa didactique, les programmes, la pédagogie, les apprentissages. Il est de nature explicite,

- un savoir construit à partir de lectures diverses (disciplinaires, pédagogiques, didactiques) et transposé par l'enseignant dans le cadre de sa classe. Il peut être implicite ou explicite,
- des micro-savoirs dont la transmission est orale. Les "trucs" donnés par le tuteur, les collègues, l'inspecteur,... Ils sont issus de la pratique quotidienne de l'enseignant.
- Les savoir-faire construits dans l'action au quotidien par l'enseignant. Ils sont propres à chacun et ils dépendent d'un mode particulier de fonctionnement de la classe.

Les ressources dont dispose l'enseignant sont de différents types : matériel, fiches techniques, fiches de TP, manuels scolaires, ouvrages spécialisés, Internet, programmes, collègues,...

Robert (2001) fait l'hypothèse que, si l'enseignant n'est sans doute pas uniquement en cause pour expliquer les apprentissages, l'enseignement dispensé par l'enseignant intervient largement et de manière différenciée sur l'apprentissage des élèves. En conséquence, pour analyser les pratiques enseignantes il convient d'imbriquer les deux composantes suivantes : une composante liée aux apprentissages disciplinaires potentiels des élèves, une autre tenant compte de l'exercice du métier d'enseignant de la discipline.

De son côté, Rogalski (2003) analyse l'activité enseignante comme une activité de gestion d'un environnement. Il distingue tâche et activité. La **tâche** est ce qui est à faire ; "*le but qu'il s'agit d'atteindre sous certaines conditions*" (Leplat, 1997). L'**activité** est ce que développe un sujet lors de la réalisation de la tâche : non seulement ses actes extériorisés, mais aussi les inférences, les hypothèses qu'il fait, les décisions qu'il prend, la manière dont il gère son temps, le plaisir (ou le stress) pris à l'interaction avec les élèves dans telle situation de classe,... C'est ce qui se réalise contextuellement tel jour, lors de telle séance, avec tels élèves.

Dans le but d'emmener l'élève à développer une activité dont l'enseignant prévoit/attend qu'elle produise un effet donné, l'enseignant donne aux élèves des tâches à réaliser. Mais la tâche est prescrite par l'enseignant à un élève "générique" et chaque élève interprète la tâche prescrite (le texte de la tâche, les consignes de l'enseignant) en fonction du contexte, de ce qu'il sait dans le domaine disciplinaire et des représentations qu'il en a. L'enseignant analyse les productions des élèves en fonction de la tâche attendue, alors que l'élève vise à répondre à la tâche qu'il se représente ; il peut donc réaliser une tâche différente.

Pour décrire les mises en fonctionnement des mathématiques explicitement proposées aux élèves, Chappet Pariès (2004) a analysé les activités de production attendues. Trois types de tâches ont été distingués :

- **tâches simples et isolées** : ne demandent que l'application immédiate d'une règle ou d'une propriété (théorèmes, définitions, formules). Fonctionnement du lien décontextualisation-contextualisation;

- *tâches simples* : demandent un travail de reconnaissance pour appliquer un résultat. Fonctionnement des liens contextualisation- décontextualisation-contextualisation;
- *tâches complexes* : amènent les élèves à conjecturer, à adapter, à choisir une propriété parmi plusieurs, à faire un raisonnement en plusieurs étapes.

Le rapport institutionnel au savoir du côté des élèves

Chappet Pariès (2004) analyse les relations entre discours des professeurs et activités potentielles des élèves. Son hypothèse est que ce sont les activités des élèves qui déterminent, in fine, leurs apprentissages. Les transformations qui permettent de passer des tâches prévues par le professeur aux activités des élèves sont complexes, notamment parce qu'elles sont déterminées par plusieurs facteurs qui interagissent à plusieurs niveaux : elles dépendent évidemment des tâches elles mêmes, des élèves de la classe, de ce que propose l'enseignant pendant le déroulement, lesquelles propositions dépendent évidemment de la tâche et des réactions de la classe.

Pour Robert (2001) tout se passe comme si l'enseignant devait faire un pari (même implicite) chaque fois qu'il aborde une nouvelle notion, sur la manière de traduire un projet global en propositions à concevoir et à animer "convenablement" au jour le jour, compte tenu de sa personnalité, de son histoire. La fréquentation d'un système d'objets d'enseignement proposé aux élèves est reconstituée à travers des dimensions liées à leurs apprentissages potentiels. Eclaircir le rôle de l'enseignement et ce qui s'enclenche en classe nécessite d'étudier les contenus travaillés par les élèves et les modalités du travail en classe, globalement (ce qui correspond à la reconstitution du scénario) et dans le détail : tâches proposées et activités des élèves auxquelles elles donnent lieu.

En cherchant à comprendre les effets de l'enseignement sur les apprentissages des élèves, Mercier et Buty (2004) se posent la question : "*Comment telle manière d'enseigner permet-elle que les élèves apprennent et à quelles conditions peuvent-ils apprendre ?*". En didactique des sciences de la nature, produire un apprentissage c'est assurer l'évolution des conceptions premières des apprenants et construire un sens pour des conceptions évoluées, en même temps que l'on transmet des éléments d'un corps de savoir. Les *apprentissages possibles en principe* étant définis dans le cadre de la transposition didactique externe. Des travaux déjà effectués sur le sujet, en déduisent un certain nombre d'énoncés :

- ce qui n'est pas enseigné ne peut être connu que par son usage régulier,
- ce qui n'est plus enseigné et qui n'est plus utilisé est de moins en moins connu (les savoirs s'affaiblissent avec le temps) ; un exercice qui mobilise une connaissance utile mais peu

enseignée est de mieux en mieux réussi au cours du temps, mais le progrès est lent. Un exercice qui porte sur une connaissance enseignée, puis utile, manifeste une augmentation rapide de la réussite

- Pour enseigner certaines formes épistémologiques qui sont les divers objets et les différents enjeux du travail scientifique, il faut des pratiques pédagogiques qui recréent en milieu scolaire des conditions anthropologiques d'apparition de ces formes.

Mais l'élève ne fonctionne pas comme le physicien. Il fonctionne à partir de théories naïves dont les conceptions sont une part importante. Les difficultés essentielles de l'apprentissage de la physique se situent dans la mise en relation de deux niveaux de savoir, des théories naïves qui se rapportent à l'action quotidienne dans le monde et une expérimentation qui est sous le contrôle des théories physiques.

2.3. Le rapport personnel de l'élève au savoir

Le problème en chimie est que le monde des théories et modèles est essentiellement constitué d'entités qui se situent à l'échelle moléculaire et qui sont symbolisées en termes de formules chimiques. Il ne peut être appréhendé en termes de conséquences claires déduites de l'interprétation des observations expérimentales (Taber, 2001). De plus, les élèves ont des difficultés à mettre en relation les registres macroscopique, microscopique et symbolique (Johnstone, 1991; Harrison & Treagust, 2000 ; Taber, 2001; Dori & Hameiri, 2003). Il en résulte qu'ils ont tendance à se construire des conceptions alternatives pour donner du sens à de tels concepts abstraits assimilés sans une véritable compréhension scientifique. Ces conceptions découlent de *"la compréhension première par les élèves des connaissances introduites"* (Taber, 2001). Pour Harrison & Treagust (2000), les conceptions des élèves sur ce que le monde est et comment il fonctionne changent pendant que les élèves accumulent de l'information et des expériences et pendant qu'ils pensent sur elles et réorganisent leur connaissance et une *conception alternative* apparaît lorsque l'élève essaie de réconcilier les informations contradictoires en produisant son propre *"modèle mental synthétique"*. Selon Duit & Treagust (2003) il n'existe aucune étude mettant en évidence que la conception particulière d'un élève pourrait être complètement éteinte et remplacée par une idée scientifique. Par contre, plusieurs études montrent que les anciennes idées restent toujours, même si leur statut est diminué, et réapparaissent dans un contexte particulier (Harrison & Treagust, 2000 ; Duit & Treagust, 2003).

Se pose maintenant la question du passage de ces « modèles mentaux » ou « structures alternatives » aux modèles scientifiques enseignés. Comment procéder pour que cette

transition ait des chances d'aboutir chez les élèves ? Si l'on ne veut pas courir le risque que le nouveau savoir soit simplement momentanément plaqué sur le savoir ancien, sans entraîner une modification profonde des conceptions initiales, tous ces auteurs s'accordent pour dire qu'il est important de connaître ces conceptions, de les prendre en compte pour adapter son enseignement, pour mettre en place des stratégies d'enseignement efficaces. On ne peut espérer faire progresser l'élève qu'en lui proposant des situations d'enseignement qui lui permettent, avec l'aide de l'enseignant, d'une part de prendre conscience que sa conception est erronée, par confrontation avec ses pairs, avec des situations adaptées et/ou des informations sélectionnées, d'autre part de se rendre compte que le nouveau savoir présente un intérêt, permet de résoudre de nouveaux problèmes : « *Le modèle ne peut s'ancrer que si sa pertinence est mise à l'épreuve dans des situations différentes de celles où il a été élaboré de prime abord* » (Johsua & Dupin, 1993).

3. DES PHENOMENES À LEUR MODELISATION DANS L'ENSEIGNEMENT DE LA CHIMIE

Dans l'enseignement de la chimie au niveau du secondaire, le modèle a plutôt un statut explicatif (représentation, interprétation) que prédictif (ces derniers n'interviennent qu'à partir de la terminale). Les modèles présentés aux élèves appartiennent essentiellement à la typologie des figurations par analogie. Ils reposent sur un langage particulier, le langage de la chimie qui s'apparente à une véritable linguistique (Laszlo, 1993 ; Barlet, 1999) :

- *Le récit chimique est métaphorique avec des acteurs invisibles, des pauses très fugaces et un codage incessant du visible par l'invisible, du tangible par le conceptuel ;*
- *Le langage joue un rôle fonctionnel : nomenclature des espèces, à la fois pour leur identification et celle de leur isomérisation ;*
- *Le langage joue un rôle symbolique : langage sémantique propre (éléments, atomes, molécules, ions, ...) ; le langage graphique ou pictographique tant au niveau structural et spatial qu'au niveau réactionnel où intervient le langage des flèches.*

Selon Bissuel (2001), la métaphore est un moyen pour le sujet d'exprimer ses intuitions dans un domaine en faisant appel au langage qui exprime des relations qu'il a déjà construites dans un autre domaine. Elle lui permet également d'exprimer des relations qu'il est en train de construire. Elle exprime l'intuition et non la raison. L'utilisation des symboles chimiques, formules et équations, est un langage métaphorique sans lequel la chimie ne peut exister (Kretzenbacher, 2003). C'est une voie très efficace pour créer un champ "d'image" qui relie les sphères intellectuelles et de la sensation.

L'équation de réaction, la représentation des formules chimiques, les modèles moléculaires correspondent à la catégorie des figurations symboliques des modèles de la chimie. De telles figurations qui " *restent purement symboliques et permettent de dégager quelques propriétés générales du système*" sont qualifiées par Walliser (1977) de "modèles formels". Elles traduisent le système dans un langage plus ou moins abstrait, qui peut être défini comme un système cohérent et structuré de notions reliées entre elles par un ensemble de règles d'organisation pouvant être traduites sous la forme de relations littérales, de lois, etc. (Walliser, 1977 ; Robardet & Guillaud, 1990). C'est la présence d'une structure explicite qui signe la formalisation et non une mise en équation quelconque. A ce premier niveau du langage symbolique défini par Jacob (2001), le langage possède ses propres règles, formelles et sémantiques pour l'usage opérationnel des symboles. Les **figurations numériques** "donnent des valeurs numériques et permettent de calculer la valeur de certaines variables en en connaissant d'autres" : les courbes de dosage par exemple. Leur interprétation fait intervenir un autre niveau du langage symbolique qui se réfère aux termes de "la théorie chimique" : lois, modèles et théories (Jacob, 2001).

Dans la construction des concepts et des modèles, il y a une dialectique entre expérience et théorie, un va-et-vient entre les deux. Martinand (1994 et 1995) propose un schéma dynamique pour repérer ce qui entre en jeu lors d'activités d'enseignement – apprentissage. Ce

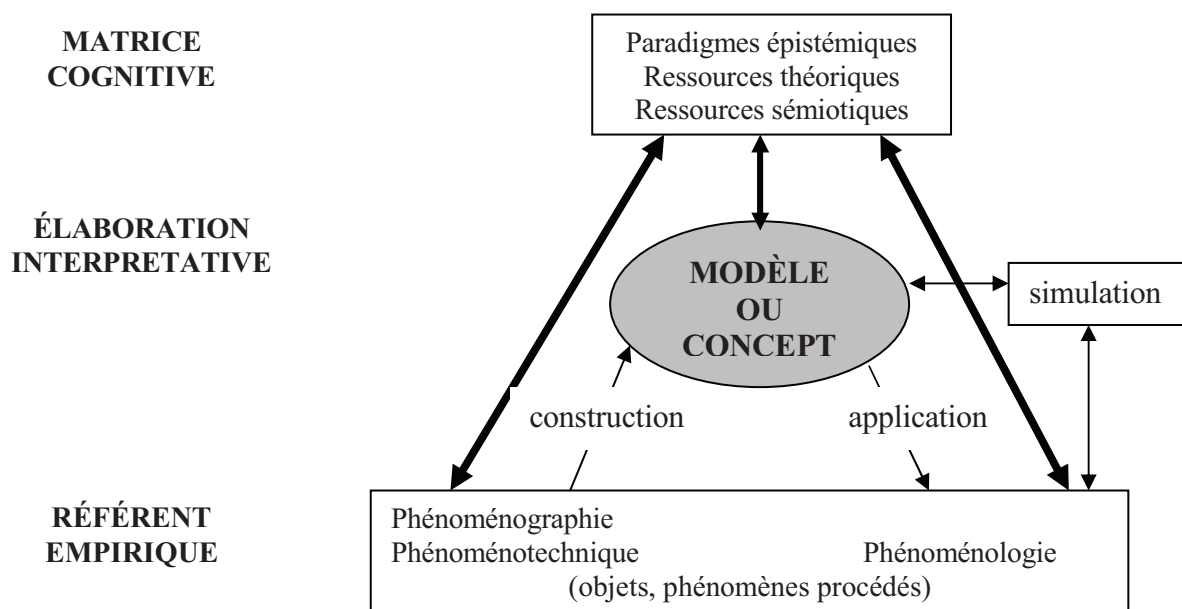


schéma met en évidence : "les enjeux, les systèmes symboliques, les ressources qu'apportent ces aspects du modèle pour questionner le référent empirique, se représenter, expliquer, prévoir, inventer. Il permet aussi de distinguer la description première, avant modèle, devant donner lieu à une construction consensuelle (phénoménographie) de la description seconde

où le modèle se projette sur le référent (phénoménologie). Il permet enfin d'envisager cette manipulation-exploration du modèle, de ses virtualités, en relation avec le référent, qui n'est autre que la simulation".

Dans ce schéma, la matrice cognitive représente "les formes de rationalité et d'objectivité, les outillages mentaux, graphiques et langagiers, mathématiques ou théoriques pour penser et communiquer". Elle contient à la fois les "paradigmes épistémiques" (conception de ce que doit être la connaissance, les formes, "les bonnes pratiques" théoriques ou empiriques) et les ressources théoriques (langages, schémas, théories). Kuhn (1970) parle de "matrice disciplinaire" partagée par la communauté des scientifiques d'une discipline donnée dans le cadre du fonctionnement de la science normale. Appliquée à l'apprentissage, on peut considérer que cette matrice correspond à l'ensemble des connaissances théoriques et pratiques dont doit disposer l'élève pour pouvoir modéliser.

On va illustrer ce schéma par une application aux réactions de dosage acide – base pour les deux classes du lycée.

Les réactions acide – base en classe de deuxième année.

- **Le référent empirique** : les réactions de dosage;

. *Situation physique* : le dosage de l'acide chlorhydrique par l'hydroxyde de sodium.

. *Phénoménoteknikue* : l'utilisation de la verrerie et des indicateurs colorés. Le pH-mètre est présenté par l'enseignant.

. *Phénoménographie* : l'équivalence est atteinte lorsque le bleu de bromothymol (BBT) change de teinte (teinte sensible), la solution est neutre (pH = 7).

. *Phénoménologie* : À l'équivalence les quantités de matière d'acide et de base ont été mises en présence dans les proportions indiquées par les coefficients stœchiométriques.

- La matrice cognitive

- l'écriture des formules représentatives des espèces chimiques,

- les règles d'écriture d'une équation de réaction : principes de conservation de la masse, des "atomes", des charges,

- quantité de matière, mole, concentration molaire,

-la définition des acides et des bases selon Arrhenius,

- prévoir a priori toutes les entités chimiques susceptibles d'exister en solution aqueuse,

- la réaction se produisant entre un acide fort et une base forte.

- **Le registre du modèle** (par exemple pour la réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude)

Les objets du modèle :

- . Les formules des entités chimiques : HCl, NaOH, H⁺, H₂O, HO⁻
- . Un acide est une substance qui libère des ions H⁺ en solution, une base libère des ions HO⁻.
- . Les équations des réactions acide - base : (H⁺ + Cl⁻) + (Na⁺ + HO⁻) → H₂O + Na⁺ + Cl⁻, soit H⁺ + HO⁻ → H₂O
- . Les grandeurs caractérisant la composition des solutions et leur relation : C = n / V

La syntaxe du modèle :

L'équation support du dosage est : H⁺ + HO⁻ → H₂O

A l'équivalence, les quantités de matière d'acide et de base mises en présence sont égales

n_{HCl} (initial) = n_{HO⁻} (versé), soit C_aV_a = C_bV_b

Les réactions acide – base en classe de terminale.

- **Le référent empirique** : les réactions de dosage entre monoacide et monobase.

. *Situation physique* : les dosages de l'acide chlorhydrique et de l'acide éthanóïque par l'hydroxyde de sodium et d'une solution d'ammoniac par l'acide chlorhydrique.

. *Phénoménoteknikue* : l'utilisation de la verrerie, des indicateurs colorés, du pH-mètre.

. *Phénoménographie* : l'équivalence est atteinte lorsque l'indicateur coloré change de teinte (teinte sensible), lorsqu'on a atteint le point équivalent de la courbe pH = f(V_{versé}).

. *Phénoménologie* : À l'équivalence les quantités de matière d'acide et de base ont été mises en présence dans les proportions indiquées par les coefficients stœchiométriques.

- **La matrice cognitive**

- idem à la deuxième année pour l'écriture et le traitement quantitatif d'une réaction chimique,
- le modèle de Brønsted, les couples acide - base conjugués, les équilibres acide – base (K_A et pK_A)
- prévoir a priori toutes les entités chimiques susceptibles d'exister en solution aqueuse,
- prévoir les réactions susceptibles de se produire entre ces entités chimiques,
- connaissance du fonctionnement des indicateurs colorés comme couples acide – base conjugués,
- savoir déterminer les coordonnées du point équivalent (qui n'est pas systématiquement égal à 7).

- **Le registre du modèle** (par exemple pour la réaction entre l'acide éthanóïque et l'hydroxyde de sodium)

Les objets du modèle :

- . Les formules des entités chimiques : CH₃COOH, NaOH, CH₃COO⁻, H₃O⁺, H₂O, HO⁻

- Un acide est une entité chimique capable de donner un proton, une base est un accepteur de proton,

. Les équations des équilibres acide - base : $\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$,
 $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$, $\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$,

. Les grandeurs caractérisant la composition des solutions et leur relation : $C = n / V$

La syntaxe du modèle :

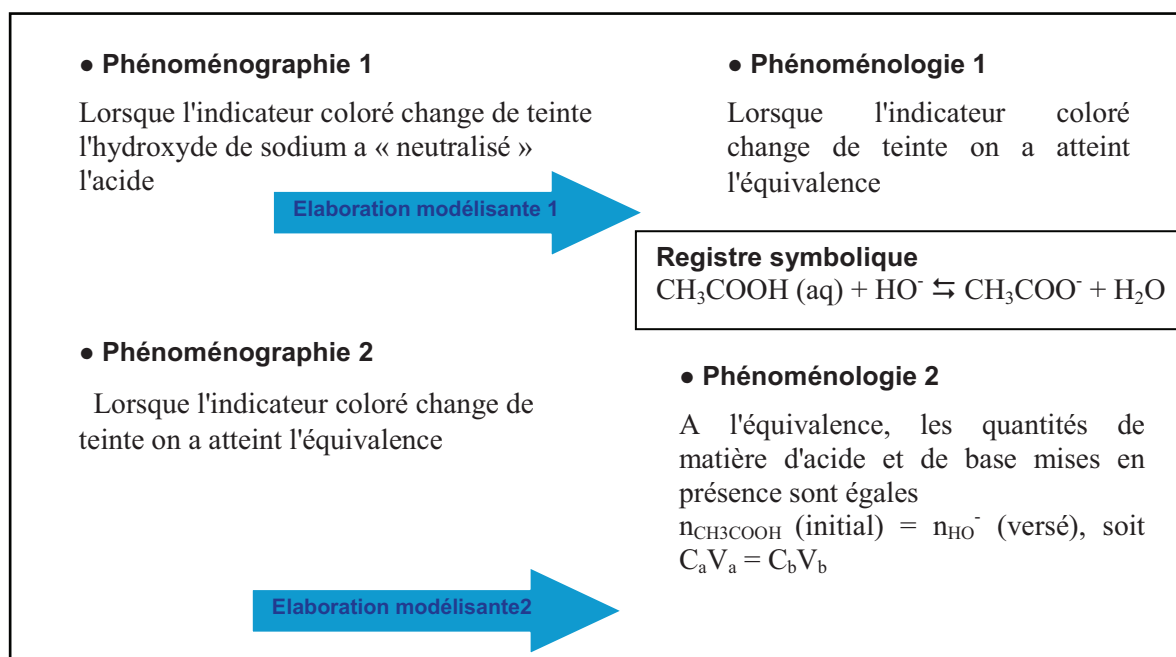
L'équation support du dosage est : $\text{CH}_3\text{COOH (aq)} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

A l'équivalence, les quantités de matière d'acide et de base mises en présence sont égales

$n_{\text{CH}_3\text{COOH (initial)}} = n_{\text{HO}^- \text{ (versé)}}$, soit $C_a V_a = C_b V_b$

L'élaboration modélisante

Elle doit permettre de passer de la description première du dosage par l'élève (phénoménographie) à une modélisation utilisant le langage de la chimie (la phénoménologie). Dans la figure suivante nous illustrerons cette évolution de la description d'une réaction de dosage dans le cas de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.



Cette figure met en évidence que ce qui est considéré comme phénoménologie à un moment de l'apprentissage devient phénoménographie dans une étape ultérieure par suite du retour du registre des modèles sur le registre empirique.

Discussion

On constate une évolution entre la deuxième et la quatrième année dans différents domaines. Dans le référent empirique, à la seule situation physique étudiée en deuxième année, les réactions entre monoacides et monobases fortes, s'ajoutent des réactions entre monoacides et monobases faibles et fort(e)s. En ce qui concerne la phénoménotéchnique viennent s'ajouter au seul bleu de bromothymol (BBT) de nouveaux indicateurs (hélianthine et phénolphtaléine). Indicateurs qui passent de simple substance indicatrice du pH d'un milieu à celui de couple acide-base conjugué dont le choix pour effectuer un dosage est fonction de la valeur du pH à l'équivalence. De plus, le pH-mètre devient un instrument permettant de suivre un dosage pH-métrique. La phénoménographie permettant de décrire le passage par l'équivalence va également profondément évoluer. En deuxième année l'équivalence est atteinte lorsque la couleur du BBT devient celle de la teinte sensible, la solution est alors neutre, son pH est égal à 7. En quatrième année, l'équivalence est toujours mise en évidence par l'apparition de la teinte sensible de l'indicateur mais celle-ci peut également être obtenue pour un pH acide (hélianthine) ou basique (phénolphtaléine) : le pH à l'équivalence n'est donc pas toujours égal à 7. Comme on ne considère que des monoacides ou des monobases, la phénoménologie ne change pas. On peut toujours écrire qu'à l'équivalence $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$ et donc toujours utiliser la relation $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,\text{eq}}$. Dans le monde des théories et modèles, c'est la définition des acides et des bases qui va être profondément modifiée. Des substances susceptibles de libérer lors de leur dissociation dans l'eau des ions H^+ (acides) ou HO^- (bases) on passe à des entités chimiques (molécules ou ions) capables respectivement de céder ou de capter un proton. L'eau va ainsi changer de statut. De simple support à la dissociation elle devient une entité acide (donneur de proton) ou basique (accepteur de proton). Elle intervient ainsi dans des couples acide-base conjugués : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (H_3O^+ est l'acide le plus fort en solution aqueuse) et $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ (HO^- est la base la plus forte en solution aqueuse). De ce changement de modèle va découler une modification de l'écriture de l'équation de la réaction du dosage. La seule équation $\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ du modèle d'Arrhenius sera remplacée, dans le cadre du modèle de Brønsted, par les équations :

$\text{AH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ dans le cas du dosage d'un acide faible par une base forte et

$\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ pour le dosage d'une base faible par un acide fort.

A l'équivalence, la présence en solution de la base conjuguée A^- de l'acide AH ou de l'acide BH^+ conjugué de la base B confère à ces solutions respectivement un caractère basique ou acide, ce qui justifie le fait que ces solutions ne sont plus neutres : leur pH est différent de 7.

Avec le modèle de Brønsted l'ambiguïté entre équivalence et neutralisation, qui était de mise jusqu'à Arrhenius, disparaît.

4. CONCLUSION

Notre étude porte sur l'enseignement-apprentissage des concepts d'acide et de base du secondaire à la première année université. Notre objectif est d'analyser quels sont les objets de savoir à enseigner aux différents niveaux d'enseignement, leur rapport avec le savoir de référence, qu'il soit spécialisé ou historique ? Quels sont les savoirs réellement enseignés et leur adéquation avec les savoirs prescrits (secondaire) ou spécialisé (université) ? Quels sont les savoirs que se sont réellement construits les élèves et les étudiants suite à l'enseignement reçu, quelles sont les conceptions alternatives qui apparaissent ? Comment évolue ces savoirs en fonction de l'enseignement reçu, en particulier lors de la transition lycée-université ? C'est donc bien un travail complet sur la transposition didactique, qu'elle soit externe ou interne, que nous nous proposons de réaliser.

La construction du savoir de référence fera l'objet d'une étude historique et sera complétée par une analyse des relations entre le registre empirique et le monde des « théories » et modèles ayant conduit aux changements de modèles. Pour cela nous adopterons le schéma de la modélisation de Martinand (1996). Ce schéma qui a été illustré par une application aux réactions de dosage acide-base pour deux classes du lycée (classe de deuxième année et classe de terminale), sera également appliqué, de façon plus ou moins explicite selon les chapitres, pour l'analyse *a priori* du savoir à enseigner.

Pour comprendre et interpréter nos observations relatives au savoir enseigné et au savoir appris, nous nous appuyerons sur la théorie anthropologique du didactique de Chevallard. Nous retiendrons de l'approche anthropologique trois notions majeures, celle d'institution (lycée, classe, université, cours, TD, TP, etc.) où la volonté didactique se manifeste, de rapport institutionnel et de rapport personnel.

Par institution, il faut entendre « *un système de pratiques sociales qui, relativement à un certain domaine de réalité marque sa différence, dont les acteurs sont vus comme réalisant une « performance » sociale, déterminée, réputée associée à une compétence scientifique* » (Chevallard, 2003). Dans ces institutions vivent des objets et des personnes. Il se crée des relations entre ces objets et chaque personne. Il existe donc deux grands types de rapports au savoir :

- Des rapports institutionnels entre les individus et les savoirs mis en jeu au sein de l'institution. Pour les apprenants nous analyserons ces rapports aux différents niveaux d'enseignement en utilisant les notions de tâches et de techniques
- Des rapports personnels pour chaque individu à des objets de savoir. Nous retiendrons que le savoir enseigné ne correspond pas toujours au savoir prescrit, que l'enseignant et les élèves contribuent à la spécificité du savoir mis en jeu dans une classe et que l'apprentissage de concepts abstraits ne peut se faire que dans le temps par passage de conceptions alternatives construites pour donner du sens aux objets de savoir enseignés à une compréhension véritablement scientifique

Enfin, nous trouvons la question posée par Mercier et Buty (2004) (*Comment ce qui s'enseigne détermine-t-il ce qui peut être appris et dans quelle mesure ?*) très pertinente. Peut-être trouvera-t-on la réponse en ce qui concerne les acides et les bases.

Pour essayer de répondre à cette question, nous nous interrogerons sur divers points :

- *Des questions relatives au savoir à enseigner* : Quel est le savoir à enseigner aux divers niveaux d'apprentissages des concepts d'acide et de base et comment est-il traduit dans les ouvrages et dans les activités proposées aux élèves et aux étudiants ? Est-il en adéquation avec le savoir de référence (spécialisé ou historique) ? Quelles connaissances disciplinaires et didactiques ont réellement les enseignants (nous nous sommes limités à l'université) du savoir à enseigner ?

Nous faisons l'hypothèse que *la succession dans l'enseignement des modèles d'Arrhenius et de Brønsted, sans tenir compte de façon explicite des spécificités qui les différencient, peut conduire à la construction de modèles mixtes/hybrides par les élèves et les étudiants.*

- *Des questions relatives au savoir enseigné* : Quel est le savoir réellement enseigné en terminale et en première année d'université ? Quelles sont les tâches proposées aux élèves et aux étudiants et les techniques enseignées pour les résoudre ? Retrouve-t-on des tâches et des techniques identiques d'une année sur l'autre ? Existe-t-il des continuités ou des ruptures dans l'évolution du savoir enseigné susceptible d'éclairer les difficultés rencontrées par les étudiants ?

Nous faisons l'hypothèse qu'*un certain nombre de conceptions alternatives et de difficultés résultent d'un manque de rigueur dans la présentation des contenus du*

savoir enseigné et dans la non mise en relation claire et explicite par les enseignants des trois registres de la chimie.

- *Des questions relatives au savoir appris* : Comment évolue au cours de la scolarité la modélisation des concepts d'acide et de base réalisée par les élèves du lycée puis les étudiants de première année universitaire suite à l'enseignement reçu ? Sont-ils capables de circuler entre le registre empirique et le monde des théories et modèles ? Dans quelle mesure sont-ils capables de mettre en relation les différentes figurations symboliques du champ conceptuel des acides et des bases avec les règles, les lois et les théories du langage de la chimie ? Quelles conceptions alternatives se construisent-ils ? Comment évolue la conceptualisation dans le temps ?

Nous faisons l'hypothèse que *c'est dans la difficulté à mettre en relation les trois registres de la chimie, macroscopique, microscopique et symbolique que réside les principales difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants et leur tendance à se réfugier dans la mise en œuvre de raisonnements alternatifs.*

CHAPITRE 3

EVOLUTION HISTORIQUE DE LA CONSTRUCTION DES CONCEPTS D'ACIDE ET DE BASE²

Les notions d'acide et d'acidité sont des notions qui appartiennent à la vie quotidienne. Qui n'a jamais entendu parler du goût acide d'un aliment ou de l'acidité d'une boisson ? Celle de base, qui a mis du temps à remplacer celle d'alcali dans l'esprit des chimistes, a par contre une signification éloignée de l'idée que l'on peut s'en faire à partir du sens commun. En 1786, Guyton de Morveau écrivait dans le chapitre chimie de l'Encyclopédie Méthodique (cité par Bernard, 1988) : *“On est convenu dans le langage ordinaire, d'appeler acide toute substance qui excite sur la langue une sensation vive et piquante ; mais dans le langage de la science, cette explication ne donnerait qu'une idée bien imparfaite de ce qu'on doit entendre par le mot acide, parce que cette saveur n'est qu'une des plus faibles effets de l'action des acides, quoiqu'elle dérive nécessairement des propriétés bien plus importantes qui sont essentielles à tous les corps de cette classe”*. L'histoire de la construction des idées sur ces propriétés repose sur quelques-uns des plus grands noms de la chimie comme Boyle, Lémery, Lavoisier, Berthollet, Davy, Thenard, Gay-Lussac, Liebig, Arrhenius, Brønsted, Lewis, etc.

1. LES ACIDES ET LES "BASES" CARACTERISEES PAR LEURS PROPRIETES PERCEPTIVES

1.1. Le commencement de l'élaboration du champ empirique (Hoefffer, 1842-1843 ; Jagnaux, 1891; Brande, 1821 ; Metzger, 1969)

Figure 1 : Geber (721-815)
(tiré de [www. crystalinks.com](http://www.crystalinks.com))



Le premier acide connu depuis l'antiquité était le vinaigre et c'est sa saveur qui donna le nom à la classe des composés ayant des propriétés voisines : les acides (du latin *acidus* = aigre). Le terme d'"alcali" dérive de l'arabe *al-kali*, cendres de plantes. Geber (Abu Musa Jâbir Ibn Hayyan Al-Sufi), le plus célèbre alchimiste arabe, fut l'un des premiers à préparer et utiliser l'huile de vitriol (notre acide sulfurique H_2SO_4 , mais impur), "l'eau forte" (notre acide

² Ce chapitre a fait l'objet d'une publication : Ouertatani, L., Dumon, A. (2007). Evolution historique des concepts d'acide et de base. *L'Actualité Chimique*. N° 306, pp. 40-48.

nitrique HNO_3) et "l'eau régale", dénommée ainsi (*aqua régis* en latin) car elle avait pour propriété de dissoudre le "Roi" des métaux (l'or). Il a aussi décrit la distillation du vinaigre en vue de l'obtention de "l'esprit de vinaigre" (notre acide acétique), la préparation de l'alkali végétal caustique (notre KOH) à partir des cendres et celle de la chaux (notre CaO) par calcination du calcaire. Il savait également préparer l'alkali végétal ou sel de tartre (notre K_2CO_3) par la combustion des végétaux terrestres et l'alkali marin (notre Na_2CO_3) par l'incinération des plantes marines et la lixiviation de leurs cendres. Notons qu'à cette époque, le carbonate de sodium était également connu sous les dénominations d'alkali minéral commun ou de natron. Basile Valentin, au quinzième siècle, mentionne le premier l'esprit de sel (notre chlorure d'hydrogène) qu'il obtient en distillant le sel marin avec le vitriol, mais c'est Glauber qui préparera en 1648 l'acide du sel marin (notre acide chlorhydrique) par dissolution dans l'eau de l'esprit de sel ainsi que l'esprit de nitre (notre acide nitrique).

C'est à Robert Boyle (1627-1691) que l'on doit la première méthode de classification des substances suivant leur caractère acide ou alkali. Ayant étudié de façon systématique les liqueurs colorés d'origine végétale (teinture de tournesol, carmin de cochenille, sirop de violette et autres fleurs, ...), il observe que les substances acides modifient la couleur bleue du sirop de violette, qui devient rouge en leur présence, et que les alkalis lui donnent une couleur verte. Il trouve aussi que certaines substances ne modifient pas la couleur des "indicateurs" et en conclut qu'elles sont neutres. On doit ajouter que Glauber et Boyle reconnurent la notion de "force relative des acides", définie par la possibilité de déplacement d'un acide par un autre.

1.2. Les premières modélisations des acides, des alkalis et de leur interaction

C'est dans le cadre de la **philosophie mécaniste** (la forme et le mouvement expliquent le comportement de la matière) que les premières modélisations ont été proposées : la saveur piquante des acides est due à leurs corpuscules acérés et tranchants (Boyle) ; les particules des acides sont pourvues de petites aiguilles très fines, les alkalis, au contraire sont des particules poreuses en forme de gaine (André François, 1667, cité par Metzger, 1969). Mais la modélisation la plus complète est celle proposée par N. Lémery (1645-1715) en 1675 dans son "Cours de chimie": "*... je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans des parties de sel pointues, lesquelles sont en agitation ; et je ne crois pas que l'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les expériences le montrent*" et "*L'alkali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées, elles se brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement et selon que les*

parties qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence" (Lémery, 1756). La force d'un acide dépend de la finesse des pointes de ses particules, c'est-à-dire de la capacité à pénétrer les pores des corps qu'il attaque. La réaction entre un acide et un alkali est vue comme un combat dans lequel l'acide perd ses pointes : "*... l'acide rompt ses pointes, principalement dans les alkalis bien compactes, en sorte que quand on le veut retirer il a perdu presque toute son acidité et il retient seulement une certaine âcreté*³

Une autre modélisation de l'action des acides sur les métaux et les alkalis est proposée par I. Newton (1642-1727). Dans le "Traité d'optique" (Newton, 1722) on relèvera, parmi les nombreux exemples de phénomènes donnés par Newton à l'appui de sa thèse selon laquelle les forces d'attraction des particules sont responsables de la cohésion des corps ainsi que des opérations chimiques, un exemple relatif aux acides : "*N'est-ce pas pour la même raison (l'esprit acide est plus fortement attiré par un corps fixe que par l'eau) que l'eau et les esprits acides qui se trouvent ensemble dans le vinaigre, dans l'eau forte et l'esprit de sel, s'unissent et s'élèvent ensemble dans la distillation; mais que si l'on verse ce menstrue*⁴ *sur du sel de tartre (K₂CO₃), ou sur du plomb, du fer, ou quelqu'autre corps fixe que ce soit qu'il puisse dissoudre, les esprits acides attachés alors au corps fixe par une plus forte attraction, laissent échapper l'eau".* La philosophie Newtonienne conduira à la notion d'affinité d'attraction et à la construction des tables d'affinité.

1.3. Des règles pour prévoir l'action d'un acide sur un alkali ou un métal

En ce début de XVIII^e siècle, les chimistes (par exemple G.E. Stahl -1660-1734 - en Allemagne ou H. Boerhaave - 1668-1738 - en Hollande) avaient remarqué que les acides qui attirent les alkalis ne les attirent pas tous de la même manière. Par exemple, Boerhaave écrira en 1732 : "*Les acides plus forts se joignent toujours à cet alkali dont ils ont chassé un acide plus faible, et qu'ainsi ils se logent dans la place que celui-ci a abandonnée. Que le sel ainsi régénéré, après avoir perdu les propriétés qui lui avaient été communiquées par ce dernier acide, qui a été chassé, devient d'une nature fort approchante du sel d'où a été tiré l'acide qui s'est uni le dernier avec la **base alcaline**"* (cité par Metzger, 1969). On notera qu'apparaît ici, comme chez Stahl d'ailleurs, le terme de base.

³ Aceté : c'est la saveur particulière que l'on reconnaît aux alkalis.

⁴ Réactifs puissants qui, tout en s'altérant eux-mêmes, peuvent altérer d'autres corps au contact desquels ils se trouvent (lors d'une opération de "dissolution", au sens très large qu'on lui donnait alors) pour former avec eux des composés tout à fait nouveaux.

Avec comme objectif de pouvoir prévoir les actions réciproques (qui seront dites de double décomposition) entre substances chimiques des tables vont être établies. C'est ainsi qu'en 1718, E.F. Geoffroy (1672-1731) propose, dans un mémoire présenté à l'Académie des Sciences intitulé "*Des différents rapports (le terme affinité ne fut utilisé par Geoffroy qu'en 1720) observés en chimie entre différentes substances*" (Geoffroy, 1718), une table "*où d'un coup d'œil on peut voir les différents rapports qu'elles ont les unes avec les autres*". Ces substances sont, d'une part les "esprits acides" auxquels sont comparés les "sels alkalis", les "sels alkalis volatils", les "terres absorbantes" (la craie, la chaux, la magnésie, l'alumine, qui n'étaient pas distinguées à l'époque), et les substances métalliques. T.O. Bergman (1735-1784) établira en 1783 une table des affinités (qu'il dénomme "*électives*") plus étendue.

1.4. Rouelle et le concept de base

C'est G.F. Rouelle (1703-1770), qui le premier, introduit explicitement le concept de base dans deux mémoires présentés à l'Académie des Sciences (Rouelle, 1744 et 1754) où il introduit d'abord la notion de *sel neutre*, puis opère la distinction des sels en "*sels acides*", "*sels moyens*" (ou *sels neutres parfaits ou salés*) et "*sels avec excès de base*". Pour lui, un sel est formé d'un acide et d'une substance qui joue le rôle de base et lui confère une forme concrète ou solide : "*... par exemple, tous les sels formés par l'acide vitriolique qui sont dans une même section, forment un genre, et je tire le caractère spécifique de la base de chaque sel : ainsi l'acide vitriolique uni à un alkali fixe, à un alkali volatil, à une terre absorbante et à une substance métallique, fait autant d'espèces*". Il convient de noter que la notion de base, introduite explicitement par Rouelle mais qui apparaissait dans d'autres travaux, comme ceux de Stahl ou de Boerhaave, était beaucoup plus large qu'aujourd'hui.

1.5. L'état de la question sur les acides et les "bases" avant Lavoisier (Hoefffer, 1842-1843 et 1865 ; Brande, 1821)

Dans l'Encyclopédie de Diderot et D'Alembert (1751), les acides sont toujours définis par rapport à leurs propriétés sensibles : ils piquent la langue et lui causent en même temps un sentiment d'aigreur. Les acides et les alkalis se reconnaissent à l'effervescence qui se fait lorsqu'on les met en présence et au changement de couleur qu'ils causent à certains corps. Les acides minéraux (*vitriolique, nitrique, du sel marin, esprit de soufre fixé par la cloche*) ont un pouvoir dissolvant plus fort que les végétaux (*vinaigre, esprit de vinaigre, sucs des pommes sauvages, des citrons, d'oranges, d'épine-vinette, de tamarin*), eux-mêmes plus forts que les animaux (*acides des fourmis, du lait*). Les alkalis sont soit fixes (*alkali minéral, naturel ou*

terreux "natrum", alkali marin ou sel de soude, alkali tartareux, sel de tartre, nitre fixé), soit volatils (sel ammoniacal ou alkali animal).

Entre les années 1750 et 1780, le cadre théorique n'évoluera pas, mis à part la notion de base qui va s'ancrer dans les esprits. Le référent empirique va par contre évoluer suite au développement de la chimie pneumatique et aux travaux menés par Bergman pour établir sa table d'affinité qui l'amèneront à mettre au point des procédés d'identification des espèces chimiques en solution.

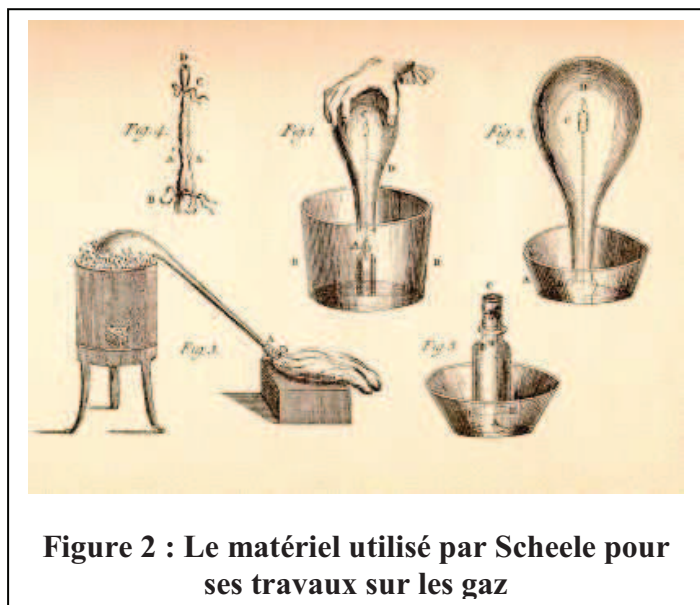


Figure 2 : Le matériel utilisé par Scheele pour ses travaux sur les gaz

C'est ainsi que "l'esprit acide de soufre", connu depuis le 16^{ème} siècle, devient par dissolution dans l'eau, l'acide sulfureux⁵ ; "l'esprit de sel", l'acide muriatique ; "l'air nitreux", l'acide nitreux et "l'alkali volatil", l'ammoniaque. La dissolution du "gaz sylvestre" de Van Helmont ou de "l'air fixe" de Black permettra de mettre en évidence le caractère acide du gaz qui deviendra acide carbonique. Plusieurs autres acides ont été découverts durant

cette période : arsénique (Macquer, Brandt, Scheele), boracique (Homberg), fluorique(Scheele), phosphorique (Margraff, Scheele), prussique (Scheele, Berthollet), succinique (Barchusen), sulfhydrique (Rouelle, Scheele). On doit également au Suédois Carl Von Scheele (1742-1786) la caractérisation de nombreux acides "animaux et végétaux". Il isola successivement les acides tartrique, oxalique (de oseille), formique, urique, lactique, mucique, citrique, malique (de *malum* = pomme), gallique et benzoïque (extrait du *benjoin*). Du côté des alkalis, Duhamel est le premier à établir (1736) une différence entre la soude et la potasse et en 1755 c'est Black qui est le premier à distinguer les alkalis caustiques des alkalis doux : les alkalis et les terres sont caustiques lorsqu'ils sont débarrassés de l'air fixe (CO₂) qu'ils contiennent.

Wenzel, dans son ouvrage, "Théorie des affinités" publié en 1777 (cité par Goupil, 1991), émet l'idée que puisque des quantités *b*, *b'*, *b''*... de différentes bases peuvent saturer exactement une même quantité d'acide *a*, ces quantités sont dites *équivalentes*. De là dérive la notion d'**équivalence**.

⁵ Nous utilisons la nomenclature de Lavoisier

Berthollet fait le point en 1803 sur les connaissances de la fin du XVIII^e siècle concernant *"L'action réciproque des acides et des alcalis"* (Berthollet, 1803). On y trouve un certain nombre d'idées pouvant être mises en parallèle avec les connaissances actuelles :

- Apparaît la notion de ce que l'on appelle aujourd'hui les composés amphotères : *"Il y a des substances qui se conduisent comme des acides avec les bases alcalines, et comme des alcalis avec les acides"* ;

- La réaction de neutralisation y est explicitement définie : *"Les acides ont pour caractère distinctif de former par leur union avec les alcalis des combinaisons dans lesquelles on ne trouve plus les propriétés de l'acidité et de l'alcalinité, lorsque les proportions de l'acide et de l'alcali sont telles quelles donnent le degré de saturation qu'on appelle **neutralisation**".* (L'alcalimétrie, comme méthode d'analyse volumétrique à liqueur titrée en présence d'indicateurs colorés, sera introduite en 1806 par Descroizilles).

- Pour Berthollet, la force d'un acide se mesure à sa capacité de saturation : *"Un acide est d'autant plus puissant, qu'à poids égal il peut saturer une plus grande quantité d'alcali..."* ;

- et cette force semble dépendre de la concentration de la solution et non être une des caractéristiques propres à l'acide : *"...un acide peut être étendu par une quantité plus ou moins grande d'eau ; et par là la quantité qui peut se trouver dans la sphère d'activité peut être tellement affaiblie, qu'elle ne suffise point pour vaincre la force de cohésion que le même acide plus concentré pourrait surmonter, c'est ordinairement dans ce sens qu'on appelle un acide fort ou faible".*

2. LES ACIDES ET LES BASES CARACTERISEES PAR UN "ELEMENT" ENTRANT DANS LEUR COMPOSITION

2.1. Le point de vue de Lavoisier : les acides sont caractérisés par le principe oxygène

Des diverses expériences réalisées sur la combustion (du phosphore, du soufre, du carbone en particulier dans l'air et "l'air éminemment pur" - notre dioxygène), sur l'air nitreux et sur la calcination des métaux, A.L. Lavoisier (1743-1794) propose en 1777 une théorie complète de la combustion (Lavoisier, 1777) dans laquelle il dit que : *"Le corps brûlé est généralement changé en un acide par sa combinaison avec l'air pur ; dans les mêmes conditions, les métaux se transforment en chaux métalliques"*. Ce mémoire sera suivi en 1778 du mémoire intitulé "Considérations générales sur la nature des acides" (Lavoisier, 1778) dans lequel apparaît pour la première fois le "**principe oxygène**" : *"...je désignerai dorénavant l'air déphlogistiqué (de Priestley) ou air éminemment respirable dans l'état de combinaison et de fixité, par le nom de **principe acidifiant**, ou si l'on aime mieux la même signification sous un mot grec, par*

celui de *principe oxygine*...". Pour Lavoisier (1789), tous les acides contiennent de l'oxygène, et cet élément forme avec la plupart des substances métalliques des composés à caractère alcalin connus sous le nom de "*chaux métalliques*" (sauf pour certains métaux comme le fer, où un excès d'oxygène leur confère un caractère salin ou même acide). Lavoisier a une conception binaire de la composition des acides, des bases et des sels métalliques. Tous les acides sont formés du principe oxygine et d'une base (les substances simples *non métalliques* ou *métalliques*) ou d'un radical (si la base n'est pas connue) dont le nom servira à la désignation spécifique de chaque acide (acides sulfurique, phosphorique,

carbonique,...). Le nom de l'acide correspondant au degré de saturation supérieur se terminera en *ique*, l'autre en *eux*. Pour Lavoisier les sels neutres résultent de la combinaison des acides et des "bases salifiables", dont A.F. Fourcroy, disciple de Lavoisier, justifiera en 1800 (Fourcroy, 1800), la dénomination : "*Le nom de bases leur convient en général, parce qu'elles fixent en quelque sorte les acides, qu'elles leur ôtent ou rendent nulle la volatilité des plus évaporables, qu'elles masquent, enveloppent et détruisent par leur union les caractères acides, et déterminent par leur combinaison avec ces corps, les espèces des sels...et semblent d'après cela en constituer l'essence*". Cette

TABLEAU des Radicaux ou bases oxidables & acidifiables, composés, qui entrent dans les combinaisons à la manière des substances simples.

	Noms des Radicaux.	Observations.
Radicaux cristallins ou acidifiables composés, au régime minéral.	Radical nitro-muriatique, ou radical de l'eau régale.	C'est la base de l'eau régale des anciens Chimistes, tirée par la propriété qu'elle a de dissoudre l'or.
Radicaux hydrocarbonés, ou carbonés, de régime végétal, qui se combinent d'être oxidés & acidifiés.	Radical tartarique.	Les anciens Chimistes ne connoissoient point la composition des acides, & ne se doutant pas qu'ils fussent formés de la réunion d'un radical particulier à chacun d'eux & d'un principe acidifiant commun à tous, ils n'ont pu donner aucun nom à des substances dont ils n'avoient aucune idée : nous nous sommes donc trouvés dans la nécessité de créer une Nomenclature pour ces objets ; mais nous avons prévenu en même temps que cette Nomenclature seroit susceptible de modification, à mesure que la nature des radicaux composés seroit mieux connue. Voyez en que l'on a dit à cet égard, chapitre XI.
	Radical malique.	
	Radical citrique.	
	Radical pyro-lignique.	
	Radical pyro-mucique.	
	Radical pyro-tartarique.	
	Radical oxalique.	
Radical acétique.		
Radical succinique.		
Radical hexoïque.		
Radical camphorique.		
Radical gallique.		
Radicaux hydrocarbonés ou carbonés, hydrogène dans que existant dans la composition des gaz, ou entre plusieurs autres. Exemple & souvent le phosphore, & qui doit être représentés d'être oxidés. XI.	Radical lactique.	
	Radical saccharinique.	
	Radical formique.	
	Radical bombycique.	
	Radical sébacique.	
Radical lithique.		
Radical prussique.		

Figure 3 : Les radicaux de Lavoisier

conception dualiste (que l'on peut résumer en écrivant : acide = radical + oxygène, base = métal + oxygène et sel = base + acide) amènera J.J. Berzelius (1779-1848) à donner comme formules représentatives du sulfate de fer FeO,SO^3 et pour l'acide sulfurique "liquide" H^2O,SO^3 .

Mais un acide au moins pose difficulté : l'acide du "*sel marin*" ou "*acide muriatique*" (nom proposé par Bergman et Berthollet - du mot latin *muria* donné anciennement au sel marin). En effet la mise en évidence de la présence d'oxygène dans le gaz sec échoue, malgré les efforts des expérimentateurs, dont Lavoisier lui-même.

2.2. La remise en question de la théorie de Lavoisier (Hoeffler, 1865 ; Ladenburg, 1909)

C. L. Berthollet (1748-1822) montre que la base ammoniacale n'est constituée que d'azote et d'hydrogène (1784), que l'acide prussique n'est constitué que d'hydrogène, d'azote et de carbone (1786) et l'acide sulfhydrique de soufre et d'hydrogène (1789). L'absence d'oxygène dans ces composés acides le conduit le premier à s'interroger, en 1803, sur la généralité de la théorie de Lavoisier : "*L'hydrogène sulfuré qui possède réellement les propriétés d'un acide, prouve directement que l'acidité n'est pas toujours due à l'oxygène*" (Berthollet, 1803).

En ce qui concerne les bases salifiables, c'est l'invention de la pile de Volta et l'utilisation de générateurs de plus en plus puissants pour réaliser des électrolyses qui a permis d'en déterminer leur composition. H. Davy (1778-1829) découvre en 1807 la base de la potasse" (le métal "*potassium*"), celle de la soude (le "*sodium*"), puis celles des "terres absorbantes" (calcium, strontium, baryum et magnésium).

Mais le mystérieux radical de l'acide muriatique qui intriguait tant Lavoisier gardait son secret. Scheele avait obtenu en traitant l'acide muriatique par l'oxyde de manganèse un gaz nouveau. Comme lors de sa préparation, il est constaté que le métal perd de son oxygène, et qu'il pensait que cet oxygène se porte sur l'acide, Lavoisier donne à ce radical le nom "*d'acide muriatique oxygéné*". Les faits expérimentaux semblaient conforter le caractère acide de ce radical puisque sa solution dans l'eau (notre eau de chlore) présente un caractère acide. De nombreuses expériences, qui échouèrent, seront réalisées par Davy en Angleterre et par Thenard et Gay-Lussac en France pour essayer de mettre en évidence l'oxygène de ce radical. Thenard et Gay-Lussac envisageront en 1809, sans grande conviction tant ils étaient attachés à la théorie de Lavoisier, une hypothèse possible : "*Alors, ni l'acide muriatique oxygéné, ni l'acide muriatique ne contiendrait de l'oxygène : l'acide muriatique ne serait que l'acide muriatique oxygéné plus de l'hydrogène*" (Thenard & Gay-Lussac, 1809). Davy (1810) identifie l'acide muriatique oxygéné à un corps simple (nommé chlore, du mot grec *chloros*, jaune verdâtre) qui, en se combinant avec l'hydrogène, forme l'acide muriatique. La prise en considération de la composition des acides sulfhydrique (Berthollet) et fluorique (Gay-Lussac et Thénard, 1809), la découverte de l'acide iodhydrique (Gay-Lussac, 1814), les études sur l'acide prussique (Gay-Lussac, 1815) amènent Gay-Lussac à introduire, à côté des acides oxygénés ou "*oxacides*" la classe des acides hydrogénés ou "*hydracides*". En 1815, Davy émet l'idée que c'est l'hydrogène qui convertit en acide le chlore pour former l'acide muriatique. Il n'en généralise cependant pas

que c'est l'hydrogène le responsable de l'acidité pour tous les acides. De son côté, Dulong (1815) émet l'hypothèse que l'acide oxalique peut être considéré comme composé d'acide carbonique et d'hydrogène, et que les acides sulfurique et nitrique sont des combinaisons hydrogénées des radicaux SO^4 et NO^3 . Cependant, si les bases d'une théorie générale des acides sont ainsi posées, l'attachement des chimistes de l'époque à la théorie de Lavoisier fait qu'elles auront beaucoup de mal à s'imposer.

2.3. Le triomphe des idées de Davy et Dulong : les acides sont des combinaisons hydrogénées (Ladenburg, 1909)

C'est à un chimiste allemand, Justus Von Liebig (1803-1873), que l'on doit d'avoir fait triompher les idées de Davy et de Dulong. En 1838 (Liebig, 1838) il définit les acides comme *"certains composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un métal"* et précise, d'une part *"Quant on met en présence un acide et un oxyde métallique, dans la plupart des cas l'hydrogène s'élimine à l'état d'eau."*, et d'autre part *"... la capacité de saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient, ou bien d'une portion de cet hydrogène ..."*. Les acides sont alors considérés comme des composés contenant de l'hydrogène « échangeable » contre un métal et un « radical » de nature variée. Une base en revanche est toujours un composé oxygéné et, dans sa réaction avec un acide, l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau.

Ch. Gerhardt (1816-1856), et son ami A. Laurent (1807-1853) vont contribuer à imposer la théorie des acides de Liebig (même s'ils contestent la notion de radical). Ils sont entrés dans les idées de leurs prédécesseurs (Davy, Dulong, Liebig) et sont donc opposés à la théorie dualistique que défendait Berzelius selon laquelle un acide contenait de l'eau. Au point de vue dualistique ils opposèrent le point de vue unitaire selon lequel un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement contre une quantité équivalente d'un métal, sans que le reste de l'édifice moléculaire ne soit modifié. De cet échange résulte un sel, qui n'est plus un composé binaire renfermant d'un côté un radical oxygéné, de l'autre un métal ; c'est un tout, c'est un groupement unique d'atomes divers. Pour Gerhardt, les acides sont des sels d'hydrogène (Gerhardt, 1844) et Laurent considère l'eau comme représentant à la fois les acides (*l'acide hydrique*) et les bases (*l'oxyde d'hydrogène*) (Laurent, 1854).

3. LES ACIDES ET LES BASES EN SOLUTION AQUEUSE

En 1803, suite à ses travaux sur la décomposition des solutions salines par l'action du courant, Berzelius considère les sels comme formés d'un acide et d'une base. Les acides sont

des oxydes électronégatifs et les bases des oxydes électropositifs. C.T.J. Grotthus (1785-1822) propose en 1806 et 1807 une théorie expliquant le transport invisible des "éléments" entre les deux pôles de la cellule d'électrolyse. Avec Faraday (1791-1867), élève et successeur de Davy, les substances électronégatives et électropositives de Berzelius sont remplacées par les **anions** et les **cations** (Faraday, 1839). Ces ions servent de porteurs du courant. Mais quelle est la composition de ces ions ? J.F. Daniell (1790-1845) retient, autour de l'année 1839, l'opinion émise par Davy que pour les sels métalliques le métal forme un des ions et l'ensemble des autres éléments, le second ion. Par exemple, dans le cas du sulfate de cuivre il faut considérer comme cation le cuivre et comme anion le groupement sulfate. Sa formule sera alors CuSO_4 et non $(\text{CuO}, \text{SO}^3)$, comme le suggérait la théorie de Berzelius (cité par Bianco, 1998).

F.W. Kohlrausch (1840-1910) a fait progresser les mesures de conductivité des solutions en mettant au point un procédé facile et précis pour mesurer la conductibilité des électrolytes. Ces travaux débouchèrent en 1875 sur la notion de "*conductivité moléculaire*". Il a de plus montré (1878 et 1894) que l'eau très pure est très faiblement conductrice, elle contient donc peu d'ions.

3.1. La dissociation électrolytique (De Berg, 2003)

Pour interpréter le fait que la moindre force électromotrice produise un courant, R. Clausius (1822-1888) propose en 1857 l'hypothèse de la décomposition partielle de la substance en solution, suivie de collisions entre les molécules qui aboutit à un état d'équilibre entre les "*molécules totales*" d'un électrolyte et les "*molécules partielles*" chargées (Clausius, 1857).



En s'appuyant sur les travaux de Clausius et ceux de F. Raoult (1830-1901) et J.H. Van't Hoff (1852-1911), S. Arrhenius (1859-1927) propose en 1887 sa "théorie de la dissociation électrolytique" (Arrhenius, 1887). Il part de l'hypothèse suivante : "*Dans le but d'expliquer les phénomènes électriques, nous pouvons affirmer avec Clausius que certaines molécules d'un électrolyte sont dissociées en leurs ions, qui se déplacent indépendamment les uns des autres...Si, maintenant, nous sommes capables de calculer*

Figure 4 : Arrhenius dans son laboratoire

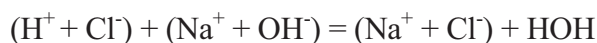
quelle proportion de molécules d'un électrolyte est dissociée en ions, nous serons capables de calculer la pression osmotique à partir de la loi de Van't Hoff." Il définit le **coefficient de dissociation σ** comme étant le rapport du nombre de "molécules actives" (les ions) sur la somme des nombres de « molécules actives et inactives » et le détermine en faisant le rapport de la conductivité moléculaire d'une solution donnée à la conductivité moléculaire d'une solution du même composé lorsque la dilution est très grande. Pour en arriver là, il a fallu qu'il fasse l'hypothèse que : *"pour une dilution extrême, toutes les molécules inactives d'une solution d'électrolyte sont transformées en molécules actives"*. Il s'appuie pour cela sur la loi de Guldberg et Waage relative aux équilibres, établie en 1863, et qu'il suppose vérifiée pour les solutions. Ces différentes considérations l'amèneront à formuler sa loi : *"Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent"*. Ainsi, dans une solution aqueuse d'un sel AB, sont présentes en solution, en équilibre, les espèces AB, A⁻ et B⁺. Les ions deviennent des particules chargées.

W. Ostwald (1853-1932) fut l'un des rares chimistes à adopter les idées d'Arrhenius. Les chimistes de l'époque avaient en effet du mal à imaginer que la dissociation puisse se produire spontanément dans l'eau sans l'assistance d'une source électrique extérieure. En 1888 Ostwald établit sa *"loi de dilution"* (Ostwald, 1903) qui donne la variation du coefficient de dissociation en fonction de la concentration. Dans le cas de la dissociation d'un sel AB de concentration c en ses ions, la loi s'écrit : $(c\alpha)^2 / c(1-\alpha) = k$, où α représente le coefficient de dissociation. Il attribue aux ions une charge positive ou négative égale à leur valence : K⁺, Na⁺, Cl⁻ ...pour les ions monovalents, Ca²⁺, Mg²⁺, S²⁻, SO₄²⁻ ...pour les ions bivalents, etc.

3.2. La définition ionique des acides et des bases en solution

La première conséquence de l'application de la théorie de la dissociation électrolytique aux acides et aux bases va consister en une nouvelle définition de leur force. Un acide fort sera un acide totalement dissocié en solution aqueuse (Arrhenius, 1902), un acide faible est partiellement dissocié ($\alpha < 1\%$ précise Ostwald, 1903), mais plus l'état de dilution augmente, plus son comportement se rapproche de celui d'un acide fort. Ostwald parle également d'acides moyennement forts, comme les acides phosphorique et sulfureux dont le coefficient de dissociation dépasse 10%. La force d'un acide ou d'une base est ainsi liée à la valeur de sa

constante de dissociation. La deuxième conséquence va porter sur la définition des acides et des bases. Partant de l'hypothèse que les acides forts et les bases fortes ainsi que les sels neutres sont totalement dissociés en leurs ions (HCl en H^+ et Cl^- ; NaOH en Na^+ et OH^- et NaCl en Na^+ et Cl^-) et que l'eau n'est que très faiblement dissociée, Arrhenius écrit la réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte sous la forme :



A partir de là, seront définis les acides et les bases. Voici les définitions données par Ostwald en 1903 : *"On appelle acides les combinaisons dont les solutions aqueuses contiennent de l'hydrogène à l'état d'ions et bases les solutions aqueuses qui contiennent des ions oxydriles (OH^-)"*. Ostwald précise en outre la teneur en ions hydrogène et oxydrile dans l'eau pure : *"une molécule-gramme des ions H^+ et OH^- par dix millions de litres (en chiffres ronds)"*, soit en notation actuelle 10^{-7} mol. L^{-1} . Dans son ouvrage Ostwald :

- précise que la dissociation des acides "bibasiques" se fait en deux étapes symbolisées par $H^2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$ puis $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^-$ et que la constante de dissociation de HA^- est beaucoup plus faible que celle de H^2A ,
- introduit la réaction de neutralisation, solution acide + solution basique \rightarrow solution saline + eau,
- parle du déplacement d'équilibre lors d'un dosage,
- propose une théorie des indicateurs colorés, selon laquelle ce sont des espèces acides ou basiques présentant des couleurs différentes suivant qu'ils sont à l'état d'ions ou à l'état non dissocié. L'indicateur coloré passe ainsi du statut d'entité spectatrice (le sirop de violette de Boyle) à celui d'espèce acido-basique réagissant avec la solution à caractériser.

Dans le cadre de la théorie d'Arrhenius, une nouvelle grandeur sera introduite en 1909 par un biochimiste Danois, S.P.L. Sorensen (1868-1939) (Sorensen, 1909 et <http://chem.ch.huji.ac.il/~eugeniik/history/electrochemists.htm>). Ayant constaté que les valeurs des concentrations en ions H^+ dans les solutions couramment utilisées sont très faibles ($10^{-7.07}$ pour l'eau pure), il propose de les représenter par le symbole P_H qui est la valeur numérique de l'exposant négatif de la puissance de 10. Autrement dit, $P_H = -\log_{10} C_{H^+}$. La notation pH sera introduite par Clark en 1920 (cité par Jensen, 2004) pour des raisons de commodités typographiques. La notion mettra une bonne dizaine d'années à s'imposer chez les chimistes et son utilisation se généralisera après l'invention par A.O. Beckman en 1934 du pH-mètre.

4. DE NOUVELLES DEFINITIONS INDEPENDANTES DU SOLVANT

Elles seront basées sur la symétrie du transfert de particules entre acides et bases. Par exemple, Werner, à la fin du XIX^e siècle, propose une première définition basée sur la symétrie de transfert d'ions hydroxyle selon laquelle :

- un acide serait toute espèce qui, dissoute dans l'eau, s'empare de OH⁻ ;
- une base toute espèce qui cède OH⁻ dans les mêmes conditions.

4.1. Définition ionique (protonique) de Brønsted et Lowry (Bernard, 1988 ; De Vos & Pilot, 2001)

En 1923, à quelques mois d'intervalle, J.N. Brønsted (1879-1947) au Danemark (Brønsted, 1923) et T.M. Lowry (1874-1936) en Angleterre (Lowry, 1923) vont proposer des définitions reposant sur la symétrie du transfert de protons. Comme ils sont parvenus à la même conclusion indépendamment l'un de l'autre, on associe souvent leurs deux noms pour désigner leur théorie.

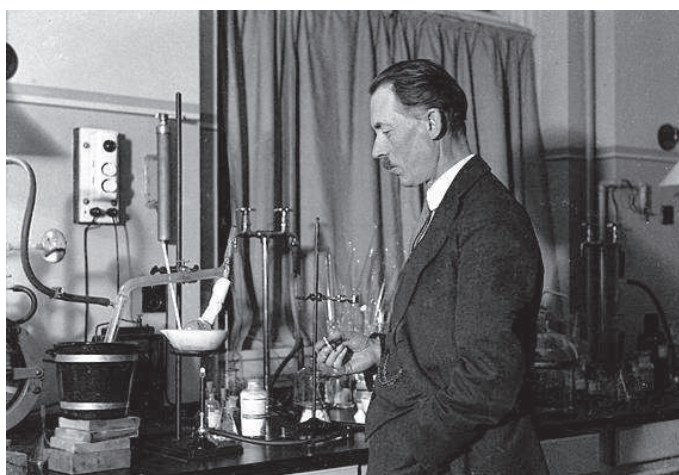
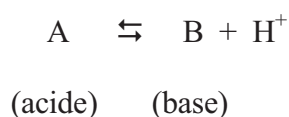


Figure 5 : Brønsted dans son laboratoire

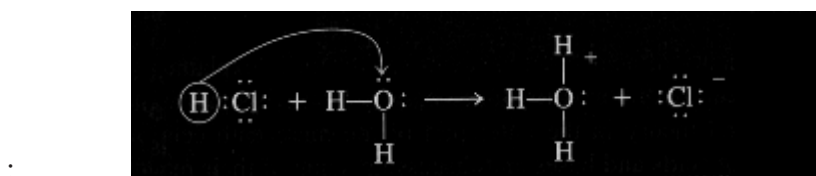
Ce qui intrigue Brønsted, c'est la définition du concept de base dans la théorie d'Arrhenius. Ce sont des hydroxydes solubles et pour expliquer la basicité de l'ammoniac on est obligé de recourir à une formule moléculaire du type NH₄OH (base faible partiellement ionisable), or cette forme covalente est impossible. Il propose alors de définir une base comme une

substance qui fixe un ion hydrogène, et pour exprimer les propriétés basiques de l'ammoniac, il utilise l'équation $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$. Les avantages de cette définition sont, d'une part de ne pas définir une base par rapport à un solvant particulier, d'autre part de montrer clairement la relation réciproque entre les propriétés acides et basiques. Il donne ensuite les définitions suivantes : *"Les acides et les bases sont des substances (ou des ions) qui sont capables respectivement de céder ou de capter des ions hydrogène"*. Définition qui peut être représentée schématiquement par l'équation :



En combinant deux équilibres acide-base simples de ce type, on peut alors représenter des réactions de neutralisation, d'hydrolyse, d'action des indicateurs colorés, etc. Ces réactions seront schématisées par l'équation : $\text{acide}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{acide}_2 + \text{base}_1$. Apparaît ainsi la notion de couples acide-base conjugués.

Lowry de son côté voulait expliquer pourquoi le chlorure d'hydrogène devient un acide quand il est mélangé avec l'eau⁶: *"Cela peut s'expliquer par l'extrême réticence d'un noyau d'hydrogène à avoir une existence isolée...L'effet du mélange du chlorure d'hydrogène avec l'eau est probablement de fournir un accepteur au noyau d'hydrogène de telle façon que l'ionisation de l'acide conduise au transfert d'un proton d'un octet à un autre"*. Transfert schématisé de la façon suivante :



C'est donc Lowry qui introduit l'écriture adoptée aujourd'hui pour représenter le proton hydraté : H_3O^+ .

Une différence importante, signalée par De Vos et Pilot (2001), entre les modèles d'Arrhenius et de Brønsted-Lowry est que les acides et les bases ne sont plus définis en termes de substances mais en termes de "particules" : les ions NH_4^+ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sont des acides. Il en résulte que la définition des acides forts et faibles d'Arrhenius ne convient plus. L'ion NH_4^+ est un acide faible car il peut céder un proton à l'eau (base) suivant la réaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. On ne peut plus dire que NH_4^+ est partiellement ionisé mais seulement que la constante de la réaction est faible. La force d'un acide ne peut être définie que comparativement par rapport à un autre acide. En solution aqueuse, les différents couples seront comparés au couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$.

La définition de Brønsted-Lowry, indépendamment du fait qu'elle ne se limite pas aux solutions aqueuses, élargit notablement la classe des bases définies par Arrhenius. Les bases d'Arrhenius n'étant d'ailleurs pas forcément bases de Brønsted-Lowry. NaOH par exemple, est une base d'Arrhenius (et de Werner) mais n'est pas une base de Brønsted-Lowry ; NH_3 est une base de Brønsted-Lowry mais n'est pas une base d'Arrhenius. En revanche, les acides restent uniquement les acides protoniques. Elle ne permet donc pas d'expliquer le comportement des acides et des bases dans les solvants aprotiques.

⁶ Extrait du site : <http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/AcidBase/>

D'après le modèle de Brønsted-Lowry, l'eau joue, selon les cas, le rôle d'un acide ou d'une base ($AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$; $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$) : c'est un ampholyte. La réaction d'auto ionisation de l'eau implique donc le transfert d'un ion hydrogène d'une molécule d'eau à une autre. Comme le signale Brønsted, avec cette définition le concept de neutralité (et par conséquent la notion de neutralisation) n'existe plus, ou *"seulement par une définition arbitraire"*.

4.2. Définition électronique de Lewis (Bernard, 1988 ; De Vos & Pilot, 2001)

G.N. Lewis (1875-1946) cherche également en 1923 à donner une définition des acides et des bases ne faisant pas intervenir leur environnement chimique (Lewis, 1923) : *"Nous sommes enclins à penser qu'une substance présente des propriétés acides ou basiques sans avoir à l'esprit un solvant particulier"*. Il développe une suggestion antérieure (1920) de Langmuir et propose la définition suivante: *"une base est un composé susceptible de fournir une paire d'électrons pour former une liaison, un acide est un composé qui accepte une telle paire"*. Il y a alors formation d'un composé d'addition (adduit..), cela indépendamment du milieu réactionnel $A + :B \rightarrow A : B$

Cette définition repose sur l'idée que l'acidité ne dépend pas de la présence d'un élément donné mais d'un arrangement particulier de divers composants. Elle n'avait pratiquement pas été prise en compte entre 1923 et 1938, à l'exception toutefois de Sidgwick qui l'applique en 1927 aux complexes de Werner pour justifier les liaisons entre le métal central et les ligands. Lewis revient à la charge en 1938 : *«La reconnaissance par Brønsted et son école comme bases d'ions tels que les ions halogénures ou l'ion acétate va dans le sens d'une identification de cet ensemble de bases avec le mien. En revanche, l'extension utile et intéressante dans le même sens du concept d'acide a été freinée par ce que je suis tenté d'appeler le culte moderne du proton. Restreindre la fonction acide aux substances contenant de l'hydrogène freine aussi sérieusement la connaissance systématique de la chimie que la restriction des oxydants aux substances contenant de l'oxygène»* (Lewis, 1938, cité par Bernard).

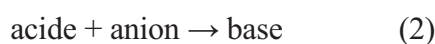
En s'appuyant sur les critères phénoménologiques selon lesquels *"Un acide ou une base peut déplacer un acide ou une base plus faible dans un composé"* il ajoute à la réaction de définition des réactions du type : $A : B + : B' \rightleftharpoons A : B' + : B$ qui sont interprétées comme un déplacement de la base B par une base plus forte B'.

La principale difficulté liée à la définition de Lewis réside dans le problème des forces relatives et du classement des acides et des bases. En effet, la généralisation du concept d'acide et de

base, introduite par Lewis, a rendu quelque peu inopérante, la notion de force d'un acide et de base. Certaines bases, formant des adduits très stables avec certains acides, forment des adduits de stabilité médiocre avec d'autres. Analysant les constantes de stabilité de très nombreux adduits, Pearson observe que l'ordre de stabilité des adduits de Lewis de l'acide H^+ avec une liste de bases est conservé dans le cas de certains acides, et inversé dans d'autres cas. Il propose en 1963 de diviser les acides et les bases en deux catégories (cité par Lecourt, 1999) : *les bases "molles" sont des donneurs fortement polarisables de faible électronégativité, faciles à oxyder ; les bases "dures" sont des donneurs faiblement polarisables très électronégatifs, difficiles à réduire ; les acides "durs" sont accepteurs de doublets fortement chargés, de petite taille, peu polarisables et ne disposent pas d'électrons facilement excitables ; les acides "mous" sont des accepteurs faiblement chargés, de grande taille, fortement polarisables*". Pearson pose le principe des réactions entre ces espèces : les acides durs "*préfèrent*" former des adduits de Lewis avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles.

4.3. Définition ionique (cationo-anionique) d'Usanovich (Bernard, 1988 ; Oversby, 2000)

En 1939, Usanovich propose une définition qui repose sur les trois relations suivantes :



Ainsi, cation et anion peuvent servir de particules d'échange entre deux couples acide-base, dans tout solvant auto-ionisé ou non. Usanovich assimile de plus l'électron au plus simple des anions. La relation (2) s'écrit alors : $\text{acide} + e^- \rightarrow \text{base}$, ce qui revient à assimiler l'acide à un oxydant et la base à un réducteur. Avec cette définition, toutes les réactions sont acido-basiques, à l'exception des réactions radicalaires. C'est pour cette raison qu'elle a été rejetée par la majorité des chimistes.

5. CONCLUSION ⁷

L'analyse de l'évolution historique de la construction des modèles relatifs aux acides et aux bases a mis en évidence la lente maturation conceptuelle ayant conduit aux savoirs actuellement enseignés. Cette maturation a découlé non seulement de l'évolution des phénomènes à interpréter et de la phénoménotéchnique mais également du cadre théorique de référence permettant cette interprétation. Le passage d'une modélisation à une autre s'est

⁷ La rédaction de la conclusion est différente de celle de l'article

justifié par un certain nombre de questions que se sont posées les scientifiques sur les limites des modèles précédents.

Dans les tableaux figurant à la fin du chapitre ont été reportés, pour différentes époques, le champ empirique de référence et les questions que se posaient les chimistes, la matrice cognitive, c'est-à-dire les connaissances admises, la modélisation des acides et des bases élaborée par les auteurs et quelques exemples de descriptions phénoménologiques. On notera :

- Que jusqu'à Lavoisier ce sont les propriétés perceptives qui servent à définir les acides et les alcalis et leur interaction, même lorsqu'il y a une tentative de modélisation. Lors de la réaction d'un acide sur un alcali, mélangés en quantités convenables, les deux corps perdent leurs propriétés et il se forme un sel et de l'eau, potentiellement présente dans l'acide de départ, est libérée. La notion de base, comme corps qui fixe les acides, émerge mais avec un sens plus large que celui d'aujourd'hui. La force relative des différents acides est reliée à l'intensité de la réaction produite avec les alcalis, les métaux, etc (Lémery, Newton) puis à la capacité de déplacement d'un acide par un autre acide dans des réactions de double décomposition (Boyle, Glaubert, Stahl, Geoffroy, Boerhaave).

- Que Lavoisier introduit une modélisation des acides et des bases reposant sur "l'élément" oxygène avec une conception dualiste (*acide = radical + oxygène ; base = métal + oxygène*). A cette époque, les acides "purs" sont des composés gazeux (en notation d'aujourd'hui : SO₂, SO₃, NO₂, ...) et lorsqu'ils sont en solution ("*étendus d'eau*") l'eau est "*agglutinée*" à l'acide (SO₃, H₂O par exemple). Dans ces conditions lors de l'action d'une solution acide sur une solution d'alcali (la notion de base a du mal à s'imposer) on observe la formation d'un sel et toujours la libération de l'eau contenue dans l'acide. Dans le domaine de la phénoménologie émergent les notions "d'équivalence" (plus exactement de quantités équivalentes), de composés amphotères (la dénomination n'apparaît cependant pas), de "neutralisation" pour indiquer le degré de saturation d'un acide par un alcali, de forces réciproques des acides définies par la capacité (la quantité nécessaire à poids égal) de saturation d'un même alcali.

- Qu'au début du XIX^e siècle, la découverte des hydracides va conduire à une remise en question de la théorie de Lavoisier. Un acide est caractérisé par "l'élément" hydrogène, une base contient toujours de l'oxygène, et l'eau formée lors de la réaction de "neutralisation" résulte de la combinaison de l'oxygène de la base avec l'hydrogène de l'acide (acide + base = sel + eau).

- Que vers la fin du XIX^e siècle, l'application de la pile de Volta à l'électrolyse va conduire quelques chimistes à s'interroger sur le mécanisme de conduction du courant dans les solutions aqueuses. Faraday introduit le vocabulaire de base de l'électrochimie, Daniell amène des clarifications sur l'apparition des ions (qui ne sont alors que de simples porteurs de charges) en solution, Grotthus propose un mécanisme pour expliquer l'apparition des "entités moléculaires" aux électrodes, Clausius émet l'hypothèse de la dissociation momentanée des molécules en ions dans les électrolytes, Kohlrausch introduit la conductimétrie comme technique d'étude des solutions aqueuses et propose des lois pour la conduction ionique. De plus, suite aux travaux de Guldberg et Waage et de Van't Hoff, des constantes caractérisent les équilibres chimiques en solution. Sur les bases de ce référent empirique et de cette "matrice cognitive", Arrhenius va proposer sa théorie de la dissociation électrolytique qui conduira à une nouvelle définition des acides et des bases. La réaction d'un acide sur une base est alors modélisée sous la forme $\text{acide} + \text{base} \rightleftharpoons \text{sel} + \text{eau}$ et souvent écrite : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HOH}$. Il semble donc que jusque là on considère indifféremment les termes de neutralisation et d'équivalence. Et pourtant à l'équivalence, toutes les solutions ne sont pas neutres ! Dans le domaine de la phénoménologie apparaissent les notions de coefficient de dissociation (caractérisant la force d'un acide ou d'une base), de constante d'acidité et de basicité, de dissociation successive des polyacides (réactions caractérisées par une constante) et les indicateurs colorés sont des espèces acides ou basiques et non plus de simples agents de caractérisation. De plus, la concentration en ions hydrogène va caractériser l'acidité (ou la basicité d'une solution) et sera représentée par le pH. Dans ce modèle, l'eau ne joue que le rôle de solvant.

- Qu'avec Brønsted et Lowry, l'eau va changer de statut : elle sera considérée selon les cas comme un acide (donneur de proton) ou comme une base (accepteur de proton). Quel que soit le milieu considéré, les réactions entre un acide et une base sont schématisées par l'équation : $\text{acide}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{acide}_2 + \text{base}_1$. Dans le domaine de la phénoménologie des solutions aqueuses, les couples acide – base conjugués sont caractérisés par une constante d'acidité K_A associée à la réaction $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, la force d'un acide est liée à cette constante (donc au $\text{p}K_A$), la notion de neutralisation n'a plus de raison d'être puisqu'il y a toujours dans le milieu des acides et des bases

- Qu'enfin, en remettant en cause le "culte du proton", Lewis donne une définition des acides et des bases indépendante de leur environnement chimique : ils deviennent accepteurs ou donateurs de doublets électroniques. Ainsi, avec Lewis la notion de force d'un acide ou d'une base devient inopérante.

Période/ Auteur	Champ empirique	Matrice cognitive	Modélisation des réactions acide - base	Phénoménologie
Boyle	Réactions de précipitation, action des acides sur les alcalis et les métaux	Adoption d'un point de vue corpusculaire : les particules constitutives des corps sont accolées, agglutinées Différenciation mélange/mixte parfait Lors d'une transformation chimique, les particules initiales donnent de nouvelles particules ayant des caractéristiques propres, mais elles sont présentes de façons potentielles dans les mixtes et peuvent être régénérées.	Acides et alcalis sont définis par rapport à leurs propriétés perceptives	De nombreuses substances végétales changent de couleur par action d'un acide ou d'un alcali Les acides perdent leurs propriétés par addition à la substance d'une quantité convenable d'alcali
Lémery	idem	idem + théorie mécaniste : la forme des particules et leur mouvement permet d'interpréter la transformation chimique	L'acide possède des pointes, l'alcali des pores susceptibles de les recevoir	"... l'acide et l'alcali se détruisent tellement dans leur combat, que quand on a versé peu à peu autant d'acide qu'il en faut pour pénétrer un alcali dans toutes ses parties, il n'est plus d'acide » (Lémery, 1675)
Newton	idem	Les particules constitutives de la matière sont des sphères dures L'explication des phénomènes de la nature repose sur la matière, la force (d'attraction) et le mouvement	Les substances acides sont constituées "d'esprits acides" et d'eau	L'esprit acide est plus fortement attiré par un corps fixe que par l'eau et donc lors de l'action d'une substance acide sur un alcali (solide) ou un métal, " les esprits acides attachés alors au corps fixe par une plus forte attraction, laissent échapper l'eau".
Chimistes newtoniens du XVIII^e siècle (Geoffroy, Rouelle, Bergman)	Les réactions en "milieu humide" Bergman publie un essai pouvant être considéré comme le fondement de la chimie analytique (<i>On the art of essaying in the humid way</i>) La préoccupation de ces chimistes est l'établissement de tables d'affinités.	Théorie de l'affinité attraction Pour former un composé, les substances s' <i>approchent</i> l'une de l'autre, se <i>prennent</i> ou s' <i>attachent</i> ensemble (<i>se joignent, s'unissent</i>) : les substances se conservent au cours d'une transformation chimique et peuvent être régénérées Les transformations chimiques sont totales. Elles sont considérées comme un processus de décomposition et recomposition des corps. Bergman puis Guyton de Morveau les représentent par des "schémas fléchés" Les tables d'affinité peuvent être considérées comme le premier système de prévision de l'action	Les substances sont représentées à l'aide du symbole des alchimistes. Pour Rouelle un sel est formé d'un acide et d'une substance (alcali fixe ou volatil, terre absorbante, substance métallique ou huile) qui joue le rôle de base et lui confère une forme concrète ou solide. A côté des sels neutres existent des sels avec excès d'acide ou de base (changent la couleur des substances végétales)	Geoffroy : "Les acides plus forts se joignent toujours à cet alcali dont ils ont chassé un acide plus faible, et qu'ainsi ils se logent dans la place que celui-ci a abandonnée. Que le sel ainsi régénéré, après avoir perdu les propriétés qui lui avaient été communiquées par ce dernier acide, qui a été chassé, devient d'une nature fort approchant du sel d'où a été tiré l'acide qui s'est uni le dernier avec la base alcaline ". Rouelle : "J'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, minéral ou végétal, avec un alcali fixe ou volatil, une terre absorbante, une substance

		<p>des acides sur les alcalis ou les métaux</p> <p>Le principe de conservation de la matière : "l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération, que la qualité et la quantité des principes sont les mêmes, qu'il n'y a que des changements, des modifications"</p> <p>La notion d'élément principe est remplacée par celle d'élément corps simple c'est-à-dire de substances identifiables par leurs propriétés particulières : " les molécules simples et indivisibles qui composent les corps "</p> <p>La transformation chimique peut être définie comme un processus de modification de la nature des substances chimiques mises en présence. Processus durant lequel la masse se conserve ainsi que les « éléments » constituant les corps. Elle peut être représentée par une équation algébrique littérale mentionnant les noms des substances réagissantes et produites. Les composés chimiques sont des corps purs caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques, et représentés par leur nom.</p>	<p>Les acides (principes salifiants) contiennent l'élément oxygène, de même que les substances auxquelles ils s'unissent (bases salifiables).</p> <p>Les bases salifiables fixent les acides en faisant disparaître leurs propriétés sensibles.</p> <p>"Les sels (sont) composés d'un acide et d'une base et c'est de leur union que résulte leur état de neutralité"</p> <p>Lavoisier introduit ainsi le concept de dualisme de la matière pouvant être résumé comme suit :</p> <p>Acide = radical + oxygène Base = métal + oxygène sel = base + acide</p> <p>C'est ce que traduisent les formules proposées par Berzelius :</p> <p>Acide sulfurique : SO_3 Potasse : K_2O Sulfate de potasse : $\text{K}_2\text{O}_3\text{SO}_3$</p> <p>Berzelius considère les sels comme formés d'un acide et d'une base. Les acides étant des oxydes électronégatifs et les bases des oxydes électropositifs.</p>	<p><i>métallique ou une huile "</i></p> <p>Lors de l'action d'un acide "étendu d'eau" (Par exemple SO_3, H_2O en notation de Berzelius) la formation du sel s'accompagne de la libération de la molécule d'eau initialement présente dans l'acide étendu.</p> <p>Wenzel, émet l'idée que la permanence de la neutralité dans les sels lors des réactions de double décomposition est due au fait que les rapports relatifs entre les quantités de bases qui saturent une quantité donnée d'un même acide sont les mêmes pour tous les acides. De là dérive la notion d'équivalence.</p> <p>Berthollet (fin du XVIII^{ème} siècle) :</p> <p>- "Il y a des substances qui se conduisent comme des acides avec les bases alcalines, et comme des alcalis avec les acides" (aujourd'hui on parle de composés amphotères);</p> <p>- La réaction de neutralisation y est explicitement définie : "Les acides ont pour caractère distinctif de former par leur union avec les alcalis des combinaisons dans lesquelles on ne trouve plus les propriétés de l'acidité et de l'alcalinité, lorsque les proportions de l'acide et de l'alcali sont telles qu'elles donnent le degré de saturation qu'on appelle neutralisation".</p> <p>- La puissance d'un acide se mesure à sa capacité de saturation : "Un acide est d'autant plus puissant, qu'à poids égal il peut saturer une plus grande quantité d'alcali...", et cette mesure de l'acidité "doit servir à former l'échelle de la puissance comparative des acides ainsi que celle des alcalis».</p>
<p>Lavoisier et ses disciples</p>	<p>La chimie pneumatique, les combustions, calcinations, l'action des acides sur les métaux,</p> <p>la balance (de plus en plus perfectionnée), les instruments de recueil des gaz et de mesure de leur volume (gazomètre) se perfectionnent, les montages de chimie (inorganique) se complexifient, le thermomètre et le calorimètre entrent au laboratoire de chimie.</p> <p>La préoccupation de Lavoisier est la remise en cause de la théorie du phlogistique qui constituait le paradigme de cette deuxième moitié du XVIII^{ème} siècle.</p>	<p>En plus du principe de conservation de la masse, la chimie se dote de lois :</p> <p>- Des proportions définies (Richter)</p>	<p>Tous les acides et toutes les bases ne contiennent pas nécessairement de l'oxygène.</p>	<p>Apparaît pour la première fois, chez Davy et chez Dulong, l'idée que l'eau qui prend naissance dans la formation des sels n'était pas</p>
<p>Début XIX^e siècle:</p>	<p>L'alcalimétrie, comme méthode d'analyse volumétrique à liqueur</p>			

<p>Davy, Thenard; Gay-Lussac, Dulong, Liebig, Laurent et Gerhardt</p>	<p>titrée en présence d'indicateurs colorés, sera introduite en 1806 par Descroizilles. Les recherches sur la composition des acides et des bases et la découverte de nouveaux acides conduisent à la remise en question de la théorie de Lavoisier Apparition de la chimie organique. Le laboratoire de chimie s'enrichit de générateurs de courant, de cuves à électrolyse, de dispositifs de détermination de la densité (en particulier des gaz), d'appareillages pour l'analyse et la synthèse de substances organiques.</p>	<p>- Des proportions définies et multiples (Proust) - Lois volumiques de Gay-Lussac - Loi d'Avogadro-Ampère sur le rapport entre le volume d'un gaz et le nombre de particules dans ce gaz. La théorie atomique de Dalton introduit pour la première fois un lien entre la phénoménologie observée et la phénoménologie imaginée au niveau particulaire. Cependant, les chimistes ne sont pas prêts à concevoir l'union de deux atomes (surtout s'ils sont identiques) pour former une molécule. La théorie dualistique initiée par Lavoisier et reprise par Berzelius est remise en question. Elle sera remplacée par la théorie unitaire de Laurent et Gerhardt La transformation chimique devient un processus au cours duquel le nombre et l'identité des atomes (unités de matière indivisible), et donc la masse, se conservent. Cette transformation est symbolisée par une équation de réaction. Les substances peuvent être des corps simples ou composés, constitués d'atomes (identiques ou différents). Elles sont représentées par des formules qui traduisent les proportions d'atomes ou d'équivalents entrant dans leur composition.</p>	<p>Pour Liebig les acides sont considérés comme des composés contenant de l'hydrogène « échangeable » contre un métal et un « radical » de nature variée. Une base en revanche est un composé oxygéné et dans sa réaction avec un acide, l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau. Pour Laurent et Gerhardt, un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement contre une quantité équivalente d'un métal, sans que le reste de l'édifice moléculaire ne soit modifié</p>	<p>contenue d'avance dans l'oxacide et que le métal n'est pas contenu dans le sel à l'état d'oxyde, mais simplement comme métal Liebig : "Quant on met en présence un acide et un oxyde métallique, dans la plupart des cas l'hydrogène s'élimine à l'état d'eau." ; "le principe de la théorie de Davy que nous ne devons pas perdre de vue, est donc que la capacité de saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient, ou bien d'une portion de cet hydrogène ..." Dictionnaire de chimie de Wurtz : Les acides sont des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est uni à un radical électronégatif. On les reconnaît surtout à l'action qu'ils exercent sur les hydrates basiques, action qui consiste en une double décomposition ayant pour résultat une production d'eau et la substitution d'un métal à l'hydrogène : $C^2H^3O^2.H + KHO = C^2H^3O^2.K + H^2O$ Acide Hydrate Acétate Eau Acétique de potassium de potassium - Les bases sont des hydrates métalliques répondant à la formule $M^N OH^n$ et susceptibles de faire la double décomposition avec les acides.</p>
<p>Fin du XIX^e siècle : Arrhenius, Ostwald</p>	<p>Le comportement des ions en solution aqueuse pose problème Avec Kohlrausch, la conductimétrie devient une technique d'étude de ces solutions.</p>	<p>La clarification conceptuelle des notions d'atome, de molécule, de corps simples et composés est réalisée. La transformation chimique s'effectue avec une certaine vitesse et conduit généralement à un état d'équilibre (dynamique) où coexistent les réactifs et les produits Faraday a doté l'électrochimie d'un vocabulaire précis, Daniell a précisé la composition des ions en solution, Grothius puis Clausius ont proposé une interprétation du comportement des "molécules"</p>	<p>Partant de l'hypothèse que les acides forts et les bases fortes ainsi que les sels neutres sont totalement dissociés en leurs ions (HCl en H^+ et Cl^-; NaOH en Na^+ et OH^- et NaCl en Na^+ et Cl^-) et que l'eau n'est que très faiblement dissociée, Arrhenius écrit la réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte sous la forme</p>	<p>La force d'un acide ou d'une base est ainsi liée à la valeur de sa constante de dissociation : un acide fort est un acide totalement dissocié en solution aqueuse, un acide faible est partiellement dissocié ($\alpha < 1\%$ précise Ostwald), mais plus l'état de dilution augmente, plus son comportement se rapproche de celui d'un acide fort. Ostwald introduit : - Le déplacement d'équilibre lors d'un dosage : "cette disparition d'ions rompt l'équilibre qui</p>

		<p>dans les solutions aqueuses.</p> <p>L'application de la loi "d'action de masse" de Guldberg et Waage aux solutions aqueuses électrolytiques conduit à des anomalies. L'idée de décomposition partielle des substances électrolytiques est en cours d'émergence (Clausius, Van't Hoff, Raoult)</p> <p>Arrhenius propose sa théorie de la dissociation électrolytique : <i>"Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent."</i></p> <p>Ostwald établit sa <i>"loi de dilution"</i> qui donne la variation du coefficient de dissociation en fonction de la concentration. Il attribue aux ions une charge positive ou négative, répétée autant de fois égal à leur valence. Par exemple, K^+, Na^+, Cl^- ... pour les ions monovalents, Ca^{2+}, Mg^{2+}, S^{2-}, SO_4^{2-} ... pour les ions bivalents,</p>	<p>:</p> <p>$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = (Na^+ + Cl^-) + HOH$, ou $H^+ + OH^- = HOH$</p> <p>Définitions des acides et des bases données par Ostwald (1903) : <i>"On appelle acide les solutions aqueuses contiennent de l'hydrogène à l'état d'ions et bases les solutions aqueuses qui contiennent des ions oxydriques (OH)"</i></p> <p><i>La neutralisation</i> : c'est la réaction : solution acide + solution basique → solution saline + eau.</p> <p>A chaque acide est associée une constante de dissociation.</p>	<p><i>existait entre ces ions libres et leurs combinaisons présentes dans la solution ; ces combinaisons se dissocient à leur tour partiellement en ions et il se crée un nouvel équilibre entre ces ions et leurs combinaisons qui sont restées non dissociées. Les mêmes phénomènes se reproduisent successivement au fur et à mesure que l'on achève la réaction..."</i></p> <p>- La dissociation successive des acides "bibasiques". Elle se fait en deux étapes symbolisées par $H_2A = HA^- + H^+$ et $HA^- = A^- + H^+$ (la constante de dissociation de HA^- est beaucoup plus faible que celle de H_2A).</p> <p>- Les indicateurs colorés sont des espèces acides ou basiques présentant des couleurs différentes suivant l'acidité de la solution.</p> <p>Sørensen caractérise l'acidité d'une solution (sa teneur en ions hydrogène) par le pH : $P_H = -\log_{10} C_{H^+}$</p>
<p>Début du XX^e siècle : Bronsted, Lowry</p>	<p>La définition du concept de base dans la théorie d'Arrhenius pose problème (pas assez générale). Extension du champ empirique aux réactions en milieu non aqueux</p>	<p>Après la mise en évidence de l'existence dans l'atome d'électrons (Thomson, 1904) et de protons, (Rutherford, 1912), les chimistes vont retenir que, dans l'atome, il y a des électrons internes, les plus fermement liés au noyau, et des électrons externes, caractéristiques de l'atome (les électrons de valence), répartis en "couches"</p> <p>Suite aux travaux de Lewis (1916) et de Langmuir (1919), la liaison chimique est modélisée de la façon suivante :</p> <p>- La tendance d'un atome est d'atteindre 8 électrons sur la couche externe (règle de l'octet); -Deux couches périphériques peuvent s'interpénétrer, ce qui permet à chaque atome de « saturer » sa couche par partage d'électrons ; - Une liaison chimique résulte de la mise en commun de deux électrons.</p>	<p>En 1923, Bronsted et Lowry proposent une définition des acides et des bases reposant sur la symétrie du transfert de protons : <i>"Les acides et les bases sont des substances (ou des ions) qui sont capables respectivement de céder ou de capter des ions hydrogènes"</i></p> <p>$A \rightleftharpoons B + H^+$</p> <p>Les réactions entre un acide et une base sont schématisées par l'équation : acide₁ + base₂ ↔ acide₂ + base₁. Apparaît ainsi la notion de couples acide-base conjugués.</p>	<p>Lowry explique le fait que le chlorure d'hydrogène devient un acide quand il est mélangé avec l'eau de la façon suivante : <i>"Cela peut s'expliquer par l'extrême réticence d'un noyau d'hydrogène à avoir une existence isolée...L'effet du mélange du chlorure d'hydrogène avec l'eau est probablement de fournir un accepteur au noyau d'hydrogène de telle façon que l'ionisation de l'acide conduise au transfert d'un proton d'un octet à un autre"</i>.</p> <p>L'eau peut intervenir explicitement dans cet échange comme donneur ou comme accepteur de proton (c'est un ampholyte):</p> <p>$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$</p>

		<p>-Les électrons du cortège électronique sont appariés en doublets, qu'ils soient partagés (doublets de liaison) ou non.</p>		<p>Pour Brønsted, le concept de neutralité (et par conséquent la notion de neutralisation) n'existe plus, ou "<i>seulement par une définition arbitraire</i>". En effet, lors de l'action de n'importe quel acide par n'importe quelle base, l'équation de la réaction s'écrit :</p> $AH + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ <p>et la solution obtenue n'est pas nécessairement neutre.</p>
<p>Lewis</p>	<p>En 1923, Lewis cherche à donner une définition des acides et des bases ne faisant pas intervenir leur environnement chimique : "<i>Nous sommes enclins à penser qu'une substance présente des propriétés acides ou basiques sans avoir à l'esprit un solvant particulier</i>"</p>	<p>Idem</p>	<p>Lewis développe une suggestion antérieure (1920) de Langmuir et propose, dans la définition suivante: "<i>une base est un composé susceptible de fournir une paire d'électrons pour former une liaison, un acide est un composé qui accepte une telle paire</i>". Il y a alors formation d'un composé d'addition (adduit.), cela indépendamment du milieu réactionnel $A + :B \rightarrow A :B$. Par exemple : H^+ (acide) + : NH_3 (base) $\rightarrow NH_4^+$ (composé d'addition)</p>	<p>Lewis reprend en 1938 sa définition en l'appuyant sur les quatre critères expérimentaux, dits "critères phénoménologiques", suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Un acide réagit sur une base suivant une réaction de neutralisation généralement rapide. - Un acide ou une base peut déplacer un acide ou une base plus faible dans un composé. Cela le conduit à ajouter à la réaction de définition : $A + :B \rightarrow A :B$ (le composé d'addition AB pouvant éventuellement, s'il est peu stable, subir un arrangement ou une décomposition), des réactions du type : $A : B + : B' \rightleftharpoons A : B' + : B$, <p>qui sont interprétées comme un déplacement de la base B par une base plus forte B'.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Un acide peut être dosé par une base ou inversement, en utilisant des indicateurs généralement colorés. - Les acides et les bases peuvent jouer un rôle important comme catalyseurs.

CHAPITRE 4

LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR

Dans l'enseignement de la chimie en Tunisie, la progression adoptée pour l'enseignement des concepts d'acide et de base respecte la progression historique. Au lycée, en deuxième année, les élèves doivent être capables de caractériser les acides et les bases par leurs propriétés perceptives (action sur les indicateurs, les métaux, le calcaire, ...) puis c'est le modèle d'Arrhenius qui est enseigné. En troisième année les acides carboxyliques sont introduits dans le cadre de la chimie organique et en quatrième année les équilibres et les réactions acido-basiques sont interprétés à l'aide du modèle de Brønsted {dans le cadre des programmes 2006, ce modèle est introduit en 3^{ème} année}. Dans l'enseignement supérieur c'est ce modèle qui est utilisé et vient éventuellement s'y ajouter le modèle de Lewis. Nous nous proposons dans cette partie d'analyser non seulement le texte du savoir à enseigner à travers les instructions officielles, et leur traduction dans les ouvrages d'enseignement pour l'enseignement secondaire, et le contenu des cours pour l'enseignement supérieur, mais également les activités qui sont proposées aux élèves et étudiants à l'aide d'exercices, de travaux dirigés et de travaux pratiques.

1. LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR DANS LE CADRE DU LYCEE

L'analyse concernant le lycée qui est présentée dans ce paragraphe concerne les programmes et les manuels en cours lors des études réalisées auprès des élèves concernés par notre travail. De nouvelles Instructions officielles sont apparues en 2006. Dans le texte seront parfois précisées (entre { }) certaines modifications liées à la publication des nouveaux programmes.

1.1. Les instructions officielles et le savoir à enseigner

En deuxième année

L'horaire légal accordé à l'enseignement de ces concepts en deuxième année est de 8,5 heures, ce qui représente environ le 1/3 de l'horaire total du programme de chimie :

- Les notions de solution (ionisation des substances et solvation des ions), concentration des ions et d'électrolytes forts ou faibles (différenciés par la propriété des solutions à conduire plus ou moins le courant) ayant été enseignées, les acides et les bases sont définis en utilisant le modèle d'Arrhenius : "*Un acide est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ions hydrogène H^+* " {ions hydronium H_3O^+ en 2006}, "*Une base est un composé qui s'ionise (se dissocie) dans l'eau avec formation d'ions OH^-* ". Les exemples de substances

acides donnés sont **HCl** (exemple type) puis HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , et CH_3COOH , ceux de base : **NaOH** (exemple type) puis KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 et CH_3NH_2 . Pour les acides et les bases courantes, les équations d'ionisation s'écrivent, par exemple : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ { $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ en 2006} et $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$. Pour les autres bases telles que NH_3 , les ions OH^- qui existent en solution sont formés par ionisation : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$.

- Les élèves doivent être capables de reconnaître une solution acide ou une solution basique par ses propriétés. Pour les solutions acides: virage au jaune du B.B.T., dégagement de CO_2 par action sur le carbonate de calcium, formation de sels par action sur les hydroxydes; pour les solutions basiques: virage au bleu du B.B.T, précipitation d'hydroxyde de fer III par action avec les ions Fe^{3+} , formation de sels par action avec les acides.

- L'eau est présentée comme un ampholyte par suite de la réaction de dissociation (équilibre dynamique) : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ { $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ en 2006}. Le caractère acide ou basique d'une solution est défini par rapport à la valeur de la concentration en ions H^+ { H_3O^+ en 2006} : à 25°C , acide si $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, basique si $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et neutre si $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans l'eau pure, le produit $[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C { $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$ en 2006}

- La force des acides et des bases est liée à la force des électrolytes : électrolytes forts ou faibles en fonction de leur propriété à conduire le courant.

- Le pH est défini comme un nombre relié à la concentration en ions H^+ qui permet de repérer l'acidité ou la basicité d'une solution : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ { $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ en 2006}. Si le $\text{pH} = 7$, la solution est neutre, s'il est < 7 elle est acide et elle est basique si $\text{pH} > 7$. Les élèves doivent être capables de déterminer le pH d'une solution à l'aide du papier pH ou d'un pH-mètre et de distinguer un acide fort et un acide faible (base forte et base faible) d'après les valeurs de pH de solutions de concentrations égales.

- Enfin, est abordée, à partir d'une étude expérimentale, la réaction d'un acide fort avec une base forte. Les élèves doivent savoir utiliser un indicateur coloré pour réaliser un dosage volumétrique, définir l'expression "point équivalent", écrire l'équation de la réaction du dosage, calculer la concentration molaire d'après les résultats du dosage.

Il convient de constater que si les anciens programmes conservaient le formalisme relatif au modèle d'Arrhenius, les instructions de 2006 introduisent un modèle mixte mélangeant la dissociation ionique et le modèle de Brønsted faisant jouer à l'eau le rôle d'acide ou de base.

En quatrième année

Les équilibres chimiques, leurs conditions d'évolution et la "loi d'action de masse", appliquée à l'équilibre de dissociation de l'eau, ayant été introduits, un peu moins du tiers du programme de quatrième scientifique (classe de terminale) est ensuite accordé aux équilibres et aux réactions acide-base (cf. le programme et le référentiel des capacités en annexe 1):

- {Cette partie concerne la 3^{ème} année dans le cadre des programmes 2006} Les acides et les bases sont définis en utilisant le modèle de Brønsted : *"Un acide est une entité chimique (neutre ou chargée) capable de donner un proton"* {remplacé par *"un ion H⁺ au cours d'une réaction chimique"* en 2006}, *"une base est une entité chimique (neutre ou chargée) capable de capter un proton"*. Les couples acide-base sont introduits et une réaction acide-base est définie comme "une réaction de transfert de protons {d'ions H⁺} sans transfert d'électrons". Les élèves doivent connaître les définitions, le caractère amphotère de l'eau ; écrire les formules des couples acide/base conjugués et les équations de réactions qui leur sont associées ; dégager les couples mis en jeu dans une réaction acide-base.

- L'élève doit ensuite être capable d'appliquer la loi "d'action de masse" aux réactions acide-base $A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$ et prévoir le sens d'évolution du système. Le sens d'évolution peut être prévu par comparaison du rapport des produits des concentrations Π à la valeur de la constante K à l'équilibre.

- Une constante d'acidité K_A caractérise l'action d'un couple AH/A^- avec le couple de référence H_3O^+/H_2O . La force d'un acide (ou d'une base) est définie par rapport à la valeur de K_A (K_B) : plus K_A (K_B) est grand(e), plus l'acide (la base) est fort(e). K_A et K_B sont liées par la relation $K_A \cdot K_B = K_e$ (ou $pK_A + pK_B = pK_e$). Les élèves doivent connaître les définitions, savoir écrire les équations de réactions avec l'eau et comparer les forces respectives des couples acide/base en les classant par rapport au couple de référence.

- Les expressions donnant le pH de solutions d'acides ou de bases, fort(e)s ou faibles en fonction de la constante d'acidité et de la concentration initiale de la solution sont ensuite établies. Les élèves doivent connaître ces relations et savoir les établir en appliquant les principes de conservation de la matière et d'électroneutralité ainsi que les approximations usuelles (négliger l'ionisation propre de l'eau, négliger la dissociation d'un acide ou d'une base faible). Ils doivent savoir les utiliser pour comparer les forces respectives d'acides ou de bases et déterminer : la force d'un acide ou d'une base à partir de la valeur du pH et de la concentration initiale ou de la variation de pH accompagnant la dilution de la solution ; les concentrations initiales de solutions aqueuses acides ou basiques par recours à l'expression du

pH ; l'influence de la dilution sur le pH d'une solution d'acide (de base) faible et sur le coefficient d'ionisation de l'entité dissoute

- Un indicateur coloré est défini comme un couple acide-base conjugué et les notions de zone de virage et de teinte sensible qui le caractérisent sont reliées à son pK_A . Les élèves doivent savoir déterminer expérimentalement la zone de virage d'un indicateur et déterminer approximativement le pH d'une solution aqueuse en utilisant des indicateurs colorés.

- Enfin, l'élève doit être capable de réaliser des expériences de dosage (acide fort/base forte, acide faible/base forte, base faible/acide fort) en suivant la variation du pH au cours du dosage. Ces courbes sont exploitées pour reconnaître la force de l'acide (de la base) ; déterminer le point d'équivalence, le caractère (acide, basique ou neutre) de la solution en ce point et calculer la concentration initiale de la solution d'acide (de base) dosée ; justifier le choix de l'indicateur le plus approprié pour un dosage ; introduire l'existence de solutions tampon (dont le pH est voisin du pK_A)

1.2. Analyse du contenu des ouvrages d'enseignement⁸

De nouveaux ouvrages, conformes aux nouveaux programmes de 2006, ont été publiés pour la rentrée scolaire 2007. Nous y ferons référence (entre { }) pour signaler les modifications importantes apportées par rapport aux anciens ouvrages.

Il n'y a pas le choix en Tunisie entre plusieurs ouvrages d'enseignement. En conformité avec les programmes, est rédigé, pour chaque niveau d'enseignement, un ouvrage par des Inspecteurs Pédagogiques de la discipline et des enseignants de l'Université. Cet ouvrage d'enseignement constitue une ressource pédagogique importante pour les élèves et les enseignants ont généralement tendance à s'y référer pour construire leur enseignement. L'examen des explications fournies par les ouvrages des deux années nous paraît donc être un moyen pertinent d'examiner l'approche de l'enseignement d'un sujet et de sa perception par les élèves. De plus, nous chercherons à savoir si la présentation qui est faite dans les manuels du modèle d'Arrhenius (2^{ème} année) puis du modèle de Brønsted (4^{ème} année) {3^{ème} année actuellement} permet aux élèves de ne pas confondre (ou de mélanger) ces deux modèles ?

La première remarque préalable que nous devons faire est que, ni dans les instructions ni dans les ouvrages n'est abordée de façon générale la notion de modèle et de modélisation en

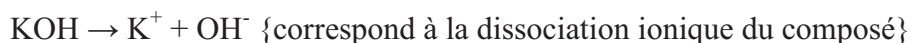
⁸ Ce paragraphe a fait l'objet d'une communication : Ouertatani, L., Dumon, A. (2007). Analyse comparative du contenu des ouvrages d'enseignement de deuxième année et de terminale scientifique de l'enseignement secondaire tunisien : Cas des concepts d'acide et de base. Meeting International « Analyse critique des manuels scolaires de sciences » IOSTE (International Organisation for Science and Technology Education), Hammamet (Tunisie), 7-10 février 2007

chimie. Les modèles relatifs aux acides et aux bases seront donc successivement présentés sans justification de leur choix et sans qu'une relation soit établie entre les inconvénients et les avantages des différents modèles {cette remarque ne concerne plus l'introduction du modèle de Brønsted dans l'ouvrage actuel de 3^{ème} année}. La deuxième remarque est que le contenu des ouvrages étant très proche des instructions officielles, nous nous contenterons de préciser certains points et d'insister sur ceux qui nous paraissent susceptibles de poser problèmes.

L'ouvrage de deuxième année

Comment présente-t-il les concepts d'acide et de base ?

Dans l'ouvrage de deuxième année on peut qualifier la démarche adoptée d'inductiviste (Johsua & Dupin, 1993 ; Robardet & Guillaud, 1997). Elle repose sur des expériences choisies, conçues pour faciliter l'observation. Ces expériences doivent permettre d'induire chez les élèves l'idée que la dissociation du chlorure d'hydrogène (de la soude) dans l'eau est "totale", que les composés sont des électrolytes forts et que les ions caractéristiques des solutions acides et basiques obtenues sont respectivement les ions H^+ et OH^- {dans le nouvel ouvrage de 2^{ème} année la notation H^+ est systématiquement remplacée par H_3O^+ }. Chaque solution est ensuite caractérisée par ses propriétés perceptibles (saveur, action sur le BBT, action sur $CaCO_3$ conduisant à la formation de CO_2 pour les acides, sur les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} pour les bases). L'action de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur une solution de soude (ou l'inverse) est alors schématisée par l'équation de réaction $H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$ ou sa représentation simplifiée $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ { $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$ }. Les définitions des acides et des bases s'imposent alors comme étant la seule réponse logique permettant de généraliser les propriétés des solutions : elles sont dues aux ions H^+ ou OH^- résultant de l'ionisation de l'acide ou de la base en solution. Elles sont accompagnées de quelques exemples d'acides (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , et CH_3COOH) ou de bases (KOH , $Ca(OH)_2$, NH_3 et CH_3NH_2). Apparaît à ce niveau une dissymétrie dans la présentation des équations des réactions de dissociation. Pour les acides, quelle que soit leur force, l'équation de dissociation générale est $AH \rightarrow A^- + H^+$ (l'eau n'a qu'un rôle de support) {ce n'est plus le cas dans le nouvel ouvrage. Par exemple, $H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2 H_3O^+ + SO_4^{2-}$; $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ } alors que pour les bases, les équations sont différentes pour les hydroxydes métalliques (les seuls à être des bases d'Arrhenius) et les autres, comme l'ammoniac. Dans un cas, l'eau n'ayant qu'un rôle de support n'apparaît pas dans l'équation, dans le cas de l'ammoniac elle intervient comme réactif :



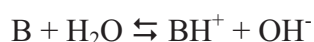


Cette dissymétrie n'est-elle pas susceptible de conduire à des difficultés de compréhension du concept de base chez les élèves ? Il convient en outre de noter une remarque susceptible de renforcer chez les élèves la conception suivant laquelle la présence d'un groupement OH dans une formule implique que c'est une base (Zoller, 1990 ; Hawkes, 1992 ; Nakhleh & Krajcik, 1994) : "*En chimie minérale, à part l'ammoniac, les bases renferment dans leurs formules le groupement OH et donnent par dissociation l'ion OH*" {dans le nouvel ouvrage il est précisé qu'il existe aussi des bases dont la formule brute ne contient pas le groupement OH}.

L'ionisation propre de l'eau est ensuite présentée (sur la base de la monstration expérimentale de la faible conductivité de l'eau). Elle est schématisée par l'équation $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ et il est précisé qu'à 25 °C, "à l'équilibre dynamique on a $[\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ ". Les solutions acides, basiques et neutres sont alors caractérisées par la valeur de leur concentration en ions hydrogène : acide si $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, basique si $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et neutre si $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Deux remarques concernant ce chapitre. La première est que le caractère amphotère de l'eau, à la fois acide et base, est introduit à ce niveau. Dans le cadre du modèle d'Arrhenius, ce caractère amphotère n'a jamais été précisé. En effet ce modèle donne à l'eau uniquement un rôle de support, c'est seulement par sa présence dans l'eau qu'apparaît le caractère acide ou basique d'une substance. La seconde est que ce chapitre est l'occasion d'introduire la notion d'équilibre dynamique. Est-il réellement nécessaire d'introduire cette complication à ce niveau alors que plusieurs études ont montrés la difficulté de compréhension des équilibres par les élèves, et ce d'autant que c'est seulement en quatrième année que le programme prévoit l'étude des équilibres chimiques ?

Comment est présentée la force d'un acide ou d'une base ?

{Dans le nouveau manuel elle est précédée de l'introduction de la notion de pH}. C'est la comparaison de la conductivité du courant dans deux solutions de même concentration en matière apportée d'acide chlorhydrique et d'acide éthanóïque qui conduit à affirmer que : la première est un électrolyte fort, l'acide est fort, sa dissociation est pratiquement totale {symbolisée par $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, nouveau manuel} et la seconde est un électrolyte faible, l'acide est faible, sa dissociation est partielle {symbolisée par $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, nouveau manuel} (coexistent en solution les espèces H^+ , OH^- , CH_3COO^- et CH_3COOH). La même procédure est adoptée pour différencier une base forte (NaOH) d'une base faible (NH_3). L'ionisation d'un acide faible et d'une base faible est ensuite représentée par les équations d'équilibre :



En fait, si pour l'acide, l'équation correspond bien au modèle d'Arrhenius, pour la base c'est son rôle d'accepteur de proton (modèle de Brønsted) que traduit l'équation. Prenons l'exemple de la méthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (base de Brønsted et non d'Arrhenius) qui fait l'objet d'un exercice {inclus comme exemple dans le nouveau manuel}. Pour écrire l'équation de son ionisation dans l'eau que doit faire l'élève pour répondre à la question ? Pour faire apparaître l'ion OH^- , il va procéder par analogie avec l'équation générale en considérant que dans la formule de la base il faut "ajouter" un H^+ (la base capte donc un proton) et écrire :



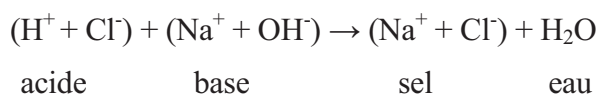
Comment est présenté le pH ?

La notion de pH est introduite conformément à la définition donnée par Sørensen dans le cadre du modèle d'Arrhenius : *"Le pH est un nombre positif lié à la molarité des ions $[\text{H}^+]$ d'une solution aqueuse. Il permet de caractériser l'acidité ou la basicité d'une solution; Il est défini par la relation $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ".* Le pH peut être mesuré en utilisant un pH-mètre ou déterminé (avec moins de précision) à l'aide d'un papier pH. La variation du pH avec l'acidité (ou la basicité) fait l'objet d'une étude expérimentale : ajout d'acide (la $[\text{H}^+]$ augmente, le pH diminue, l'acidité augmente), ajout d'eau (la $[\text{H}^+]$ diminue, le pH augmente, l'acidité diminue). Des expériences identiques sont réalisées pour la basicité. Des mesures de pH de solutions neutres, acides et basiques conduisent à caractériser le caractère acide, basique ou neutre par la position de la valeur du pH par rapport à 7. Une échelle de variation de l'acidité et de la basicité en fonction du pH est présentée. La relation entre la force des acides et des bases et la valeur du pH des solutions aqueuses est ensuite introduite. Par exemple, pour les acides, sous la forme : *"Si on a plusieurs solutions d'acides de concentrations égales, l'acide le plus fort est celui dont le pH de la solution aqueuse est le plus petit. Un monoacide fort est tel que $[\text{H}^+] = c$; un monoacide faible est tel que $[\text{H}^+] < c$ ".* {Figure dans le chapitre consacré aux forces respectives des acides et des bases du nouveau manuel}. Cette définition, le plus souvent retenue de façon partielle par les élèves, n'est-elle pas susceptible de conduire à certaines conceptions alternatives ? En effet, plusieurs études ont montré que les élèves et les étudiants relient de façon incorrecte le pH à la concentration (Camacho & Good, 1989 ; Banerjee, 1991 ; Ross & Munby, 1991 ; Botton, 1995 ; Oversby & Spear, 1997 ; Rabier, 2000 ; Demerouti et al., 2004). Ils ont par exemple du mal à concevoir qu'une solution diluée d'acide fort peut avoir un pH supérieur à celui d'une solution concentrée d'acide faible, ils

appliquent la relation $\text{pH} = -\log c$ en dehors de son domaine de validité en identifiant systématiquement $[\text{H}^+]$ à c . Un tableau présentant le pH de quelques substances de la vie courante {un pour les substances à usage alimentaire et un pour les produits d'entretien dans le nouveau manuel} termine le chapitre {il est précédé d'une activité de mesure de pH de produits de la vie courante et de solutions de produits du laboratoire dans le nouveau manuel}.

Comment est présentée l'équivalence d'un dosage ?

La réaction entre l'acide chlorhydrique et une solution de soude, accompagnée de la mise en évidence de la formation de chlorure de sodium, sert de support expérimental à l'introduction de la réaction entre un acide fort et une base forte. Elle est symbolisée, conformément à la modélisation d'Arrhenius, sous la forme de deux équations de réactions :



ou sa forme simplifiée $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ {réaction totale car inverse de la réaction d'ionisation de l'eau}.

L'étude de la variation du pH lorsqu'on verse progressivement une solution d'hydroxyde de sodium dans une solution d'acide conduit à la constatation que:

- le pH de la solution d'acide augmente légèrement mais reste <7 ,
- pour un certain volume de base versé le pH augmente brusquement et le BBT change de couleur,
- puis le pH devient >7 , la solution est basique et le pH augmente légèrement.

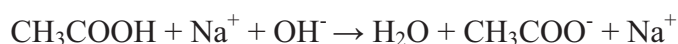
De la constatation que pour un certain volume versé le pH est égal à 7, donc que la solution est neutre, on en conclut que l'on a introduit autant d'ions OH^- qu'il y avait d'ions H^+ dans la solution initiale : on a atteint le point d'équivalence. Il y a équivalence lorsque $n_{\text{H}^+}(\text{A}) = n_{\text{OH}^-}(\text{B})$ soit lorsque $C_{\text{A}} V_{\text{A}} = C_{\text{B}} V_{\text{B,E}}$. Le terme de neutralisation n'est pas utilisé et il est spécifié en remarque que les relations précédentes ne sont valables que pour un monoacide ou une monobase. Le changement de coloration du BBT peut être utilisé pour détecter l'équivalence. Le chapitre se termine par la définition d'un sel {supprimé dans le nouveau manuel} par analogie avec le chlorure de sodium : "*Un sel est un composé qui peut s'ioniser dans l'eau en donnant des cations autres que H^+ et des anions autres que OH^-* ". L'élève ne peut donc qu'en déduire qu'un sel ne peut avoir ni caractère acide, ni caractère basique alors que parmi les exemples donnés figurent NH_4Cl , K_2CO_3 et CH_3COONa dont la dissolution dans l'eau conduit à des solutions dont le pH est différent de 7. C'est ce qui ressort des études de Cros et

al. (1988) et Hawkes (1992) : un ion négatif autre que OH⁻ a du mal à être considéré comme une base. Une activité expérimentale de dosage d'un acide fort (solution d'HCl) par une base forte (solution de NaOH) en utilisant le BBT est proposée en fin de chapitre.

L'ouvrage de troisième année ne sera pas analysé en détail {voir plus loin pour l'analyse de la partie commune au nouveau manuel et à l'ancien manuel de 4^{ème} année}, seront uniquement signalés quelques points intéressants.

- L'étude des acides carboxyliques aliphatiques saturés est l'occasion d'enrichir la liste des acides présentés aux élèves : de l'acide méthanoïque (ou oxalique) à l'acide hexadécanoïque (ou palmitique).

- C'est également l'occasion d'introduire la réaction entre un acide faible R-COOH et une solution d'hydroxyde de sodium qui sera étudiée en quatrième année. Dans le cas de l'acide éthanoïque par exemple, elle est écrite sous forme complète :



L'ouvrage de quatrième année

Comment présente-t-il les concepts d'acide et de base ? {Cette partie concerne maintenant l'ouvrage de 3^{ème} année}

La partie consacrée aux acides et aux bases débute par un bref rappel des définitions données en deuxième année accompagné d'exemples (dont celui de l'ammoniac : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). Le nom d'Arrhenius n'est pas mentionné, ni le fait que ces définitions correspondent à un modèle qui a ses limites, ce qui justifie un changement de modèle {Cette remarque n'est plus valable pour le nouveau manuel}. La transition est simplement assurée par la remarque : *"Les acides et les bases ainsi définis (corps chimiques) peuvent réagir à l'état dissous, mais aussi à l'état gazeux ou à l'état solide"*. Des expériences de ce type vont ensuite être interprétées en termes de transfert de protons {d'ions hydrogène H⁺ dans le nouveau manuel, conforme au vocabulaire utilisé par Brønsted} et la définition des acides et des bases selon Brønsted est introduite :

- un acide est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant céder un proton {un ion hydrogène au cours d'une réaction chimique}

- une base est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant capter un proton {un ion hydrogène au cours d'une réaction chimique}.

Des exemples d'acides et de bases {de Brønsted}, entités neutres ou chargées accompagnés des équations des ½ réactions correspondantes {qui ne correspondent pas à de véritables réactions chimiques} terminent cette présentation.

Une remarque précise les conventions qui seront adoptées dans le reste de l'ouvrage {ce n'est pas le cas dans le nouvel ouvrage de 3^{ème} année}: *"Les symboles H^+ et H_3O^+ représentent, pour les solutions aqueuses, les mêmes entités chimiques : l'ion hydrogène hydraté. Dans la suite du manuel on peut donc représenter les ions hydrogène par H^+ chaque fois que le symbole H_3O^+ n'est pas indispensable"* ; et pour différencier l'ion hydrogène (hydraté) du proton, ce dernier est représenté par le symbole H^+ . On peut se demander dans quelle mesure les élèves seront capables de saisir de telles subtilités typographiques et comment les enseignants les traduiront au tableau. De plus, utiliser indifféremment les symboles H^+ et H_3O^+ peut vraisemblablement conduire les élèves à ne pas différencier les modèles d'Arrhenius et de Brønsted. Comme le font remarquer De Vos et Pilot (2001, p. 496) : *"... (On utilise la notation) H_3O^+ , pas parce que c'est une meilleure description que H^+ de l'entité effectivement présente en solution mais parce que c'est imposé par la théorie: l'eau est aussi bien un donneur qu'un accepteur de proton"*.

Sont ensuite introduites les "1/2 équations" formelles représentant les couples acide/base conjugués et la réaction acide-base {cette partie fait l'objet d'un chapitre spécifique dans le nouvel ouvrage de 3^{ème} année} est considérée comme la somme de ces deux 1/2 équations. A cette occasion on retrouve les équations "d'ionisation" de l'acide éthanóique et de l'ammoniac dans l'eau :



Cette dernière équation est identique à celle justifiant le caractère basique de NH_3 dans la théorie d'Arrhenius. Comme aucun commentaire n'est fait sur le fait qu'un symbolisme identique peut représenter deux interprétations différentes avec deux modèles différents (simple ionisation avec Arrhenius, réaction entre l'eau acide et la base ammoniac avec Brønsted), rien ne peut emmener les élèves à comprendre en quoi ces deux modèles diffèrent {remarquons que dans le nouvel ouvrage de 3^{ème} l'expression "ionisation/dissociation" est plus souvent utilisée que "réaction avec l'eau"}. De même le caractère amphotère de l'eau est ensuite présenté mais il n'est pas mentionné son changement de statut lorsque le modèle change : de solvant à entité acide ou basique. Enfin, la constante d'autoprotolyse de l'eau est écrite comme elle l'était du temps d'Arrhenius ($K_e = [H^+][OH^-]$) {introduite sous la forme $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$ dans le chapitre traitant de l'application de la loi d'action de masse dans le nouvel ouvrage de 4^{ème} année}.

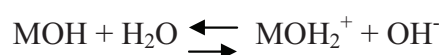
Comment est présentée la force d'un acide ou d'une base ?

La force relative des acides est introduite en considérant la réaction entre deux couples conjugués : Acide 1 + Base 2 \rightleftharpoons Acide 2 + Base 1, ce qui est conforme au modèle de Brønsted. Si la constante K de cet équilibre est supérieur à 1, l'acide 1 est plus fort que l'acide 2, si elle est inférieure à 1, c'est le contraire (c'est l'inverse pour les bases) {dans le nouvel ouvrage, ces considérations sont précédées d'activités expérimentales de mesure de pH de différentes solutions aqueuses accompagnées de l'utilisation d'un tableau d'avancement et du calcul du taux d'avancement de la réaction entre l'entité acide ou base et l'eau}. Après avoir choisi le couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ est introduite la constante d'acidité K_A et le $\text{p}K_A (= -\log K_A)$ d'un acide. La force relative des acides peut alors être déduite de la comparaison des valeurs des K_A ou des $\text{p}K_A$, valeurs reportées dans un tableau. Mais alors qu'il est dit que "plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible", pourquoi introduire ensuite une grandeur survivante du modèle d'Arrhenius, la constante de basicité K_B ? Comme l'écrit Brønsted : "L'ion hydroxyde n'a en principe aucune place spécifique comme porteur des propriétés basiques". Un tableau final de classification des acides et des bases par forces croissantes termine le chapitre. Une remarque s'impose concernant ce tableau {elle est valable pour le nouvel ouvrage}. En utilisant la constante $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{base}_i]/[\text{acide}_i]$, pour les couples de l'eau, la concentration molaire de l'eau pure dans le milieu est prise en compte comme concentration de l'acide ou de la base dans le milieu. Cela conduit à des valeurs de $\text{p}K_A$ erronées : $\text{p}K_A = -1,74$ pour le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{p}K_A = 15,74$ pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

Comment sont présentés le pH et les calculs de pH ?

On trouve des formulations plus proches du modèle d'Arrhenius que de celui de Brønsted : la formule de définition du pH donnée par Sørensen dans le cadre du modèle d'Arrhenius est conservée $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ { $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ dans le nouvel ouvrage} ; la constante d'autoprotolyse de l'eau est écrite comme elle l'était du temps d'Arrhenius ($K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$) et lors de la présentation de l'échelle de pH, on retrouve une formulation correspondant à ce modèle : "Une solution acide est une solution qui contient plus d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde OH^- " {ces remarques ne sont pas valables pour le nouvel ouvrage}. Une échelle de pH représente, par rapport à $\frac{1}{2} \text{p}K_e$, la variation de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Sont ensuite établies, en utilisant les règles (principes d'électroneutralité et de conservation, loi d'action de masse) et approximations habituelles {dans le nouvel ouvrage ces formules découlent de l'utilisation d'un tableau d'avancement}, les formules reliant le pH à la

concentration des acides et des bases en solutions aqueuses, mais ici encore on retrouve des phrases plus proches du modèle d'Arrhenius que de celui de Brønsted : "*Chaque molécule de HNO₃ qui s'ionise donne un ion H⁺ en même temps qu'un ion NO₃⁻*". On notera que les limites d'utilisation des formules ainsi établies sont précisées. Dans le cas de l'établissement de la formule pour une monobase forte, on retrouve une résurgence du modèle d'Arrhenius : "*Les monobases électriquement neutres sont des hydroxydes alcalins du type MOH*" et, alors qu'il est précisé dans le chapitre précédent qu'il ne peut exister de base plus forte que OH⁻ en solution aqueuse, l'action sur l'eau d'une telle base est symbolisée par l'équation:



Qu'est-ce qui impose, selon Brønsted une telle écriture ? Dans la théorie de Brønsted ce n'est pas NaOH mais l'ion OH⁻ qui est la base ! Pourquoi ne pas utiliser une symbolisation plus conforme à ce modèle ? On notera également, dans l'exemple de calcul donné correspondant à une solution d'hydroxyde de sodium, que l'entité NaOH, considérée comme non dissociée en solution, est qualifiée de "molécule" alors qu'il est précisé par ailleurs que NaCl, NaOH, ... sont des composés ioniques.

Comment est présentée l'équivalence d'un dosage ?

Conformément au modèle de Brønsted il n'est jamais fait mention de la notion de neutralisation dans le chapitre consacré aux réactions entre acides et bases. Les termes neutre et neutralité sont réservés à la neutralité électrique de la solution. Cependant, comme dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte, il est dit tout de suite après que le pH au point équivalent de la solution (électriquement neutre car $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$) est égal à 7, il est difficile d'empêcher que les élèves fassent la confusion neutralisation électrique, neutralisation acido-basique (lorsque $n_{\text{OH}^- \text{versé}} = n_{\text{acide initial}}$, pH = 7). Cette identification par les élèves de l'équivalence à la neutralisation a souvent été signalée (Zoller, 1990 ; Schmidt, 1991 ; Vidyapati & Seethanaramappa, 1995 ; Dermircioğlu et al., 2005), même dans le cas où le terme « neutralisation » ne figure pas dans les programmes officiels (Cokelez & Dumon, 2006). Sont étudiées diverses courbes de suivi pH-métrique de dosages (acide fort/base forte; acide faible/base forte; base faible/acide fort) {pour interpréter l'allure des courbes, avant et après le saut de pH, la notion de réactif limitant est utilisée dans le nouvel ouvrage}. A cette occasion le "*point équivalent*" est défini comme étant "*le point où les quantités d'acide et de base introduites sont équivalentes*", et donc $n_A = n_B$, soit $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$. N'y a-t-il pas là un risque d'emmener les élèves à généraliser ce qui est correct pour des monoacides ou des monobases à l'ensemble des dosages qu'ils auront à effectuer par la suite ? A noter 1) que les

valeurs du pH au point équivalent dans les différents cas sont justifiés en considérant la nature des entités chimiques présentes en solution : ce qui peut diminuer notre crainte de la confusion concernant la neutralité ; 2) que la méthode de détermination graphique du point équivalent n'est pas mentionnée de façon explicite {dans le nouvel ouvrage sont présentées la méthode des tangentes et celle de la dérivée} ; 3) que les conditions de choix d'un indicateur coloré convenable pour effectuer un dosage sont précisées. Enfin, l'étude de l'influence des concentrations initiales sur l'allure des seules courbes de dosage acide fort/base forte débouche sur la conclusion qu'à l'équivalence, le pH est toujours égal à 7.

Un autre risque de généralisation pourrait apparaître concernant l'écriture de l'équation de la réaction du dosage. Lors du dosage d'un acide (ou d'une base forte), cette équation s'écrit $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$. Dans l'interprétation de la variation de pH d'une solution d'un acide faible (ou d'une base faible) en fonction du volume versé apparaissent les considérations suivantes:

- à $V_b = 0$, réaction (1) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$,

- à $V_b > 0$, se produit la réaction (2) $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$, et comme les ions H_3O^+ sont consommés, l'équilibre (1) est déplacé vers la droite et donc le processus global peut être représenté par l'équation $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$. Pourquoi introduire ces deux réactions ? Est-ce que cela apporte quelque chose d'important à des élèves qui ont du mal à conceptualiser les équilibres chimiques en solution (Camacho & Good, 1989 ; Demerouti et al., 2004) et à raisonner, même au niveau universitaire (Ganaras, 1998), en termes de déplacement d'équilibre d'un état à un autre ? Pourquoi ne pas se contenter d'utiliser la réaction entre les deux couples acide/base conjugué de Brønsted ? Avec ce formalisme ne court-on pas le risque d'emmener les élèves à généraliser que la réaction du dosage est, quel que soit l'acide (ou la base) considéré(e), $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$? La généralisation de la relation $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$ s'en trouverait ainsi renforcée. Diverses études menées auprès d'élèves de terminale et d'étudiants de premier cycle universitaire (Meyer & Doucet, 1988 ; Rabier et al., 2001 ; Naija, 2004) ont en effet mis en évidence que cette relation que Naija dénomme « modèle numérique », est utilisée comme un moyen heuristique de raisonnement, même si la question ne nécessite pas son utilisation.

Enfin l'étude de l'allure des courbes de dosages acide faible/base forte et base faible/acide fort est utilisée pour introduire la notion de solution tampon. A cette occasion, il est précisé qu'à la $\frac{1}{2}$ équivalence $\text{pH} = \text{pK}_A$ {cette relation est introduite lors de l'étude de l'allure des courbes de dosages, à partir de la constante d'équilibre, dans le nouveau manuel}. C'est seulement en remarque de fin de paragraphe relatif aux solutions tampon qu'est présentée la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log [\text{Base}_i]/[\text{Acide}_i]$$

Commentaires {valables uniquement pour les anciens ouvrages}

Il apparaît que les concepts d'acide et de base sont directement transmis aux élèves pour qu'ils les appliquent. Par exemple, dans la longue partie consacrée aux calculs de pH, qui semble être une partie essentielle de l'enseignement, il n'y a pas de justification de l'utilisation que l'on peut en faire. On constate également que les ouvrages ont une vue décontextualisée et socialement neutre de la chimie, avec peu de relations avec l'environnement quotidien : on trouve seulement deux documents de lecture consacrés aux pluies acides et au pH du sang. On constate également que les modèles d'Arrhenius et de Brønsted ont parfois tendance à se superposer dans l'ouvrage de quatrième année, souvent par suite d'un manque de rigueur dans l'utilisation du symbolisme ou du langage. On court donc le risque que, les élèves se construisent un « modèle hybride » (Oversby, 2000 ; De Vos & Pilot, 2001) et donc, comme le note Hawkes (1992), que "*Arrhenius confuses students*".

1.3. Analyse des tâches proposées aux élèves à travers les exercices des ouvrages

L'analyse des questions relatives aux tests de connaissances (TdC uniquement pour l'ouvrage de terminale) et de celles contenues dans les exercices (E) nous a amené à définir des tâches génériques qui ont été classées en trois catégories :

- Dans la catégorie des tâches simples et isolées (TSI, uniquement pour la classe de terminale) sont classées les questions relatives à des connaissances (définitions, exemples) que les élèves doivent restituer.
- La catégorie des tâches simples (TS) qui demandent un travail de reconnaissance puis d'application d'une seule technique pour être résolue.
- Par contre les tâches complexes (TC) conduisent les élèves à conjecturer, à adapter, à choisir une propriété parmi plusieurs, à faire un raisonnement en plusieurs étapes. Plusieurs techniques doivent donc être mises en œuvre pour réaliser la tâche.

Pour chaque tâche identifiée seront indiquées les techniques à mettre en œuvre pour résoudre la tâche et seront parfois précisés, en italique, les discours issus des ouvrages justifiant ces techniques (cf. annexe 2). La nature des tâches identifiées à la lecture des exercices proposés dans les différents chapitres des ouvrages des deux années d'enseignement et le nombre d'occurrences des différentes techniques à mettre en œuvre pour la résolution de ces tâches ont été rassemblés dans des tableaux.

Tableau 1 : Types de tâches dans l'ouvrage de 2ème année

Nature des tâches		Ch.1	Ch.2	Ch.3	Ch.4	Ch.5	Ch.6	
Simples	TS1- Identifier la présence d'ions H^+ en solution en utilisant le BBT	E1						
	TS2- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau d'acides forts (HCl, HNO_3)	E1, E12				E14		
	TS3- Calculer les concentrations molaires d'acides pour des solutions obtenues par dissolution (d'une masse ou d'un volume V_g de gaz) ou par dilution dans un certain volume d'eau (V_f), d'un volume V_A d'acide de concentration connue C_A .	E3, E4, E9, E11						
	TS4- Ecrire les équations de dissociation de bases fortes (soude et potasse) dans l'eau.		E1, E2, E7, E9				E15	
	TS5- Calculer la masse d'hydroxyde de sodium à dissoudre dans un volume V d'eau pour obtenir une solution de soude de concentration donnée.		E3, E6					
	TS6- Calculer la concentration molaire d'une solution de base forte obtenue par dissolution d'une masse connue de solide.		E7					
	TS7- Calculer la quantité de matière en ions H^+/OH^- contenue dans un volume V_A/V_B d'acide/de base forte de concentration connue (ou calculée).		E7, E8					E4
	TS8- Calculer le rapport du nombre de molécules d'eau ionisées au nombre de molécules d'eau non ionisées				E3			
	TS9- Lier la force des acides à la différence de conduction du courant par des solutions de même concentration initiale, et donc à leur ionisation.					E1		
	TS10- Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'un acide faible					E2		
	TS11- Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'une base faible					E3		
	TS12- Indiquer la nature des entités chimiques présentes dans une solution d'acide ou de base faible					E2, E3		
	TS13- Reconnaître le caractère acide ou basique d'une solution à partir de la coloration prise par le papier pH.						E2	
	TS14- Classer des solutions dont on a mesuré/calculé le pH par ordre d'acidité croissante.						E3, E16	
	TS15- Relier la valeur du pH à la concentration en ions H^+ (ou H_3O^+) ou en ions OH^- en solution.						E3, E9	
	TS16- Lier la valeur de la conductibilité du courant par des solutions d'acides/de bases de même concentration initiale à la valeur de leur pH.						E4, E5	
	TS17- Expliquer pourquoi le pH varie en fonction de la dilution d'une même quantité initiale d'une même substance/solution acide.						E6, E7, E8	
	TS18- Calculer la concentration en ions hydrogène/ OH^- d'une solution d'acide/de base connaissant la valeur de son pH et, réciproquement, calculer le pH de solutions d'acides ou de bases dont on connaît (dont on a déterminé) la concentration en ions H^+ ou OH^-						E10, E13, E12, E14, E15	
	TS19- Comparer la valeur du pH d'une solution d'acide ou de base à la valeur du pH de l'eau pure.						E12	
	TS20- Déduire de la valeur du pH de deux solutions de monoacides de concentrations identiques que l'un est fort et que l'autre est faible.						E11	
Total tâches simples différentes		3	4	1	4	10	1	

TC19- Calculer la quantité de matière des ions indifférents présents dans le mélange d'un volume V_B d'une solution de soude de concentration C_B et d'un volume V_A d'une solution d'acide fort de concentration C_A à l'équivalence acido-basique.										E9
TC20- Calculer la concentration des ions majoritaires présents dans le mélange d'un volume V_B d'une solution de soude de concentration C_B et d'un volume V_A d'une solution d'acide fort de concentration C_A										E10
TC21- Déterminer la concentration C_A d'une solution d'acide fort de volume V_A à mettre en présence avec un volume V_B de base forte de concentration C_B pour atteindre l'équivalence.										E11
TC22- Indiquer comment varie le pH de la solution contenant des ions OH^- lorsqu'on ajoute dans ce mélange une solution de sulfate de fer II en excès.										E10
TC23- Montrer que si on ajoute de l'eau distillée au volume de la solution d'acide à doser, le volume de soude à verser jusqu'à l'équivalence ne sera pas modifié										E11
Total tâches complexes différentes	3	2	0	0	0	0	9	11		
Total tâches différentes	6	6	1	4	19	12				

Ouvrage de deuxième année

C'est le chapitre relatif à la "Notion de pH" (chap. 5) qui comporte le plus grand nombre de tâches différentes proposées à la résolution par les élèves, avec une quasi-égalité de tâches simples (10) et de tâches complexes (9). Vient ensuite le chapitre (chap.6) concernant l'étude de la "Réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse" (12 tâches différentes, essentiellement complexes), puis les deux chapitres (chap. 1 et 2) traitant des "solutions aqueuses d'acides et de bases" (12 tâches différentes pour les deux chapitres).

Nous nous sommes également intéressés au nombre d'occurrences des différentes techniques à utiliser pour résoudre ces tâches et à leur répétition dans les différents chapitres (tableau 2). L'identification des techniques découle d'une analyse a priori du contenu (cf. annexe 2) illustrée ci-dessous par quelques exemples.

Quelques exemples d'identification des techniques à utiliser pour la résolution des tâches :

Calculs de pH

TC10- Calculer la quantité de matière en ions indifférents présents dans un volume V d'une solution d'acide fort dont on connaît le pH. (E13)

- Ecrire l'équation de dissociation de l'acide fort dans l'eau
- Calculer la quantité de matière en ions H^+ dans le volume V de solution $n_{H^+} = [H^+].V$
- Utiliser la relation de définition du pH : $[H^+] = 10^{-pH}$
- alors, $n_{H^+} = n_{A^-} = 10^{-pH}.V$

TC12- Indiquer le mode opératoire permettant d'obtenir une solution d'acide fort de pH donné en utilisant un volume V_i de solution initiale dont on connaît le pH_i . (E14)

- Exprimer la quantité de matière en ions H^+ dans le volume V_i de solution $n_{H^+} = [H^+].V_i$
- Utiliser la relation de définition du pH : $[H^+] = 10^{-pH}$. Donc $n_{H^+} = 10^{-pH_i}.V_i$
- Exprimer l'égalité des quantités de matière dans le volume V_i de la solution initiale et dans le volume V de la solution finale : $10^{-pH_i}.V_i = 10^{-pH_f}.V$
- En déduire le volume V de la solution finale (donc le volume de la fiole jaugée à utiliser)

Dosages

TC21- Déterminer la concentration C_A d'une solution d'acide fort de volume V_A à mettre en présence avec un volume V_B de base forte de concentration C_B pour atteindre l'équivalence. (E11)

- Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte

- Calculer la quantité de matière en ions OH^- dans la solution de base forte : pour une solution de base forte, en solution, $[\text{OH}^-] = C_B$ donc $n_{\text{OH}^-} = C_B \cdot V_B$

Tableau 2 : Les différentes techniques repérées pour la résolution des tâches de deuxième année

Techniques à utiliser deuxième année		N ch.1	N ch.2	N ch.3	N ch.4	N ch.5	N ch.6	N total
utilisation de connaissances	Les colorations prises par le BBT en fonction de l'acidité du milieu	1	0	0	0	1	1	3
	Un acide fort/une base forte est entièrement dissocié(e) dans l'eau donc $[\text{H}^+]$ ou $[\text{OH}^-] = C$ (acide ou base) = [ions indifférents]	2	2			5	8	17
	Plus une solution contient des ions, plus elle conduit le courant				1	2		3
	Le chlorure d'hydrogène est un électrolyte fort. On dit que c'est un acide fort et son ionisation dans l'eau est pratiquement totale.				1			1
	L'acide éthanoïque est un électrolyte faible ; il est dit acide faible et son ionisation dans l'eau n'est que partielle				1			1
	Une solution d'acide (de base) faible contient en plus de l'eau et des ions H^+ et OH^- les ions A^- (BH^+) et l'acide AH (la base B) non dissocié(e)				2			2
	Plus le pH est faible plus l'acidité du milieu est élevée (et réciproquement)					3		3
	Si on a plusieurs solutions d'acides de concentrations égales, l'acide le plus fort est celui dont le pH est le plus faible					2		2
	Associer à la valeur du pH (= 7), l'équivalence lors de l'ajout d'un acide fort à une base forte						3	3
utilisation de formules	$n_i = m_i/M$ ou V_{gaz}/V_M	3	4			2	2	11
	$n_i = C_i \cdot V_i$ ou $C_i = n/V_i$	10	5			12	13	40
	Lors d'une dilution n_A (ou n_B) initial = n_A (ou n_B) final en solution, donc $C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$	4	1			6	1	12
	Relation de définition du pH : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ou $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$					17	1	18
	Produit ionique de l'eau : $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$			1		8		9
	Après réaction entre un acide fort et une base forte, si $(n_{\text{H}^+})_i > (n_{\text{OH}^-})_i$ il y a un excès d'ions H^+ en solution ; $(n_{\text{H}^+})_{\text{excès}} = C_A V_A - C_B V_B$ (l'inverse si $n_{\text{H}^+} < n_{\text{OH}^-}$)						5	5
	A l'équivalence $n_{\text{acide initial}} = n_{\text{base versée}}$ (ou réciproquement), on peut écrire $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$						7	7
Ecriture d'équations de réactions	Réaction d'ionisation pour un acide fort : $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$	4				6		10
	Réaction d'ionisation pour une base forte : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$		5			5		10
	Réaction d'auto-ionisation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$			1				1
	Réaction d'ionisation pour un acide faible $\text{AH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$				1	1		2
	Réaction d'ionisation pour une base faible : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$				1			1
	Réaction acide fort - base forte : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$						10	10

- En déduire la quantité de matière d'acide fort à ajouter à un volume V_B de base forte de concentration molaire C_B pour atteindre l'équivalence : $n_{OH^-} = n_A$

En déduire la concentration C_A de la solution d'acide fort de volume V_A : $C_A = n_A/V_A$

TC23 - Montrer que si on ajoute de l'eau distillée au volume de la solution d'acide à doser, le volume de soude à verser jusqu'à l'équivalence ne sera pas modifié (E11)

- Calculer la quantité de matière en ions H^+ présents dans le volume V_A prélevé : $n_A = C_A \cdot V_A$

- Dire que cette quantité de matière ne varie pas lorsqu'on ajoute $x \text{ cm}^3$ d'eau.

- Exprimer la quantité de matière de base réagissant à l'équivalence avec cette quantité de matière d'acide : $n_B = C_B \cdot V_{B,E}$.

- En déduire que $V_{B,E}$ est inchangé.

Commentaires

C'est l'utilisation des formules reliant les quantités de matière des entités chimiques en solution (parfois déterminées par la masse ou le volume gazeux dissout) à leurs concentrations qui est largement prépondérante. Ces formules apparaissent dans les deux premiers chapitres relatifs aux solutions aqueuses puis doivent être utilisées pour des calculs de pH ou lors des dosages. Comme elles sont souvent associées à la détermination des quantités de matière ou des concentrations des différents ions présents en solution, elles sont accompagnées de la mobilisation de la connaissance qu'un acide fort (ou une base forte) est totalement dissocié(e) en solution.

Viennent ensuite :

- L'application de la formule de définition du pH pour déterminer la concentration en ions H^+ (ou en ions OH^- en association avec la formule donnant le produit ionique de l'eau) dans une solution ou inversement pour déterminer le pH d'une solution connaissant ces concentrations.

- L'écriture des équations des réactions, de dissociation d'un acide fort ou d'une base forte, du dosage acide fort/base forte.

On constate que ce sont les tâches et les techniques concernant la détermination des quantités de matière ou des concentrations d'entités chimiques en solution qui sont privilégiées. Si l'on se réfère aux objectifs fixés à cette partie du programme, les tâches et techniques identifiées se rapportent uniquement à trois d'entre eux : "écrire l'équation d'ionisation des acides courants" ; "écrire l'équation d'ionisation des bases courantes" et "Déterminer la concentration molaire d'après le résultat d'un dosage (acide fort – base forte)".

Tableau 3 : Types de tâches dans l'ouvrage de terminale

Nature des tâches		Ch.1	Ch.2	Ch.3	Ch.4	Ch.5.1	Ch.5.2	Ch.5.3
Simples	TTS1- Identifier, parmi plusieurs entités chimiques représentées par leur formule (sous forme moléculaire ou ionique), celles qui sont des acides ou des bases selon Brønsted.	E1						
	TTS2- Identifier les couples acide/base conjugués dans une liste d'entités et écrire les équations de ½ réaction qui leur correspondent.	E2, E4						
	TTS3- Ecrire la formule d'un acide connaissant celle de sa base conjuguée et inversement	E4						
	TTS4- Identifier, parmi plusieurs entités chimiques représentées par leurs formules (sous forme moléculaire ou ionique), celles qui sont amphotères.	E2, E6						
	TTS5- Ecrire l'équation de réaction mettant en jeu un couple acide/base et le couple de l'eau.	E4	E3					E1
	TTS6- Identifier les couples mis en jeu dans une réaction acide base.	E3						
	TTS7- Ecrire une équation de réaction mettant en jeu deux couples acide/base.	E5, E6						
	TTS8- Ecrire l'équation de réaction d'un acide (d'une base) avec l'eau et établir l'expression de la constante K_A (K_B).		E3					
	TTS9- Comparer les forces respectives d'acides/de bases connaissant les valeurs des pK_A des couples acide/base.		E1, E2, E4, E5					
	TTS10- Calculer la constante K_B d'un couple acide/base connaissant la valeur de son pK_A		E2					
	TTS11- Calculer la molarité en ions hydroxyde OH^- d'une solution lorsqu'on connaît celle en ions hydrogène.			E3				
	TTS12- Calculer le pH de solutions dont on connaît la concentration en ions H_3O^+ (ou OH^-) et inversement			E4, E1, E2				
	TTS13- Calculer le pH de solutions aqueuses d'acides forts/de bases fortes dont on connaît la concentration molaire initiale et inversement			E5, E10				
	TTS14- Calculer la concentration initiale d'une solution d'acide/de base faible dont on connaît le pK_A et la valeur du pH de la solution.			E12, E13, E14				
	TTS15- Déterminer le pH d'une solution de base forte préparée en dissolvant une masse m de base dans un certain volume d'eau.			E8, E9				
	TTS16- Connaissant les colorations prises par un indicateur au-delà de certaines valeurs de pH, préciser la zone de virage de cet indicateur et indiquer sa teinte sensible.				E1, E2			
	TTS17- Connaissant la molarité en ions H_3O^+ ou en ions OH^- d'une solution, en déduire la coloration prise par un indicateur dont on connaît la zone de virage.				E1, E2			
	TTS18- Connaissant la coloration prise par une solution en présence de divers indicateurs, proposer un encadrement de la valeur du pH (ou de la molarité en ions H_3O^+ ou en ions OH^-) de cette solution. On donne les zones de virage des indicateurs utilisés et les couleurs de leurs formes acides et basiques conjuguées.				E4, E5			

TC11- On prélève à la pipette un volume connu avec précision d'une solution d'acide fort ou de base forte dont on a déterminé au préalable la concentration initiale (la solution peut être obtenue par dissolution d'un solide ou par dilution). Calculer le volume de base ou d'acide de titre connu nécessaire pour atteindre l'équivalence							E2, E3		
TC12- Les résultats expérimentaux obtenus lors du dosage d'un acide fort par une base forte sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ et en déduire le volume de base ajouté pour atteindre le point d'équivalence.							E4, E5		
TC13- Utiliser la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ pour montrer que l'acide dosé est un acide fort.							E5		
TC14- Pour réaliser un dosage d'une solution d'acide fort en utilisant un pH-mètre on a prélevé un volume, connu avec précision, de la solution d'acide fort et on a ajouté à l'éprouvette un certain volume d'eau. Utiliser la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ pour déterminer la molarité de la solution d'acide.							E5		
TC15- A l'aide de la courbe de variation du pH en fonction du volume de base versé lors du dosage d'un acide (d'une base) faible par une base (un acide) fort(e), déterminer la concentration initiale de la solution dosée et la valeur du $\text{p}K_A$ (de K_A) du couple.							E2, E3, E4	E1, E2, E3	
TC16- On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide acétylsalicylique préparée à partir d'un comprimé d'aspirine (dissous dans 200 cm^3 d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium $0,005 \text{ M}$ en présence d'un indicateur convenablement choisi. V_b à l'équivalence est de 18 cm^3 , calculer la molarité de la solution d'acide et en déduire la masse de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine commerciale.							E5		
	0	2	7	1	4	2	1	2	2
Total tâches complexes différentes	7	6	12	5	6	6	5	6	7
Total tâches différentes									

Ouvrage de terminale

C'est le chapitre 5 traitant de l'étude de la "variation de pH au cours d'une réaction de dosage", avec ses différents sous chapitres consacrés aux études expérimentales du dosage d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte, du dosage d'une base faible par un acide fort (respectivement 6, 6 et 7 tâches), qui comporte le plus grand nombre de tâches différentes proposées à la résolution par les élèves. Vient ensuite le chapitre 3 relatif au pH des solutions aqueuses (12 tâches différentes), puis les deux chapitres traitant des acides et des bases selon Brønsted et des équilibres acide/base (13 tâches différentes à eux deux).

Nous nous sommes également intéressés au nombre d'occurrences des différentes techniques à utiliser pour résoudre ces tâches et à leur répétition dans les différents chapitres (tableau 4). Les techniques et leur nombre d'occurrences répertoriés dans le tableau 4 résultent d'une analyse a priori du contenu figurant en annexe 2 et illustrée ci-dessous par quelques exemples.

Quelques exemples d'identification des techniques à utiliser pour la résolution des tâches

Calculs de pH

TC5- Calculer la molarité de toutes les entités présentes dans le cas de solutions aqueuses d'acides forts/de bases fortes lorsqu'on connaît (ou on a calculé) la concentration molaire initiale ou lorsqu'on connaît la valeur du pH. (E6, E11)

- Dans le cas d'une solution d'acide fort, les élèves doivent associer à la notion d'acide fort la formule permettant de déterminer le pH : $\text{pH} = -\log C$ (soit $C = 10^{-\text{pH}}$) (021).

Le discours justifiant cette technique est du type : dans l'eau, un acide fort est un acide qui est totalement dissocié (07) (par exemple $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), comme le pH est défini par $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ (020) et que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ dans le cas des acides forts, le pH d'une solution diluée d'acide fort de concentration C peut alors s'écrire $\text{pH} = -\log C$

La formule à utiliser dans le cas d'une solution de base forte, pour répondre à la question est $\text{pH} = 14 + \log C$ (022). Cette formule découle de la mise en relation des considérations suivantes :

- le produit ionique de l'eau est $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{OH}^-]$ (019) ;
- une base forte est totalement dissociée en solution aqueuse (07), donc $[\text{OH}^-] = C = 10^{-14+\text{pH}}$.
- à ces techniques s'ajoute la nécessité de calculer la concentration de toutes les espèces en solution. Comme un acide fort (AH) est totalement dissocié en solution, les entités chimiques dont on doit déterminer la concentration sont : H_3O^+ , A^- et OH^- : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = C = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Pour une base forte BOH, les entités chimiques sont OH^- , B^+ et H_3O^+ : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $[\text{OH}^-] = C$ et $[\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$ puisque la base est forte.

TC6- Calculer la molarité de toutes les entités présentes dans le cas de solutions aqueuses d'acides faibles dont on connaît le pH et le pK_A du couple. (E15, E16)

- Utiliser la formule $pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$ qui leur permet de calculer la molarité initiale C (023);

Utiliser la formule $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ pour avoir la concentration en H_3O^+ des différentes solutions (020);

- Ecrire l'équation de la réaction d'un acide faible avec l'eau : $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ (034);

- Faire l'approximation négligeant l'autoprotolyse de l'eau : $[A^-] = [H_3O^+]$ (09) ;

- Faire l'approximation négligeant la dissociation de l'acide $[AH] = C$ (08) ;

- Utiliser le produit ionique de l'eau pour calculer $[OH^-] = K_w/[H_3O^+]$ (019).

Dosages acide fort/base forte

TC12- Les résultats expérimentaux obtenus lors du dosage d'un acide fort par une base forte sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). Tracer la courbe $pH = f(V_B)$ et en déduire le volume de base ajouté pour atteindre le point d'équivalence. (E4, E5)

TC13- Utiliser la courbe $pH = f(V_B)$ pour montrer que l'acide dosé est un acide fort. (E5)

TC14- Pour réaliser un dosage d'une solution d'acide fort en utilisant un pH-mètre on a prélevé un volume, connu avec précision, de la solution d'acide fort et on a ajouté à l'éprouvette un certain volume d'eau. Utiliser la courbe $pH = f(V_B)$ pour déterminer la molarité de la solution d'acide. (E5)

Ces tâches ont en commun la mise en œuvre d'une succession de techniques pour les résoudre :

- Tracé d'un graphe : La courbe de variation $pH = f(V_B, \text{versé})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en respectant certaines règles

- Détermination graphique du point équivalent. Notons que comme le manuel ne suggère aucune méthode géométrique pour déterminer ce point, on doit supposer que c'est le passage par $pH = 7$ (invariant pour un tel dosage) (012 et 013) qui permet de repérer l'équivalence. Par contre, dans les notes prises lors du cours d'un enseignant, la technique de détermination du point équivalent (point d'inflexion) par la méthode des tangentes est introduite.

- Utilisation de la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$. (029)

Plusieurs raisonnements peuvent être utilisés pour répondre à la question de la tâche TC13 l'allure de la courbe avant l'équivalence (014), la valeur du pH au point équivalent (013), la valeur du pH pour $V_B = 0$ ($pH = -\log C$ dans le cas d'un acide fort) (021)

Dans le cas de la tâche TC14, une difficulté apparaît : les élèves doivent se rendre compte que c'est le volume prélevé à la pipette qui est important (la quantité de matière d'acide à doser est égale à $C_A V_A \cdot 10^{-3}$ mol) (027).

Dosages acide faible/base forte

TC15- A l'aide de la courbe de variation du pH en fonction du volume de base versé lors du dosage d'un acide faible par une base forte, déterminer la concentration initiale de la solution d'acide dosée et la valeur du pK_A (de K_A) du couple. (E2, E3, E4)

L'exploitation de la courbe de variation du pH en vue de résoudre ce type de tâche nécessite de mettre en œuvre les raisonnements suivants :

- Le volume au point d'équivalence $V_{B,E}$ est déterminé grâce au point d'inflexion de la courbe $pH = f(V_B)$ (012),
- Lorsque le point d'équivalence est atteint on a $C_A V_A = C_B V_{B,E}$ (029) soit $C_A = C_B V_{B,E} / V_A$; raisonnement reposant sur la définition de l'équivalence (cf. tâches TS2 et TS3 du chapitre acide fort/base forte)
- Dans le cas de l'acide éthanoïque il est démontré qu'à la demi équivalence $[A^-] = [AH]$ et donc que $pH = pK_A$, cette relation doit être transférée pour tous les acides faibles (030).

Une spécificité apparaît pour ce type de tâche dans l'exercice E4 : la courbe expérimentale concerne le titrage d'une solution obtenue en diluant une prise d'essai dont le volume est connu avec précision. Dans ce cas, les élèves doivent se rendre compte que c'est le volume V_A prélevé à la pipette qui est important. (027)

Commentaires

Les techniques identifiées ont été classées dans différents domaines dont certains correspondent aux objectifs fixés à l'enseignement en terminale (cf. énoncé des exercices en annexe 2). Dans l'ordre d'importance du nombre d'occurrences relevées, ces catégories sont :

- Déterminer à l'aide des courbes d'évolution du pH relatives aux dosages acide-base : la force de l'acide ou de la base (014) ; la concentration initiale de la solution aqueuse acide ou basique utilisée (029) ; le point d'équivalence (011 à 013) et éventuellement celui de demi-équivalence (030). (Objectif O9, nombre total d'occurrences : 39)
- Etablir (07 à 09)/appliquer (020 à 024) l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide ou de base au calcul des concentrations initiales (objectifs O5 à O7, nombre total d'occurrences : 36)
- Appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre ionique de l'eau et aux réactions acide-base d'une manière générale. (Objectif O1, nombre total d'occurrences : 28- 05, 06, 015 à 019, 028)

Tableau 4 : Les différentes techniques repérées pour la résolution des tâches de terminale

Techniques à utiliser Terminale		N ch.1	N ch.2	N ch.3	N ch.4	N ch.5.1	N ch.5.2	N ch.5.3	N total	
Utilisation de connaissances	01- La définition des acides et des bases selon le modèle de Brønsted	3							3	
	02- Identification des entités pouvant participer à un échange de proton (couples acide/base conjugués)	2					1	1	4	
	03- Identification du double comportement d'entités chimiques en tant que donneur et accepteur de proton	2							2	
	04- Utiliser le couple H_3O^+/H_2O comme couple de référence	1							1	
	05- Plus la constante K_A est grande (pK_A faible) plus l'acide est fort et sa base conjuguée faible		4	2					1	7
	06- Si $\Pi < K$, la réaction directe se produit spontanément ; si $\Pi > K$, c'est la réaction inverse qui se produit spontanément		2							2
	07- Un acide fort (une base forte) est totalement dissocié(e) en ses ions en solution : $[H_3O^+] = [A^-] = C$ ou $[OH^-] = [BH^+] = C$		1	2						3
	08- Un acide (une base) faible est faiblement ionisé(e) : donc en solution $[AH]$ ou $[B] = C$			5						5
	09- En négligeant l'autoprotolyse de l'eau on peut écrire pour un acide ou une base faible : $[A^-] = [H_3O^+]$ ou $[BH^+] = [OH^-]$			5						5
	010- Un indicateur coloré est caractérisé par une zone de virage (valeurs du pH ou la coloration change) et une teinte sensible				5					5
	011- Pour effectuer un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage encadre le pH au point d'équivalence					1	1	4	2	7
	012- A l'équivalence, la courbe $pH = f(V_{\text{titrant versé}})$ présente un point d'inflexion						2	3	3	8
	013- A l'équivalence, le $pH = 7$ pour un dosage acide fort/base forte ; > 7 pour un dosage acide faible/base forte (base conjuguée de l'acide) ; < 7 pour un dosage base faible/acide fort (acide conjugué de la base)						2	1	1	4
	014- La courbe $pH = f(V_B)$ du dosage d'un acide faible ou d'une base faible présente un autre point d'inflexion à la demi-équivalence								1	1
	015- $K_A = [H_3O^+][Base_i]/[Acide_i] = [H^+][A^-]/[AH]$ ($pK_A = -\log K_A$) ou $K_B = [Acide_i][OH^-]/[Base_i]$		2	1						3
	016- $K_A K_B = K_e$ soit $pK_A + pK_B = pK_e = 14$		1							1
	017- La constante d'équilibre d'une réaction acide-base est égale au rapport K_{A1}/K_{A2} soit à $10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$		2					1	1	4
	018- Le produit des concentrations $\Pi = [base_i][acide_2]/[acide_1][base_2]$		1							1
	019- $[H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$ ou $[OH^-] = K_e/[H_3O^+]$			4	3					7
	020- $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ou $pH = -\log [H_3O^+]$			8						8
	021- Pour un acide fort, totalement dissocié $[H^+] = C$ donc $pH = -\log C$			6						6
	022- Pour une base forte, totalement dissociée, $[OH^-] = C$, donc $pH = 14 + \log C$			3						3
Utilisation de formules										

et 031). Dans cette catégorie figure la technique 05 qui correspond à l'objectif O2 : "Classer les acides et les bases en fonction de leur constante d'acidité K_A ou de basicité K_B " (7 occurrences).

- Connaître les éléments du modèle de Brønsted (01 à 04) et les appliquer à l'écriture des équations de réactions (032 à 035) (nombre total d'occurrences : 27). L'objectif O4, "Utiliser le couple de référence H_3O^+ / H_2O pour comparer les forces des couples acide-base entre eux", (04) n'apparaît explicitement qu'une fois dans le chapitre d'introduction du modèle de Brønsted.

- Utiliser les formules reliant les quantités de matière des entités chimiques en solution (parfois déterminées par la masse ou le volume gazeux dissout) à leurs concentrations (15 occurrences, 025 à 027). Ces formules apparaissent dans les chapitres relatifs aux calculs de pH et aux dosages.

On peut conclure en disant que si les tâches et les techniques concernant la détermination des quantités de matière ou des concentrations d'entités chimiques en solution ne représentent pas un pourcentage aussi important qu'en deuxième année, elles occupent une place importante dans les chapitres relatifs aux calculs de pH et aux dosages : 38% des tâches et 44% des techniques (07 à 09, 019 à 027 et 029).

1.4. Le savoir enseigné : une étude de cas en terminale

N'ayant pu observer le déroulement de la séquence relative aux acides et aux bases assurée par l'enseignante auprès des élèves de terminale ayant répondu au questionnaire dont les réponses seront analysées dans le chapitre 6, nous nous sommes procurés ses notes manuscrites servant de base à ses enseignements. C'est donc le texte du savoir qu'elle désirait enseigner qui sera analysé ici.

Analyse de la séquence

La structuration de la séquence relative aux acides et aux bases est en tout point conforme avec le découpage en chapitre prévu dans le manuel de terminale. Les intitulés des séances et des paragraphes pour chaque séance sont identiques aux intitulés des chapitres et paragraphes du manuel. Les contenus devant être développés lors des différentes séances sont, à quelques exceptions près que nous allons analyser, identiques à ceux contenus dans le manuel. Les remarques faites lors de l'analyse du savoir à enseigner contenu dans l'ouvrage de 4^{ème} année sont donc valables pour le savoir enseigné.

Les quelques différences relevées par rapport au manuel sont les suivantes :

- Pour terminer la séance concernant la "Loi d'action de masse : comparaison des acides et des bases", une activité expérimentale au cours de laquelle les élèves doivent déterminer la constante d'acidité du couple acide éthanoïque/ion éthanoate est introduite (voir plus loin l'analyse de la tâche)
- Dans le paragraphe relatif au pH d'une solution aqueuse d'acide faible, un exercice d'application corrigé est introduit. Il s'agit de calculer la molarité de toutes les entités présentes en solution dans le cas du mélange d'un volume V d'une solution d'acide faible (acide méthanoïque) et d'un autre volume de solution de sa base conjuguée (méthanoate de sodium) lorsqu'on connaît les concentrations molaires initiales des solutions et la valeur du pH de la solution obtenue, puis d'en déduire la valeur du pK_A du couple et celle de la constante K_A .

Il s'agit d'une tâche complexe dont la résolution nécessite de mettre en œuvre une succession de techniques qui seront présentées dans le corrigé :

- identifier toutes les entités présentes dans le mélange : $HCOOH$, $HCOO^-$, Na^+ , H_3O^+ (noté H^+ par l'enseignante), OH^- ;

- calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (020) ;

- calculer $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$ (019) ;

- calculer les $[Na^+]_{eq}$, $[HCOO^-]_o$ et $[HCOOH]_o$ par application de la relation $C = n/V_{mélange} = C_i \cdot V_i / V_{mélange}$ (026) ;

- utiliser le principe de conservation de la matière pour calculer

$$[HCOOH]_{eq} + [HCOO^-]_{eq} = ([HCOOH]_o + [HCOO^-]_o) ;$$

- utiliser le principe d'électroneutralité pour calculer $[HCOO^-]_{eq} = [Na^+]_{eq} + [H_3O^+] - [OH^-]$ et en déduire $[HCOOH]_{eq}$;

- utiliser la relation déduite de la constante d'équilibre $pH = pK_A + \log [A^-]/[AH]$ (031) ;

- calculer $K_A = 10^{-pK_A}$ (015).

- Pour terminer la séance relative aux calculs de pH, un autre exercice d'application corrigé est présenté. Il s'agit de déterminer le pK_A du couple HF/F^- connaissant le pH d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration molaire initiale connue. Dans cette tâche complexe, les techniques à mettre en œuvre présentes dans le corrigé sont :

- écrire la réaction de l'acide avec l'eau : $Acide_i + H_2O \rightleftharpoons Base_i + H_3O^+$ (034) ;

- calculer les $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ (020) et $[OH^-] = K_e / [H_3O^+]$ (019) ;

- utiliser le principe de conservation de la matière pour calculer $[F^-]_{eq}$;

- utiliser le principe d'électroneutralité pour calculer $[\text{HF}]_{\text{eq}}$;
- en déduire la valeur de K_A puis de $\text{p}K_A$ (015).

Ces deux exercices semblent destinés à permettre à l'élève d'atteindre un objectif fixé par les instructions officielles : *"Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide faible ou de base faible en fonction de sa concentration initiale et de la constante d'acidité"* ; objectif qui ne ressortait pas de l'analyse des exercices du manuel.

- Dans l'interprétation du dosage d'un acide faible par une base forte faite par l'enseignante, apparaît une interprétation de la réaction de dosage conforme à ce qui figure dans l'ouvrage : réaction des ions OH^- versés avec les ions H_3O^+ cédés par l'acide et déplacement de l'équilibre entre l'acide et l'eau. Il s'ensuit une définition de l'équivalence proche de celle donnée dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte : *"Il y a équivalence lorsque le nombre d'ions OH apportés par la base est égal au nombre d'ions H_3O^+ que fournirait l'acide s'il était totalement ionisé"*. Outre le fait qu'il aurait mieux valu parler de "quantité de matière" que de "nombre d'ions", une telle formulation ne risque-t-elle pas d'amener les élèves à comprendre que, quel que soit l'acide dosé, la réaction support du dosage est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, ce qui les conduirait à oublier la présence de la base conjuguée en solution à l'équivalence, d'où un $\text{pH} = 7$ en ce point (cette remarque est également valable pour l'interprétation du dosage d'une base faible par un acide fort).

- La démonstration de la relation $\text{pH} = \text{p}K_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence est différente de celle figurant dans l'ouvrage. Elle repose sur l'utilisation de la relation introduite lors du premier TP, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$, et l'établissement de l'égalité des concentrations en A^- et AH en ce point. C'est également l'occasion d'introduire la notion de solution tampon (idem pour le dosage d'une base faible), notion qui ne fera pas l'objet d'un chapitre spécial contrairement à l'ouvrage.

Analyse des tâches proposées aux élèves lors des activités expérimentales (Annexe 3)

Lors de ces activités les élèves travaillent en groupes dont la composition varie suivant le nombre de postes de TP pouvant être constitués en fonction du matériel disponible, réalisent les mesures, reviennent dans la salle de cours pour rédiger individuellement leur compte-rendu puis les résultats du TP sont institutionnalisés collectivement par l'enseignante.

TPI : Détermination de la constante d'acidité d'un couple acide/base

L'analyse de la fiche de TP montre qu'il est demandé aux élèves de réaliser une succession de tâches mettant en œuvre des savoirs pratiques (P) ou conceptuels (C):

- (P) Préparer des solutions par mélange de solutions d'un acide faible (acide éthanóïque) et de sa base conjuguée (ions éthanóate), de concentrations identiques et de volumes connus (V_A et V_B prélevés à la pipette) ;
- (P) Mesurer un pH en utilisant un pH-mètre préalablement étalonné;
- (C) Etablir un tableau de variables (pH, $\log V_B/V_A$)
- (P) Tracer un graphe en respectant une échelle donnée ($\text{pH} = f(\log V_B/V_A)$) ;
- (C) Etablir l'équation d'une fonction affine (ordonnée à l'origine, coefficient directeur) ;
- (C) Montrer que le rapport $[A^-]/[AH]$ est égal à V_B/V_A ;
- (C) En déduire la relation entre pH et le rapport $[A^-]/[AH]$;
- (C) Déduire de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la fonction affine la valeur du $\text{p}K_A$ du couple ;
- (C) En utilisant le graphe, déterminer la concentration de toutes les espèces présentes en solution pour une valeur de pH donnée.

Lors de l'institutionnalisation des résultats du TP, l'enseignante a établi, en partant de l'expression de la constante d'acidité, la relation $\text{pH} = \text{p}K_A + \log [A^-]/[AH]$.

TP concernant l'étude de la variation de pH au cours d'une réaction acide-base

Conformément aux instructions officielles cette étude de la variation du pH au cours d'une réaction acide-base repose sur la réalisation de trois activités expérimentales. Les activités consistent à suivre, à l'aide d'un pH-mètre, les variations du pH lors du dosage de 20 mL de solutions d'acide chlorhydrique (TP2), d'acide éthanóïque (TP3) et d'ammoniac (TP4) de concentrations connues par des solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique de concentrations connues. Elles correspondent à l'objectif "*Réaliser les expériences de dosage acide-base*". Il est demandé aux élèves de réaliser une succession de tâches mettant en œuvre des savoirs pratiques (P) ou conceptuels (C)

Tâches communes aux trois activités

- (P) Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage ;
- (P) Réaliser des mesures de pH en fonction du volume de réactif titrant versé ;
- (P) Tracer la courbe de variation du pH en fonction du volume de réactif titrant versé ;
- (P) Déterminer les coordonnées du point équivalent en utilisant la méthode des tangentes.
- (C) Déduire de la valeur du volume de solution titrante versé à l'équivalence la valeur de la concentration de la solution titrée.

Tâche spécifique aux TP 3 et 4

- (C) Utiliser la courbe de dosage pour déterminer le $\text{p}K_A$ d'un couple acide/base.

Lors de l'institutionnalisation des résultats des différentes activités, les différentes techniques déjà repérées lors de l'analyse des exercices du manuel sont justifiées par des considérations théoriques :

012- A l'équivalence, la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant versé}})$ présente un point d'inflexion

013- A l'équivalence, le $\text{pH} = 7$ pour un dosage acide fort/base forte ; > 7 pour un dosage acide faible/base forte (base conjuguée de l'acide); < 7 pour un dosage base faible/acide fort (acide conjugué de la base)

014- La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ du dosage d'un acide faible ou d'une base faible présente un autre point d'inflexion à la demi-équivalence

011- Pour effectuer un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage encadre le pH au point d'équivalence

029- Lors du dosage d'un monoacide par une monobase, $n_A = n_B$ à l'équivalence, soit $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$

030- Lors du dosage d'un acide (une base) faible par une base (un acide) fort(e) : $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la demi-équivalence.

031- Le pH du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée est donné par la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left[\frac{[\text{base}_i]}{[\text{acide}_i]} \right].$$

035- Les réactions du dosage, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$, sont totales.

Enfin est présentée succinctement l'influence de la concentration initiale, lorsque $C_A = C_B$ sur l'allure des courbes de dosage, uniquement dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte.

2. LE RAPPORT INSTITUTIONNEL AU SAVOIR DANS LE CADRE DE LA PREMIERE ANNEE D'UNIVERSITE

Dans le cadre de l'enseignement supérieur on observe un changement profond dans l'organisation du rapport institutionnel des étudiants au savoir par rapport à la classe de terminale. Il n'y a pas de programme officiel, il n'y a plus d'unité ni dans les interventions enseignantes (plusieurs enseignants pour une même section en cours, TD et TP) ni dans les lieux où vivent ces objets de savoir (Amphithéâtre, salles de TD et de TP). Suivant les groupes dans lesquels il est affecté, chaque étudiant va vivre son propre rapport institutionnel au savoir, charge à lui d'en assurer la cohérence en fonction d'un objectif à atteindre : réussir à l'examen final.

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'identifier quels sont les contenus de savoir relatifs aux acides et aux bases qui sont enseignés aux étudiants de la section SM de la Faculté des Sciences de Tunis, quelles sont les tâches communes que les étudiants seront amenés à résoudre et, dans quelques cas particuliers, comment des enseignants assurent la préparation à la résolution de ces tâches.

2.1. Analyse du contenu du cours (Faculté des sciences de Tunis)

Dans l'enseignement supérieur il n'y a pas d'instructions officielles, on ne peut donc repérer le rapport institutionnel au savoir qu'en analysant le contenu des cours dispensés aux étudiants. Nous nous proposons dans ce qui suit d'analyser ces contenus à partir des notes que nous avons prises durant le cours d'un enseignant (E1) et de celles fournies par un autre enseignant (E2) (cf. annexe 4). Ces deux enseignants enseignent à deux groupes différents d'étudiants de la section SM. Les étudiants qui ont répondu aux questionnaires analysés plus loin ont suivi les enseignements de l'un ou l'autre de ces enseignants.

L'enseignement des objets de savoir relatifs aux acides et aux bases entre dans la partie consacrée aux équilibres en solutions aqueuses : oxydoréduction, acide-base, précipitation. Il s'étend sur quatre séances de deux heures. Dans le tableau 5 est présentée une analyse comparative de la structuration des cours consacrés à ce thème par les deux enseignants.

On constate une assez grande similitude dans cette structuration, avec cependant quelques différences traduisant une différence d'importance accordée par les enseignants à telle ou telle partie du cours. Par exemple, l'enseignant 1 accorde une certaine importance à l'introduction de la méthodologie de calculs de pH, à l'analyse d'une courbe de dosage et au pouvoir tampon alors que l'enseignant 2, insiste plus sur le diagramme de prédominance et l'aspect qualitatif des réactions acide-base. Ces séances de cours sont accompagnées de la distribution, par les deux enseignants, d'une série d'exercices corrigés (11) où sont abordés des exemples de calcul de pH. Le contenu de ce document n'est généralement pas commenté par les enseignants, les étudiants doivent s'y référer pour la résolution des tâches qui leur seront proposées en TD.

Quelques différences apparaissent également dans les contenus des savoirs enseignés, nous allons les analyser dans ce qui suit.

Comment sont présentés les concepts d'acide et de base ?

Avant d'introduire le modèle de Brønsted, l'enseignant E1, accorde du temps au modèle d'Arrhenius pour préciser sa signification (acides et bases sont des corps composés, électriquement neutres, qui se dissocient dans l'eau solvant) et ses limites (limité aux solutions aqueuses). Le modèle de Brønsted-Lowry est ensuite présenté comme ayant l'avantage d'être

Tableau 5 : Tableau comparatif de la structuration des savoirs relatifs aux acides et aux bases enseignés par deux enseignants de première année de la Faculté des Sciences de Tunis à deux groupes d'étudiants de la section SM

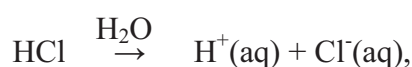
E1	E2
<p>1. Définitions : acide et base</p> <ul style="list-style-type: none"> - Limites du modèle d'Arrhenius - Définition de Brønsted-Lowry et comparaison avec Arrhenius - Précision de la non existence du proton isolé en solution, de sa solvatation (H_3O^+), de l'utilisation de H^+_{aq} ou H^+ pour simplifier l'écriture - Introduction des polyacides et des polybases 	<p>2. Définitions : acide et base</p> <ul style="list-style-type: none"> - Définitions d'Arrhenius, de Brønsted et de Lewis - Notion de couples acide/base conjugués - Précision de la non existence du proton isolé en solution, de sa solvatation (H_3O^+), de l'utilisation de H^+_{aq} ou H^+ pour simplifier l'écriture - Exemples de couples acide/base conjugués (dont $Fe^{2+}/Fe(OH)^+$) - Introduction des polyacides et des polybases - Définition ampholytes et amphotères
<p>2- Définition du pH $pH = -\log_{10} a_{H^+} = -\log_{10} [H^+]/c^\circ$</p>	<p>2- Définition du pH $pH = -\log_{10} a_{H_3O^+} = -\log_{10} [H^+]/c^\circ$</p>
<p>3- Réaction acide-base</p> <ul style="list-style-type: none"> - Définition en termes de transfert de proton - Notion de couples acide/base conjugués - Définition ampholytes et amphotères - Différence du rôle de l'eau entre Arrhenius et Brønsted - Equilibre d'autoprotolyse de l'eau - $K_e = [H_3O^+]/c^\circ \times [OH^-]/c^\circ = 10^{-14}$ 	<p>3- Réaction acide-base $Acide_1 + Base_2 \rightleftharpoons Base_1 + Acide_2; K^\circ_T = K_{A1}/K_{A2}$</p>
	<p>4- Couples acide/base de l'eau</p> <ul style="list-style-type: none"> - $H_3O^+/H_2O : H_3O^+ \rightleftharpoons H^+_{aq} + H_2O$ - $H_2O/OH^- : H_2O \rightleftharpoons H^+_{aq} + OH^-$ - Equilibre d'autoprotolyse de l'eau - $K^\circ_T = K_e = [H_3O^+]/c^\circ \times [OH^-]/c^\circ, f(T)$
<p>4- Mise en solution d'un acide ou d'une base</p> <ul style="list-style-type: none"> - 3 cas de figure possibles suivant que AH ne réagit pas, réagit totalement ou réagit partiellement avec l'eau : introduction force de l'acide et de sa base conjuguée - Introduction de la constante d'acidité $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ ; K^\circ_T = [A^-][H_3O^+]/[AH]. c^\circ \Rightarrow K_A = K^\circ_T \cdot c^\circ$ - $pK_A = -\log_{10} K_A$ - Introduction de la constante de basicité K_B mais précision qu'il suffit de connaître K_A - pK_A des couples de l'eau (0 et 14) 	<p>5- Mise en solution d'un acide ou d'une base</p> <ul style="list-style-type: none"> - 3 cas de figure possibles suivant que AH ne réagit pas, réagit totalement ou réagit partiellement avec l'eau : introduction force de l'acide et de sa base conjuguée
	<p>6- Constante d'acidité</p> <ul style="list-style-type: none"> - Introduction de la constante d'acidité $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ ; K^\circ_T = [A^-][H_3O^+]/[AH]. c^\circ \Rightarrow K_A = K^\circ_T$ - $pK_A = -\log_{10} K_A$ - Introduction de la constante de basicité K_B mais précision qu'il suffit de connaître K_A - pK_A des couples de l'eau (0 et 14)
<p>5- Classement des couples acide/base</p> <ul style="list-style-type: none"> - Classement possible à partir des K_A ou pK_A mais retour sur K_B et pK_B - Si l'acide est faible, sa base conjuguée est forte - H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau (idem pour OH^-, base la plus forte) \Rightarrow Il n'est pas possible de classer les acides plus forts que H_3O^+ dans l'eau (idem pour les bases fortes) - Diagramme de classification de la force des acides et de leurs bases conjuguées par valeurs croissantes du pK_A 	<p>7- Classement des couples acide/base</p> <ul style="list-style-type: none"> - Classement possible à partir des K_A ou pK_A mais retour sur K_B et pK_B - Plus pK_A est grand, plus l'acide est faible et plus sa base conjuguée est forte - H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau (idem pour OH^-, base la plus forte) \Rightarrow Il n'est pas possible de classer les acides plus forts que H_3O^+ dans l'eau (idem pour les bases fortes) mais c'est possible dans d'autres solvants : "effet de nivellement de l'eau" - Diagramme de classification de la force des acides et de leurs bases conjuguées par valeurs croissantes du pK_A
<p>6- Répartition des formes acide et base d'un</p>	<p>8- Diagramme de prédominance</p>

<p>couple acide_i/base_i - $K_A \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log [\text{base}_i]/[\text{acide}_i]$ - comparaison des concentrations des formes acide et base en fonction de la valeur du pH ($\text{pH} =, >, <$ à $\text{p}K_A$)</p>	- $K_A \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log [\text{base}_i]/[\text{acide}_i]$ - comparaison des concentrations des formes acide et base en fonction de la valeur du pH ($\text{pH} =, >, <$ à $\text{p}K_A$) - Diagramme donnant la valeur de $[A^-]/[AH]$ en fonction de la valeur du pH (domaines $\text{p}K_A \pm 1$; $\text{p}K_A \pm 2$, etc.)
<p>7- Coefficient de dissociation : loi de dilution d'Ostwald - $\alpha = \xi/C$; $0 < \alpha < 1$ - $K_A = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$ - Etablissement et représentation de la loi de variation de α en fonction de C - Un acide faible tend vers un acide fort lorsque la concentration $\rightarrow 0$</p>	<p>9- Aspect qualitatif des réactions acide-base - $K^\circ_T = 10^{(\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1})}$ - Si $K^\circ_T > 10^3$, réaction quantitative dans le sens direct ; si $K^\circ_T < 10^{-3}$, réaction limitée - pH mesure l'acidité ou la basicité du milieu ; $\text{p}K_A$ mesure la force propre d'un couple acide base - Classification des acides (fort, moyennement fort, faible) en fonction de la valeur de $\text{p}K_A$</p>
<p>8- Méthodes de mesure du pH - Indicateurs colorés : acides organiques faibles - $K_{A_i} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A_i} + \log_{10} [\text{In}^-]/[\text{InH}] \Rightarrow$ zone de virage comprise entre $\text{p}K_{A_i} - 1$ et $\text{p}K_{A_i} + 1$ - papier pH - pH-métrie : électrodes, $E = f(\text{pH})$ moyennant un étalonnage</p>	<p>10- Coefficient de dissociation : loi de dilution d'Ostwald - $\alpha = \xi/C$; $0 < \alpha < 1$ - $K_A = C \cdot \alpha^2 / (1 - \alpha)$ - Utilisation du quotient de réaction : $\text{JI} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{AH}} = n_{\text{H}^+} \cdot n_{\text{A}^-} / n_{\text{AH}} \times (1/c^\circ \cdot V) \Rightarrow$ si $V \nearrow$, $\text{JI} \nearrow$, $\alpha \nearrow$ - A dilution infinie, dissociation totale, $\alpha = 1$</p>
<p>9- Calculs de pH Application détaillée de la méthode de calcul dans des cas (mélange acides faibles, acide faible, base faible) où les approximations usuelles sont ou ne sont pas valables</p>	<p>11- Méthodes de mesure du pH - Indicateurs colorés : acides organiques faibles - $K_{A_i} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A_i} + \log_{10} [\text{In}^-]/[\text{InH}] \Rightarrow$ zone de virage comprise entre $\text{p}K_{A_i} - 1$ et $\text{p}K_{A_i} + 1$ - papier pH - pH métrie : électrodes, voir en TP</p>
<p>10- Courbes de dosages : acide faible (CH_3COOH) par base forte - Equation de la réaction du dosage : <i>"la réaction s'arrête lorsque AH est entièrement consommé"</i> - Expression du pH en différents points de la courbe ($V_b = 0$, $0 < V_b < V_{bE}$, $1/2$ équivalence, équivalence, $V_b > V_{bE}$)</p>	<p>12- Solution tampon - Introduction à partir de l'allure de la courbe de dosage d'un acide (base) faible par un (e) base (acide) fort (e) <i>"au voisinage de la $1/2$ neutralisation"</i> - Définition d'une solution tampon - Introduction du pouvoir tampon β et affirmation que la solution est dite à pouvoir tampon maximum lorsque $\text{pH} = \text{p}K_A$</p>
<p>11- Solution tampon - Définition d'une solution tampon - Introduction du pouvoir tampon β - Démonstration de la variation de β en fonction du volume de base ajoutée - Introduction des pseudo-tampons</p>	<p>13- Calculs de pH - présentation rapide des principes de calcul - distribution d'une série d'exercices corrigés (10) où sont abordés des exemples de calcul de pH dans le cas où les approximations usuelles sont ou ne sont pas valables</p>

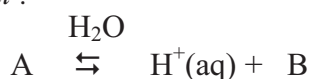
valable pour tous les solvants ; la définition de Brønsted englobe celle d'Arrhenius comme cas particulier. Par contre l'enseignant E2 présente très brièvement les différentes définitions historiques :

- Celle d'Arrhenius qui ne s'applique que lorsque le solvant est l'eau,
- Celle de Brønsted-Lowry valable pour tous les solvants et qui peut englober celle d'Arrhenius comme cas particulier,
- Celle de Lewis, surtout utilisée en chimie organique, sans précision sur son utilité pour expliquer les caractères acide ou basique dans les solvants aprotiques.

Dans son document, semble apparaître un modèle mixte. Le caractère acide de HCl dans le modèle d'Arrhenius est symbolisé par l'équation :

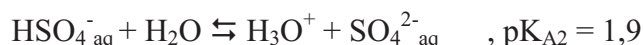
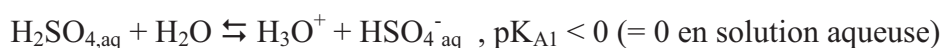


et la définition de Brønsted est accompagnée du commentaire : "... à tout acide A est associée une base B selon le schéma formel :



Cela semble vouloir dire que comme dans le modèle d'Arrhenius, l'eau ne joue que le rôle de solvant ou que les couples acide-base conjugués n'ont d'existence qu'en solution aqueuse (ce qui est contraire au modèle de Brønsted).

Les deux enseignants font une remarque sur la symbolisation du proton hydraté H_3O^+ : "pour alléger l'écriture, on peut utiliser H^+_{aq} ou H^+ ". D'accord pour H^+_{aq} , mais alors pourquoi introduire, comme l'enseignant E1, la notion de polyacide en utilisant l'exemple de H_2SO_4 dont la libération possible de deux protons ("l'ionisation totale", précise E2 en utilisant le vocabulaire d'Arrhenius) est représentée par l'équation de réaction $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (conforme à Arrhenius) ? Rappelons que, comme cela est indiqué dans le cours des deux enseignants, le modèle de Brønsted impose que la libération d'un proton par l'acide ne peut se faire que suite à la capture de ce proton par une base. Donc la réaction (Brønsted) entre l'acide sulfurique et l'eau (et non l'ionisation – Arrhenius - de l'acide) fait intervenir deux équilibres caractérisés chacun par une constante K_A :



L'acide sulfurique n'est donc pas un diacide "fort", comme le laisserait supposer l'écriture donnée de l'équation de réaction, et sa solution aqueuse correspond à un mélange de deux acides de Brønsted, H_3O^+ et HSO_4^- : l'un fort et l'autre "moyennement fort". Enfin, on ne peut décomposer l'équation de réaction sous la forme $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons (\text{ou } =) \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+$

+ SO_4^{2-} que si l'on considère ces écritures comme les demi-équations formelles (et non des $\frac{1}{2}$ réactions puisque H^+ n'existe pas à l'état libre) représentatives des couples acide/base conjugués pouvant être mis en jeu, par exemple en solution aqueuse. De la même façon, CO_3^{2-} peut capter deux protons par réaction avec un acide, mais l'équation de réaction doit alors s'écrire $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ (ou 2H^+) \rightleftharpoons $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{CO}_2, \text{aq} + \text{H}_2\text{O}$) de façon à faire apparaître les couples acide/base conjugués. Enfin, écrire que l'ion bichromate est un diacide ou l'ion carbonate une dibase sous la forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2 \text{CrO}_4^{2-}$ ou $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{OH}^-$ n'est pas conforme au modèle de Brønsted et peut laisser croire aux étudiants que la mise en solution aqueuse des ions bichromate ou carbonate conduit à la présence d'ions CrO_4^{2-} ou d'acide carbonique en solution.

Pour les deux enseignants, les réactions acide-base sont des réactions de transfert de protons d'un acide (donneur de H^+) vers une base (accepteur de H^+). Par application de la théorie de Brønsted, une réaction acide-base se présente sous la forme : $\text{acide}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{base}_1 + \text{acide}_2$. A un couple acide_i/base_i est associée une demi-réaction (en fait une demi-équation formelle) $\text{acide}_i \rightleftharpoons \text{base}_i + \text{H}^+$. Un acide en libérant un proton est transformé en une base dite base conjuguée. Une telle "demi-réaction", ou son inverse, ne peut avoir lieu seule parce que les ions H^+ n'existent jamais à l'état libre dans un système chimique. On notera que par rapport à la quatrième année du secondaire, de nouvelles entités sont introduites : cation acide $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Enseignant 2), polyacides et polybases.

Le caractère amphotère de certaines entités chimiques est introduit par l'enseignant 2 à partir des deux couples de l'acide sulfurique ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$; $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$) et par l'enseignant 1 à partir du double rôle joué par l'eau (comme en terminale). L'expression du produit ionique de l'eau est établie à partir de l'équilibre d'autoprotolyse en appliquant la "loi d'action de masse" (E1) c'est-à-dire en exprimant la constante de l'équilibre : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. $K^\circ_T = K_e(T) = [\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ \times [\text{OH}^-]/c^\circ = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (à 25°C précise E2 qui donne un tableau des valeurs de $K_e(T)$ en fonction de la température ; l'enseignant E1 justifie le fait que l'eau solvant n'apparaît pas dans la constante car $a_{\text{H}_2\text{O}}$, assimilable à $x_{\text{H}_2\text{O}}$, est voisine de 1).

Comment est présentée la force d'un acide ou d'une base ?

Lors de l'introduction d'un acide AH ou sa base conjuguée dans l'eau, trois cas sont à envisager :

* AH ne réagit pas avec H_2O , A^- réagit alors totalement avec H_2O : AH est indifférent, A^- est une base forte.

* AH réagit totalement avec H₂O et A⁻ ne réagit pas avec H₂O : AH est un acide fort et A⁻ est indifférent.

* AH et A⁻ donnent des réactions limitées avec H₂O. Ces deux espèces sont alors en équilibre en solution : AH est un acide faible et A⁻ est une base faible.

Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction de AH ou de A⁻ avec l'eau par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité (K_A) ou de basicité (K_B), mais il est quand même précisé que la constante de basicité est inutile. Les deux enseignants introduisent une écriture rigoureuse de la constante d'acidité en faisant intervenir les activités et en disant que comme a_{H₂O} = 1 :

$$K^{\circ}_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]/c^{\circ} \times [\text{A}^-]/c^{\circ}}{[\text{AH}]/c^{\circ}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}].c^{\circ}} = K_A \text{ (T) (pour E2)}$$

(K_A = K[°]_T.c[°] pour E1).

Concernant le classement des couples acide/base en fonction de leurs forces respectives, la présentation de la classe de quatrième année est reprise (choix d'un couple de référence) mais ici, les pK_A des couples H₃O⁺/H₂O et H₂O/OH⁻ ont des valeurs correctes et l'effet de nivellement de l'eau est de plus discuté par l'un des enseignants (E2). Ce même enseignant exprime la constante d'équilibre de la réaction entre deux couples acide/base en fonction de la constante d'acidité des deux couples (qui figure dans le nouveau manuel de terminale) : K[°]_T = K_{A1}/K_{A2} = 10^(pK_{A2} - pK_{A1}) en précisant que si K[°]_T > 10³ la réaction est quantitative dans le sens direct alors que si K[°]_T < 10⁻³ elle est limitée et peut être considérée comme négligeable dans le sens direct. Il établit de plus une distinction entre acide fort, moyennement fort et faible suivant la valeur de leur pK_A.

La nouveauté concerne le "coefficient de dissociation" α d'un acide dans l'eau. Il est introduit comme étant le rapport de la quantité de matière « dissociée » sur la quantité de matière introduite initialement et exprimé en fonction de la variable avancement ξ (α = ξ/C) (en toute rigueur, cette expression est incorrecte car ξ s'exprime en mole et C en mol.L⁻¹). L'expression de la constante d'acidité en fonction de α est ensuite établie : K_A = Cα²/(1-α). Il en est déduit que pour les acides (bases) fort(e)s α = 1 et pour les acides (bases) faibles α << 1 ainsi que la "loi de dilution d'Ostwald" (établie historiquement dans le cadre du modèle d'Arrhenius) : plus la concentration d'un électrolyte faible diminue, plus son "coefficient de dissociation" est grand. Notons que dans le cadre du modèle de Brønsted (réaction entre un acide AH avec la base eau) il serait plus pertinent de parler de "taux d'avancement de la

réaction" entre l'acide et l'eau (τ), comme cela est fait actuellement dans le nouveau manuel de terminale.

Comment sont présentés le pH et les calculs de pH ?

Les deux enseignants donnent une définition du pH en fonction de l'activité : (E1) $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ (et non H^+_{aq}) ; (E2) $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Ils simplifient l'écriture dans le cas d'une solution diluée (sans préciser quand on peut faire cette simplification) par $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]/c^\circ$, puis (E2) par $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$ soit $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Pourquoi revenir à l'écriture de Sørensen dans le cadre du modèle d'Arrhenius ? L'enseignant 1 précise que $a_{\text{H}^+} = \chi_{\text{H}^+} [\text{H}^+]/c^\circ$ et que le coefficient d'activité χ_{H^+} est sensiblement égal à 1 pour les solutions diluées.

L'expression de la constante d'équilibre conduit à la mise en relation du pH d'une solution aqueuse et du pK_A du couple acide/base considéré : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log [\text{base}_i]/[\text{acide}_i]$. La comparaison du pH et du pK_A permet d'en déduire quelle est la forme prédominante (acide ou base) en solution suivant la valeur du pH. L'enseignant 2 traduit les résultats sous la forme d'un diagramme de prédominance.

Les indicateurs colorés sont introduits comme des acides organiques faibles HIn dont les formes acide et basique ont des couleurs différentes. Dans une solution aqueuse, ils changent de couleur quand le pH varie. La constante de l'équilibre $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ traduite sous la forme $\text{pH} = \text{pK}_{\text{Ai}} + \log [\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ conduit à définir la zone de virage de l'indicateur comme étant comprise entre $\text{pK}_{\text{Ai}}-1$ et $\text{pK}_{\text{Ai}}+1$:

* Si $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \geq 10$ c'est-à-dire $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{Ai}}-1 \Rightarrow \text{HIn}$ est la composante prédominante qui impose sa couleur.

* Si $[\text{HIn}]/[\text{In}^-] \leq 1/10$ c'est-à-dire $\text{pH} \geq \text{pK}_{\text{Ai}}+1 \Rightarrow \text{In}^-$ est la composante prédominante qui impose sa couleur.

La méthode pH-métrique est présentée brièvement comme étant une méthode potentiométrique utilisant une électrode combinée ou une électrode de référence et une électrode de verre nécessitant un étalonnage avec des solutions dont le pH est connu (E1 précise que cet étalonnage résulte du fait que la d.d.p. mesurée est fonction du pH tandis que E2 renvoie aux séances de TP)

En ce qui concerne les calculs de pH, seul l'enseignant 1 introduit la méthodologie à adopter à travers des exemples de calcul (mélange de deux acides faibles, acide faible, base faible) avec des conditions (pK_A et C) qui permettent de faire ou non des approximations. C'est l'occasion de retrouver les formules déjà établies en terminale. L'enseignant 2 introduit les conditions d'approximations lors de l'introduction du "coefficient de dissociation". Les acides forts (ou

les bases fortes) en solution diluée (c'est-à-dire ?) ont un coefficient de dissociation égal à 1 ; les acides (ou les bases) faibles aux concentrations usuelles (c'est-à-dire ?) ont un coefficient de dissociation nettement plus petit que 1. Pour les acides faibles, les conditions d'approximations sont précisées : $[H_3O^+]_{\text{eau}}$ négligée si $K_A > 10^{-5}$ et α négligeable devant 1 aux "concentrations usuelles". Mais quelles sont ces concentrations usuelles ou quand peut-on considérer qu'une solution est diluée ? Par exemple, est-ce qu'une solution d'acide fort de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est une solution diluée ? (non puisque dans ce cas le coefficient d'activité est différent de 1 ce qui explique que la valeur expérimentale du pH de cette solution est différente de 1). On peut regretter que les deux variables K_A et C ne soient pas simultanément prises en considération pour discuter des approximations possibles ($pK_A + \log C \geq 2$ par exemple). Prenons en effet le cas de l'exemple de l'acide phosphorique ($pK_{A1} = 2,1$), pour une concentration initiale de 1 mol.L^{-1} , $\alpha = 0,09$, il peut être négligée devant 1. Mais si on utilise une concentration initiale "usuelle" de 10^{-2} ou $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la dissociation de l'acide ne peut plus être négligée, et il en résulte que le pH initial de la solution ne peut être calculé en faisant l'approximation "1^{ère} acidité faible" et que $pH \neq pK_{A1}$ à la première demi-équivalence.

Comment est présentée l'équivalence d'un dosage ?

Aucune approche des dosages et de l'interprétation des courbes n'est abordée dans le cours de l'enseignant 2. Par contre, l'enseignant 1 effectue une analyse détaillée de la courbe de variation du pH lors du dosage d'une solution d'acide éthanóique par une solution d'hydroxyde de sodium. La réaction du dosage, représentée par l'équation de réaction $AH + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$, a une constante relativement importante (en fait $K = K_A/K_e = 10^{-4,75}/10^{-14} = 10^{9,25}$), donc lorsqu'on ajoute OH^- , AH est totalement transformé en A^- ; la réaction s'arrête lorsque AH est totalement consommé. Sont ensuite déterminées les valeurs du pH en différents points de la courbe. Certaines approches (signalées en italique) seront accompagnées de nos remarques (entre { }).

* $V_{aj} = 0$: il s'agit d'une solution contenant l'acide AH à la concentration C_A . Le pH d'une telle solution a pour expression : $pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_A$.

* $0 < V_{aj} < V_{\text{éq}}$:

" $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$, la base qu'on rajoute est consommée et le milieu est acide". {Si la réaction entre H_3O^+ et OH^- intervient effectivement en tout début du dosage, ce qui permet d'interpréter le léger arrondi du début de la courbe, pour expliquer le reste de l'allure de la

courbe jusqu'à l'équivalence la réaction du dosage à prendre en considération est bien celle indiquée en début d'intervention. C'est en effet ce qui est fait dans les calculs qui suivront.}

A chaque instant, K_A est vérifiée $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]} = \text{p}K_A + \log \frac{C_B V_{aj}}{(C_A V_A - C_B V_{aj})}$.

Donc, à la $\frac{1}{2}$ équivalence, $\text{pH} = \text{p}K_A$. Remarquons qu'alors que les approximations sont discutées dans le cas des calculs de pH, ce n'est pas le cas pour cette relation. Sa validité n'est pas remise en question. Et pourtant elle n'est valable que si l'approximation acide faible est vérifiée et permet d'écrire $[A^-] = [AH]$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence (Voir le cas du dosage d'une solution de H_3PO_4 dans le paragraphe consacré aux TP)

* $V_{aj} = V_{\text{éq}}$:

En solution, la composante A^- est présente quantitativement et on est donc face à une solution de base faible, $A^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$

Lorsque la partie dissociée est négligeable : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e + \frac{1}{2} \text{p}K_A + \frac{1}{2} \log C_{A^-}$ avec $C_{A^-} = \frac{C_B V_{\text{éq}}}{(V_{\text{éq}} + V_A)}$

* $V_{aj} > V_{\text{éq}}$: On a une base faible à laquelle on ajoute une autre base NaOH. "La réaction du dosage est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ " {en fait, il n'y a pas de réaction de dosage à prendre en compte après l'équivalence : c'est l'ajout de la solution de soude qui fixe le pH comme l'indique le raisonnement qui suit} et le pH a pour expression : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 14 - \text{pOH}$ soit $\text{pH} = 14 + \log C_B \frac{(V_{aj} - V_{\text{éq}})}{(V_{aj} + V_{\text{éq}})}$.

On peut regretter l'absence de discussions concernant l'influence de la dilution sur l'allure de la courbe de dosage d'un acide faible, ce qui permettrait de montrer que le pH n'est pas toujours égal au $\text{p}K_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence, ainsi que sur l'étude des courbes de dosage des polyacides et des polybases. Mettre en parallèle ces courbes avec les diagrammes de variation des pourcentages des espèces en solution éviterait certainement un certain nombre de difficultés d'interprétation rencontrées par les étudiants en TP.

Les solutions tampon sont introduites par les deux enseignants, comme en terminale, à partir de l'allure de la courbe de dosage de l'acide éthanoïque par la soude au voisinage de la $\frac{1}{2}$ équivalence (notons que l'enseignant 2 parle de $\frac{1}{2}$ neutralisation). Sont introduits ensuite la définition et les propriétés de ces solutions, puis la définition du pouvoir tampon : $\beta = \frac{dc}{dpH}$. Pour l'enseignant 1 le pouvoir tampon est indépendant de la valeur du $\text{p}K_A$ et il est maximum à la $\frac{1}{2}$ équivalence, pour l'enseignant 2, il dépend des espèces acide et base et de leurs concentrations et est maximum lorsque $\text{pH} = \text{p}K_A$.

2.2. Analyse des tâches proposées en TD

Une série d'exercices est distribuée aux étudiants (cf. annexe 5). Ils sont censés travailler sur la résolution de ces exercices avant d'assister à la séance de TD. Au cours de la séance, d'une durée de 1h30, la correction des exercices est réalisée par les enseignants de TD, soit en faisant passer des étudiants au tableau, soit en présentant eux-mêmes cette résolution. C'est l'option choisie par les deux enseignants que nous avons observés. Trois séances de 1h30 ont été consacrées à la correction des exercices relatifs aux acides et aux bases.

Les différents types de tâches identifiées dans l'énoncé des exercices ont été classés en deux catégories : la catégorie des tâches simples et la catégorie des tâches complexes (cf. annexe 5 et tableau 6). Les différentes tâches ont été réparties selon les quatre grandes parties du cours. Pour chaque tâche ont été analysées a priori les techniques à mettre en œuvre pour leur résolution en précisant les discours théoriques qui les sous-tendent (cf. annexe 5)

Le tableau 6 montre que les tâches identifiées se répartissent assez régulièrement entre les différentes parties du cours, sauf en ce qui concerne l'étude des solutions tampon. Toutefois on constate qu'elles portent en grande majorité (13 tâches sur 20 identifiées) sur des calculs de pH. De plus certaines tâches (TS1, TS2, TS4, TC1, TC5) sont quasiment identiques à des tâches identifiées dans l'ouvrage de terminale (voir tableau 3 : TS5, TS20, TC1, TC7, TS12 et TS15).

En ce qui concerne les techniques à mettre en œuvre pour la résolution des tâches, bien qu'un certain nombre soient identiques à des techniques identifiées en terminale (elles figurent avec la même indexation dans le tableau 7), de nouvelles techniques indexées sous la forme θX_{sup} sont spécifiques à la première année d'université. Elles concernent l'influence de la dilution sur le « coefficient de dissociation », la méthodologie à mettre en œuvre pour les calculs de pH, l'utilisation d'un tableau d'avancement pour représenter l'évolution d'une réaction acide-base et l'étude des solutions tampon.

Tableau 6 : Types de tâches identifiées dans l'énoncé des exercices proposés en TD de première année d'université

Nature des tâches		Equilibres	Calculs pH	Réactions	Tampon	
Simples	TS1- Ecrire l'équation de dissociation d'un acide faible	E1.1				
	TS2- Calculer le pK_A d'un acide faible connaissant la valeur de sa constante d'acidité K_A	E1.2				
	TS3- Comparer les coefficients de dissociation α_1 et α_2 d'un même acide à des concentrations C1 et C2 et conclure.	E3.1c				
	TS4- Préciser quel indicateur coloré convient au dosage d'un monoacide faible par une base forte. Justifier.			E3.3		
Total tâches simples différentes						
Complexes	TC1- Déterminer le coefficient de dissociation α d'un acide faible dont on a calculé le pH.	E3.1a et b				
	TC2- Calculer le pH d'une solution d'acide (de base) faible dont on connaît la composition (concentration initiale/masse d'acide ou de base mis en solution/facteur de dilution) et la constante d'acidité (ou le pK_A)		E1.3, E1.4, E2.1, E3.1a			
	TC3- Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant une masse m d'un sel d'acide faible par litre.		E4.1a			
	TC4- Calculer le pH d'une solution obtenue par mélange d'un certain volume d'acide faible dont on connaît le pK_{A1} et d'une masse m de base faible dont on connaît le pK_{A2} de l'acide conjugué.		E2.2			
	TC5- Tracer l'allure de la courbe de dosage $pH = f(V)$ d'un monoacide faible par une base forte en précisant les points et les zones remarquables (V étant le volume ajouté de base) (E3.2).			E3.2		
	TC6- Calculer le pH d'une solution obtenue par addition d'une quantité connue de base forte (un volume V d'une solution de concentration connue, une masse m) à un certain volume d'une solution d'acide faible de concentration connue. .			E1.5, E2.3, E3.4a et b		
	TC7- Calculer le pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée dont on doit calculer les quantités de matière (E2.4 et E4.1b).				E2.4, E4.1b	
	TC8- Calculer le pH d'une solution obtenue par mélange d'un certain volume de solution tampon et d'une quantité modérée de base forte. Quel phénomène observe-t-on lorsqu'on passe de la solution de départ à la solution finale ? (E2.5).				E2.5	
	Total tâches complexes différentes		2	6	5	3
	Total tâches différentes		5	6	6	3

Quelques exemples d'identification des techniques à utiliser pour la résolution des tâches

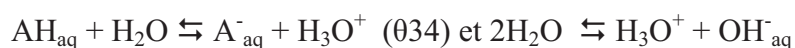
TC2- Calculer le pH d'une solution d'acide (de base) faible dont on connaît la composition (concentration initiale/masse d'acide ou de base mis en solution/facteur de dilution) et la constante d'acidité (ou le pK_A) (E1.3 et 4, E2.1, E3.1.a).

La résolution de ce type de tâche repose sur la mise en œuvre d'une succession de techniques dont la présentation a été faite en cours par l'enseignant 1 ou qui figure dans les exercices corrigés distribués en fin de la séquence d'enseignement. Cette « routine » consiste en une succession de techniques que nous allons détailler dans le cas d'un acide faible :

* Calculer si nécessaire la concentration initiale :

- lorsque la masse est connue : $n = m/M$ et $C = n/V$ (025 et 026)
- lorsqu'un facteur de dilution n intervient : diluer une solution de concentration C , n fois veut dire qu'on obtient une nouvelle solution de concentration $C' = C/n$. (03sup).

* 04sup- Ecrire les équations des réactions chimiques indépendantes en solution :



* 05sup- Identifier les entités chimiques présentes en solution : H_3O^+ , OH^- , A^- , AH .

* 06sup- Exprimer les constantes des différents équilibres mis en jeu

$$K_A = [A^-][H_3O^+]/[AH] \quad (1) \quad (015)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (2) \quad (019)$$

* 07sup- Ecrire le principe de la conservation de la matière (PCM) : $[AH] + [A^-] = C$ concentration initiale **(3)** (cette technique, bien que non identifiée pour la résolution des exercices de terminale, est présentée par l'enseignante)

* 08sup- Ecrire la condition d'électro neutralité de la solution (EN) : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ **(4)** (même remarque que pour 07sup)

* 09sup- Appliquer les approximations usuelles :

• Approximation 1 : le milieu est acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc **(4)** devient $[A^-] = [H_3O^+]$ **(5)**

• Approximation 2 : l'acide est faible donc on néglige la forme « dissociée » devant la forme de l'acide : $[A^-] \ll [AH]$ donc **(3)** devient $[AH] = C$ **(6)**.

De **(1)**, **(5)** et **(6)** il résulte $K_A = [H_3O^+]^2/C \Rightarrow [H_3O^+] = (K_A \cdot C)^{1/2}$

D'où (020) $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (\text{K}_A \cdot \text{C})^{1/2} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log \text{C})$.

* 010sup- Vérifier les approximations :

D'une façon générale A est négligeable devant B quand $[\text{A}]/[\text{B}] < 0,05$

Si $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,05$, la première approximation est valable.

Si $[\text{A}^-]/[\text{AH}] < 0,05$, la deuxième approximation est également valable.

* 011sup- Abandonner les approximations si elles ne sont pas validées et faire un calcul plus complet (résolution d'une équation du deuxième degré) : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \text{K}_A \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{K}_A \text{C} = 0$

Remarques :

1- Une variante consiste à appliquer directement la formule relative au pH d'un acide faible résultant de l'application des techniques 04sup à 09sup : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log \text{C})$ (023) puis vérifier les approximations (010sup et éventuellement 011sup).

2- L'abandon de l'approximation consistant à négliger les ions venant de l'autoprotolyse de l'eau n'apparaît que dans les exercices corrigés avec des exemples de calculs de pH de solutions d'acide (de base) fort(e) de concentrations $< 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

TC6- Calculer le pH d'une solution obtenue par addition d'une quantité connue de base forte (un volume V d'une solution de concentration connue, une masse m) à un certain volume d'une solution d'acide faible de concentration connue. (E1.5, E2.3, E3.4a et b).

Pour résoudre les différents cas possibles correspondant à ce type de tâche, la succession des techniques à utiliser est la suivante :

- 025 et 026 - Calculs préalables : $n_B = C_B \cdot V_B$ ou m_b/M_b ; $n_A = C_A \cdot V_A$

- Ecriture de l'équation de la réaction du dosage : $\text{AH} + \text{OH}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ (035)

La réaction est « totale », le réactif en défaut est entièrement consommé (013sup)

- Tableau d'avancement (02sup) : trois cas sont à considérer suivant que $n_A > n_B$; $n_A = n_B$; $n_A < n_B$

	$\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$			
t = 0	n_A	n_B	0	excès
t_f avant l'équivalence	$n_A - n_B$	0	n_B	
t_f à l'équivalence	0	0	n_A	
t_f après l'équivalence	0	$n_B - n_A$	n_A	

- (E3.4a) Avant l'équivalence: $K_A = [A^-][H_3O^+]/[AH]$ (015) $\Rightarrow pH = pK_A + \log [A^-]/[AH]$

(031)

$n_A = C_A \cdot V_A$, $n_B = C_B \cdot V_B$ (026) et $[] = n/V$

$pH = pK_A + \log (C_B \cdot V_B)/(C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B)$

Si $n_B = \frac{1}{2} n_A$, à la $\frac{1}{2}$ équivalence, $pH = pK_A$ (030), on a une solution tampon qui a le meilleur pouvoir tampon (014sup).

- (E2.3 et E3.4b) A l'équivalence, $n_{A, initial} = n_{B, versé}$ (029), l'entité chimique majoritaire en solution est A^- , c'est une base faible (013),

$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_A + \frac{1}{2} \log C'$ (024), avec $C' = C_A V_A / (V_A + V_{B,E})$ (015sup)

- Après l'équivalence $pH = 14 + \log [OH^-]_{excès}$ (019) avec $[OH^-]_{excès} = (C_B \cdot V_B - C_A V_A) / (V_A + V_B)$

Commentaires

La nouveauté en premier cycle universitaire consiste en l'utilisation d'une succession de techniques pour le calcul du pH de solutions aqueuses. Il ne s'agit plus de retenir par cœur les formules « classiques » donnant le pH de diverses solutions d'acide ou de base, mais d'être capable d'établir ces formules en effectuant certaines approximations puis de vérifier si ces approximations sont valables. Dans le cas où elles ne le sont pas, un calcul plus complet s'impose. Si la présentation de cette succession de techniques a été faite en cours par l'enseignant 1, on n'en trouve pas de trace dans le document de cours fournis par l'enseignant 2, elle est simplement mise en œuvre dans les exercices corrigés distribués en fin de la séquence d'enseignement. Par contre, l'utilisation d'un tableau d'avancement et les considérations théoriques permettant l'étude des solutions tampon apparaissent dans le cours des deux enseignants. Il reviendra aux enseignants de TD d'entraîner les étudiants à l'utilisation de ces différentes techniques.

Si l'on regarde le nombre d'occurrences des techniques, qu'elles soient identiques ou différentes, nouvelles ou déjà vues en terminale, devant être mobilisées pour la réalisation des différentes tâches, on peut noter que ce sont celles nécessaires aux calculs de pH qui sont fortement majoritaires (126 sur 143 occurrences de techniques) soit sous forme de connaissances (17), d'utilisation de formules (82) ou d'écriture d'équations de réactions (26). On peut en conclure que l'importance accordée au pH sous l'aspect calculatoire est très grande.

Tableau 7 : Les différentes techniques repérées pour la résolution des tâches en TD de 1^{ère} année d'université

Techniques à utiliser		Equilibres	Calculs pH	Réactions Dosages	Tampon	Ntotal
Utilisation de connaissances	02- Identifier les entités pouvant participer à un échange de protons (couple acide/base conjugué)		1			1
	011- Pour effectuer un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage encadre le pH au point d'équivalence			1		1
	012- A l'équivalence, la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{titrant versé}})$ présente un point d'inflexion				1	1
	013- A l'équivalence, le $\text{pH} = 7$ pour un dosage acide fort/base forte ; > 7 pour un dosage acide faible/base forte (base conjuguée de l'acide); < 7 pour un dosage base faible/acide fort (acide conjugué de la base)				3	3
	014- La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ du dosage d'un acide faible ou d'une base faible présente un autre point d'inflexion à la demi-équivalence				1	1
	01sup- Lorsque la concentration diminue, le coefficient α augmente et par conséquent l'acide AH se comporte comme un acide fort.	1				1
	03sup- diluer une solution de concentration C, n fois veut dire qu'on obtient une nouvelle solution de concentration $C' = C/n$.		1			1
	05sup- Identifier les entités chimiques présentes en solution :		4			4
	013sup- La réaction de dosage (acide faible/base forte ou base faible/acide fort) est « totale » : le réactif en défaut est entièrement consommé		5	4		9
	016sup- Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines					2
	014sup- Le pouvoir tampon d'une solution tampon est maximum lorsque $\text{pH} = \text{pK}_A$				1	1
	017sup- L'ajout d'une quantité modérée de base forte (d'acide fort) à une solution tampon se traduit par une faible variation du pH					1
	utilisation de formules	06sup- Exprimer les constantes des différents équilibres mis en jeux		5		
07sup- Ecrire le principe de la conservation de la matière (PCM)			5			5
08sup- Ecrire la condition d'électro neutralité de la solution (EN)			5			5

09sup- Appliquer les approximations usuelles : le milieu est acide (basique) ; l'acide (la base) est faible			4			4
010sup- Vérifier les approximations : d'une façon générale A est négligeable devant B quand $[A]/[B] < 0,05$			5			5
011sup- Abandonner les approximations si elles ne sont pas validées et faire un calcul plus complet (résolution d'une équation du deuxième degré)			4			4
015sup – Pour calculer les concentrations lors du dosage, il faut tenir compte de la dilution. Par exemple, à l'équivalence, $C' = C_A \cdot V_A / (V_A + V_{B,E})$					2	2
015- $K_A = [H_3O^+][Base_i]/[Acide_i] = [H^+][A^-]/[AH]$ ($pK_A = -\log K_A$) ou $K_B = [Acide_i][OH^-]/[Base_i]$	1	5	1			7
017- La constante d'équilibre d'une réaction acide-base est égale au rapport K_{A1}/K_{A2} soit à $10^{(pK_{A2} - pK_{A1})}$		2				2
019- $[H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$ ou $[OH^-] = K_e/[H_3O^+]$		4	2			6
020- $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ ou $pH = -\log [H_3O^+]$	2	5				7
023- Pour un acide faible $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$		1				1
024- Pour une base faible $pH = 7 + 1/2(pK_A + 1/2 \log C)$		3	5	4		12
025- $n = m/M$ ou $n = \frac{V_{gaz}}{V_M}$		3	6	2		11
026- $C = n/V$ soit $n = C \cdot V$						2
029- Lors du dosage d'un monoacide par une monobase, $n_A = n_B$ à l'équivalence, soit $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$			2			2
030- Lors du dosage d'un acide (une base) faible par une base (un acide) fort(e) : $pH = pK_A$ à la demi-équivalence			2			2
031- Le pH du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée est donné par la relation : $pH = pK_A + \log [base_i]/[acide_i]$			2	3		5
02sup- Utiliser un tableau d'avancement	2	2	4	1		9
04sup- Ecrire les équations des réactions chimiques indépendantes en solution		5				5
012sup- $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ (ionisation d'un sel en solution de façon générale)		1				1
033- Ecrire d'une réaction acide-base : Acide1 + Base2 \rightleftharpoons Base1 + Acide2		1				1
034- Acide _i + H ₂ O \rightleftharpoons Base _i + H ₃ O ⁺ ou base _i + H ₂ O \rightleftharpoons acide _i + OH ⁻		8				9
035- Les réactions de dosage, $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2 H_2O$; $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ ou $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$, sont totales	1		4	1		5
Ecriture d'équations						

Les techniques surlignées en gris sont introduites depuis la deuxième année du secondaire

2.3. Le savoir enseigné en TD : deux études de cas

Nous avons cherché à identifier comment vit le savoir relatif aux équilibres acide/base en TD, c'est-à-dire, comment les enseignants présentent aux étudiants les différentes techniques à mettre en œuvre pour résoudre les exercices qui leur sont proposés.

Le fonctionnement de deux groupes de TD, avec deux enseignants différents, a été observé durant toute la durée de la correction des exercices concernant les équilibres acide-base (voir la transcription annexe 6). L'option choisie par les deux enseignants que nous avons observés pour la conduite des séances de TD consiste à en faire eux-mêmes la correction au tableau. De rares interactions avec les étudiants ont été observées dans le groupe du professeur 1 (ETD1), aucune dans l'autre groupe (ETD2). De plus, on a constaté que le nombre d'étudiants qui assistaient aux séances de TD différait fortement d'un enseignant à l'autre : salle comble pour l'enseignant ETD1 et moins d'une dizaine pour l'autre (ETD2). De l'avis des étudiants interrogés cela s'expliquait par le fait que le premier semble prendre plus en considération les difficultés qu'ils rencontrent alors que pour le deuxième les réponses aux différentes questions des exercices sont considérées comme évidentes.

Pour chaque question des différents exercices, soit pour chaque tâche identifiée dans le paragraphe précédent, nous présenterons dans un tableau comparatif (tableau 8) les concordances ou les différences observées entre notre analyse a priori (cf. Annexe 5) et les techniques introduites par les deux enseignants et nous commenterons la manière dont ces techniques ont été introduites.

Tableau 8 : Analyse comparative des interventions enseignantes lors de la correction des TD

Quest.	Tâche	ETD1	ETD2
1 ^{ère} séance de TD			
E1.1	TS1	Ecriture de l'équation de réaction 034 et commentaire sur la faible « dissociation » de l'acide faible compte tenu de son pK_A	Ecriture de l'équation de réaction 034 et commentaire sur le fait que l'eau n'est pas prise en compte dans l'expression de K_A , sans donner l'expression de K_A
E1.2.	TS2	Utilisation formule $pH = pK_A$ (015)	Utilisation formule $pH = pK_A$ (015)
E1.3	TC2	Exposé détaillé et explicite de la succession des différentes techniques à mettre en œuvre pour calculer un pH, conforme à notre analyse a priori. Démonstration détaillée de la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$ (023). Vérification des approximations en utilisant la valeur du pH pour exprimer $[H_3O^+]$	Ecriture des différentes relations nécessaires pour la détermination du pH sans commentaire, sauf pour les approximations. Le passage de l'expression de K_A , qui n'est pas rappelée par l'enseignant, à l'expression $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$ (023) est décrit succinctement. Vérification de l'approximation acide faible en calculant la $[AH]$ en solution à partir de la valeur du pH ($[H_3O^+] = [A^-]$).
E1.4	TC2	Explicitation de la signification de l'expression « diluer 3 fois » (03sup)	Simple écriture de $C = C_i/3$ Calcul du pH en utilisant la formule $pH = \frac{1}{2}$

		<p>Calcul du pH en utilisant la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \log C_i/3)$ (023) puis vérification des approximations de la même façon que précédemment.</p> <p>Rejet de l'approximation acide faible et reprise des calculs en explicitant les différentes étapes à mettre en œuvre pour arriver à l'équation du second degré.</p> <p>Présentation détaillée de la résolution de l'équation du second degré, ce qui permet de constater que les étudiants suivent de façon attentive puisqu'ils ont relevé une erreur de calcul de l'enseignant.</p>	<p>$(\text{pK}_A - \log C_i/3)$ (023), Essai de justification de l'augmentation de la valeur du pH par rapport à la valeur précédente. Utilisation d'une phrase qui peut porter à confusion : « lorsque la dilution augmente, l'acide faible → fort ». Puis vérification des approximations de la même façon que précédemment.</p> <p>Rejet de l'approximation acide faible, écriture sans commentaire des relations conduisant à l'équation du second degré.</p> <p>La solution de cette équation est donnée directement sans détailler les calculs.</p>
E1.5.	TC6	<p>La réaction entre un acide faible et une base forte est dite pratiquement totale (013sup) (sans calcul de la valeur de la constante d'équilibre)</p> <p>Ecriture de l'équation de la réaction du dosage (035) sous forme complète et utilisation d'un tableau d'avancement ;</p> <p>Recherche du réactif en défaut et calcul des quantités de matière en A^- et AH. On en conclut que l'on a une solution tampon, que $\text{pH} = \text{pK}_A$ on est donc au maximum du pouvoir tampon. L'enseignant fait référence à ce qui a été vu en TP.</p>	<p>La réaction entre un acide faible et une base forte est dite pratiquement totale (sans calcul de la valeur de la constante d'équilibre)</p> <p>Ecriture de l'équation de la réaction dite de « neutralisation » (035) sous forme réduite et utilisation d'un tableau d'avancement.</p> <p>Présentation des trois cas possibles suivant les quantités de réactifs mis en présence, recherche du réactif en défaut et calcul des quantités de matière en A^- et AH. On en conclut que l'on a une solution tampon (la meilleure), que $\text{pH} = \text{pK}_A$, on est donc à la $\frac{1}{2}$ équivalence. Ces considérations sont accompagnées du tracé d'une courbe de dosage-pH-métrique d'un acide faible sur laquelle la zone tampon est précisée</p>
E2.1.	TC2	<p>L'enseignant détaille le calcul de C_A et justifie le fait que l'acide butyrique est un acide faible.</p> <p>Reprise intégrale de la méthodologie de calcul du pH d'un acide faible en explicitant clairement les deux approximations (milieu acide, acide faible), puis vérification des approximations. Une indication détaillée en cas de non vérification de l'approximation 1 est présentée.</p> <p>Suite à l'intervention d'un étudiant une comparaison entre la procédure de vérification de l'approximation acide faible et le coefficient α est réalisée</p>	<p>Une seule relation conduit au calcul de C_A.</p> <p>Calcul du pH en utilisant la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_A - \log C_A)$ (023) puis vérification des approximations en utilisant la même procédure que celle utilisée en E1.3</p>
E2.2	TC4	<p>Identification des couples acide/base à considérer et indication de leur pK_A.</p> <p>Ecriture de l'équation de réaction entre l'acide faible et la base faible (sans justifier que c'est la réaction prépondérante), utilisation du tableau d'avancement, calcul explicite des quantités de matière initiales en acide et en base, affirmation non justifiée que les entités A^-, AH, B et BH^+ sont présentes en solution.</p> <p>Ecriture des équations de réactions possibles entre ces entités et l'eau et des expressions des différentes constantes (K_{A1}, K_{A2} et K_e)</p> <p>Fin de la 2^{ème} séance pour ETD1</p> <p><i>Suite de la correction</i></p> <p>Démonstration explicite de la relation donnant le pH de la solution : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{A1}$</p>	<p>Précision du caractère basique de toutes les amines et écriture du couple acide/base correspondant. Justification du caractère basique en utilisant (sans le nommer) le modèle de Lewis : présence d'un doublet libre sur l'azote.</p> <p>Calcul des concentrations initiales de l'acide faible et de la base faible.</p> <p>Ecriture des équations de réactions possibles entre ces entités et l'eau (l'expression des constantes n'est pas donnée), écriture des relations de conservation de la matière et d'électroneutralité (sans que leur utilité ne soit indiquée), non prise en compte de la réaction entre l'acide faible et la base faible.</p> <p>Estimation a priori du pH de la solution : « la solution est un mélange d'acide faible et de</p>

		+ pK_{A2}) et calcul du pH.	<i>base faible</i> → <i>pH moyen</i> », c.a.d. voisin de 7. On en conclut que les concentrations en H_3O^+ et OH^- sont négligeables devant celles des entités A^- , AH , B et BH^+
			Fin de la 2^{ème} séance pour ETD2
			Affirmation de la valeur du pH (7,6) de la solution sans justification. Calcul des concentrations des différentes entités chimiques présentes en solution et vérification des approximations
E2.3	TC6	Résolution de la tâche non réalisée par ETD1	Erreur d'interprétation des données par ETD2 qui va traiter de l'ajout d'une quantité de matière d'hydroxyde de sodium à la solution précédente (solution B) et non à la solution A comme indiqué dans l'énoncé. Après avoir montré que la réaction entre OH^- et BH^+ (qualifiée de neutralisation) conduit à un mélange de bases faibles, il effectue un traitement complet du calcul de pH mettant en jeu les différentes techniques adéquates.
E2.4	TC7	Résolution de la tâche non réalisée par ETD1	Par un raisonnement peu explicite reposant sur les calculs précédents, ETD2 conclut que la solution D correspond à un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée en concentrations « comparables » : c'est une solution tampon. L'application de la formule exprimant le pH en fonction du pK_A et des concentrations des formes basique et acide le conduit à conclure que $pH = pK_{A1} = 4,8$.
E2.5	TC8	Résolution de la tâche non réalisée par ETD1	Avant d'effectuer les calculs demandés, qui seront par contre réalisés de façon correcte, l'enseignant énonce la caractéristique d'une solution tampon : « <i>L'ajout d'une quantité modérée de base à une solution tampon conduit à une faible augmentation du pH</i> » (017sup)
E3.1a	TC2	Reprise intégrale de la méthodologie de calcul du pH d'un acide faible en explicitant clairement les deux approximations (milieu acide, acide faible), puis vérification des approximations.	Calcul du pH en utilisant la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A)$ (023) puis vérification des approximations en utilisant la même procédure que celle utilisée en E1.3
	TC1	Ecriture de l'équation de réaction (034) et tableau d'avancement associé (02sup) puis calcul de α_1	Résolution de la tâche non réalisée par ETD2
E3.1b	TC2	Calcul du pH en utilisant la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_A)$ (023) puis vérification des approximations en utilisant la même procédure que celle utilisée en E1.3 Rejet de l'approximation acide faible et établissement de l'équation du second degré. Présentation de la résolution de l'équation du second degré.	Résolution de la tâche non réalisée par ETD2
	TC1	Ecriture de l'équation de réaction (034) et tableau d'avancement associé (02sup) puis calcul de α_2	Résolution de la tâche non réalisée par ETD2
E3.1c	TS3	Comme $\alpha_2 < \alpha_1$, on arrive à la formulation de 01sup.	Résolution de la tâche non réalisée par ETD2
E3.2	TC5	Représentation de la courbe $pH = f(V_B)$, utilisation de la méthode des tangentes (non	Présentation des courbes $pH = f(V)$ pour les dosages acide fort/base forte et acide

		explicitée) pour déterminer les coordonnées du point équivalent. Indication du $\text{pH} > 7$ mais sans en préciser la raison. Justification de $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence (031). Repérage de la zone tampon où le pH varie faiblement sur la courbe. Rien n'est dit sur ce qui se passe après l'équivalence.	faible/base forte. L'une présente un point d'inflexion, l'autre deux. Détermination des points d'équivalence et de demi équivalence en utilisant la méthode des tangentes. Indication de $\text{pH} > 7$ à l'équivalence et de $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence sur la courbe, sans justification. Repérage de la zone tampon où le pH varie faiblement sur la courbe. Rien n'est dit sur ce qui se passe après l'équivalence. Discours sur les indicateurs colorés dans lequel apparaissent une imprécision [<i>« zone de virage quand $[Hind] \approx [Ind]$ »</i>] (au lieu de $\text{pK}_{Ai} \pm 1$ comme vue en cours)] et la confusion entre zone de virage (<i>milieu des deux couleurs</i>) et teinte sensible.
E3.3	TS4	Enoncé du critère de choix (011) et définition de la zone de virage (010 terminale)	Enoncé du critère de choix (011) accompagné de sa traduction sur une courbe de dosage. Présentation des indicateurs à utiliser pour différentes sortes de dosages mais avec certaines incorrections (par exemple BBT pour dosage acide fort/base faible)
E3.4a	TC6	Détermination des quantités de matière d'acide et de base mises en présence ; déduction que l'on se trouve à la $\frac{1}{2}$ équivalence $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$.	Présentation des trois cas possibles lors de la « neutralisation » d'un acide faible par une base forte (avant, à, après l'équivalence), détermination des quantités de matière d'acide et de base mises en présence, déduction que l'on a neutralisé la moitié de l'acide, les quantités de matière de AH et A ⁻ sont égales \Rightarrow solution tampon $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_A$ (031)
E3.4b	TC6	Détermination des quantités de matière d'acide et de base mises en présence ; déduction que l'on a « neutralisé » la totalité de l'acide \Rightarrow équivalence \Rightarrow solution de base faible $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \text{pK}_e + \log C)$; la valeur de C ne tient pas compte de la dilution	Fin de la 3^{ème} séance pour ETD2 Détermination des quantités de matière d'acide et de base mises en présence ; déduction que l'on est à l'équivalence $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A + \text{pK}_e + \log C)$; calcul de C en tenant compte de la dilution
		<i>Suite de la séance consacrée à la résolution d'un exercice consacré à la précipitation</i> Fin de la 3^{ème} séance pour ETD1	<i>Suite de la séance consacrée à la résolution d'un exercice consacré à la précipitation</i>
E4.1a	TC3	NH_4Cl , électrolyte fort, se dissocie totalement (012sup) $\Rightarrow \text{NH}_4^+$, acide faible. Ecriture de l'équation de réaction, reprise intégrale de la méthodologie de calcul du pH d'un acide faible en explicitant clairement les deux approximations (milieu acide, acide faible), puis vérification des approximations.	NH_4Cl , électrolyte fort, se dissocie totalement (012sup) $\Rightarrow \text{NH}_4^+$, acide faible. Ecriture de l'équation de réaction associée à K_A et application de la formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C_A)$ (023), la vérification des approximations est laissée à la charge des étudiants
E4.1b	TC7	Calcul des quantités de matière, déduction que l'acide faible et sa base conjuguée sont en quantités voisines : on a une solution tampon ; application de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$	Affirmation que l'on est en présence d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines : on a une solution tampon ; calcul des quantités de matière ; application de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$

Commentaires

L'analyse des interventions enseignantes fait apparaître des similitudes et des différences de comportement entre les deux enseignants ainsi que quelques incorrections.

Les similitudes

- Une quasi absence de dialogue entre les enseignants et les étudiants (la participation de ces derniers semble cependant plus importante avec ETD1) ;
- Les deux enseignants n'ont pas traités certaines questions des exercices (E2.3 à E2.5 pour ETD1 et E3.1a à E3.1c pour ETD2) ;
- Aucun des enseignants ne justifie par le calcul de la constante d'équilibre, soit que la réaction entre un acide faible et une base forte peut être considérée comme totale, soit que la réaction entre un acide faible et une base faible est la réaction prépondérante ;
- Aucune justification est apportée au fait que, lors du dosage d'un acide faible par une base forte, le pH du point équivalent est supérieur à 7 ni qu'à la $\frac{1}{2}$ équivalence $\text{pH} = \text{pK}_A$. De plus comme aucune discussion n'a lieu sur la validité de cette dernière relation, cela peut conduire à des erreurs lors des dosages réalisés en TP ;
- Le besoin ressenti par les deux enseignants à justifier le caractère acide ou basique d'une espèce chimique particulière : le caractère acide faible de l'acide butyrique en écrivant la formule développée de l'acide par ETD1, le caractère basique des amines par ETD2 en utilisant, sans le nommer, le modèle de Lewis.

Les différences

- Dans la présentation des techniques à mettre en œuvre pour résoudre les différentes tâches, l'enseignant ETD1 est plus explicite, plus complet en détaillant les différentes étapes conduisant aux résultats numériques que l'enseignant ETD2. Ce dernier se contente le plus souvent d'écrire, sans faire de commentaire, les formules nécessaires et de donner les résultats.
- L'enseignant ETD1 utilise quasi systématiquement la méthodologie générale de calcul des pH alors que l'enseignant ETD2 ne met en œuvre cette méthodologie générale que pour la résolution de la première tâche de type TC2. Il applique ensuite la variante consistant à calculer le pH d'un acide faible en utilisant la formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C)$ puis à vérifier que les approximations sont valables.
- Les deux enseignants n'utilisent pas la même procédure pour contrôler, après avoir vérifié l'approximation « milieu acide », l'approximation « acide faible ». L'utilisation de l'expression de la constante d'équilibre conduit ETD1 à écrire que $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = \text{K}_A/[\text{H}_3\text{O}^+] =$

$K_A/10^{-\text{pH}}$ alors que ETD2 effectue le calcul des deux concentrations en utilisant les relations d'électroneutralité et de conservation de la matière : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{AH}] = C - [\text{A}^-]$.

- L'équation de la réaction du dosage n'est pas écrite de la même façon par les deux enseignants. ETD1 utilise l'équation complète, $\text{AH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$ alors que ETD2 utilise l'équation réduite $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$.

Les incorrections

- La tendance des deux enseignants à utiliser des termes du modèle d'Arrhenius :

♦ « *Un acide faible se dissocie partiellement dans l'eau* » ; « *on néglige la forme dissociée devant la forme de l'acide* ». L'eau semble donc jouer uniquement le rôle de solvant et non réagir en tant que base de Brønsted ;

♦ La réaction entre un acide faible et une base forte est qualifiée de « réaction de neutralisation » (ETD2) ; à la $\frac{1}{2}$ équivalence on a « neutralisé » (ETD2) la moitié de l'acide ou à l'équivalence (ETD1) la totalité de l'acide a été « neutralisée ». Il convient de noter que lors de la résolution de la question 4a de l'exercice 3, lorsque l'enseignant ETD2 dit « *je vais neutraliser 0,05 mol. Donc $n(\text{AH})$ restant = 0,05 mol. et $n(\text{A}^-)$ formé = 0,05 mol., on a une solution tampon* », les étudiants associent au terme « neutraliser » un pH de la solution égal à 7.

- Une erreur commise par l'enseignant ETD2 dans l'interprétation de la question posée (E2.3) dans l'exercice 2 conduisant à la résolution d'une tâche beaucoup plus complexe que celle visée par la question ;

- On relève chez cet enseignant d'autres incorrections (confusion entre zone de virage et teinte sensible, utilisation du BBT pour le dosage d'une base faible par un acide fort) ainsi que des raisonnements approximatifs (« *la solution est un mélange d'acide faible et de base faible, son pH est moyen, c.a.d. voisin de 7* ») ou des expressions (« *lorsque la dilution augmente l'acide faible devient fort* ») pouvant entraîner certaines conceptions erronées dans l'esprit des étudiants.

- Lors du calcul du pH de la solution de base faible à l'équivalence, l'enseignant ETD1 ne prend pas en compte la dilution pour calculer la concentration de la forme basique.

De ces différentes remarques, on peut en conclure que les deux populations d'étudiants n'ont pas eu le même savoir enseigné.

2.4. Le savoir enseigné en TP

2.4.1. Présentation des activités expérimentales

En première année d'université, l'enseignement expérimental de la chimie comporte 8 séances de TP de durée 3 heures. Cinq de ces séances (environ les 2/3) concernent les acides et les bases (cf. Annexe 7). Elles sont organisées en trois domaines :

♦ PREPARATION DE SOLUTIONS TITREES

Manipulation 1

- Préparation d'une solution d'acide oxalique par pesée
- Etalonnage de la solution d'acide oxalique
- Préparation d'une solution de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ par mélange de deux solutions de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de titres différents

Manipulation 2

- Préparation d'une solution d'acide sulfurique de titre exact à partir d'une solution commerciale
- Dilution d'une solution de vinaigre commercial en vue de déterminer sa teneur en acide éthanoïque

♦ DOSAGES ACIDE-BASE PAR pH-METRIE

Manipulation 3

- Dosage d'une solution d'acide phosphorique
- Dosage de l'acide phosphorique dans le coca-cola

Manipulation 4

- Dosage de $\text{Na}_2\text{CO}_3, n\text{H}_2\text{O}$

♦ SOLUTIONS TAMPON

Manipulation 8

- Préparation de solutions tampon
- Propriétés d'une solution tampon

Les deux premiers domaines correspondent au seul « lieu de vie » des savoirs relatifs aux polyacides (3 séances) et polybases (1 séance) de l'enseignement de première année d'université alors que le domaine des solutions tampon a déjà été abordé en TD. Concernant les polyacides et polybases, seront abordés pour la première fois lors des séances de TP :

- la préparation de solutions de polyacide et de polybase, par pesée de solides contenant de l'eau de cristallisation ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3, n\text{H}_2\text{O}$) ou par dilution d'une solution commerciale d'acide sulfurique,

- le dosage de ces solutions en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi,
- le tracé de courbes de suivi pH-métrique de dosages de solutions d'acide phosphorique (seul ou contenu dans une boisson) et de carbonate de sodium, leur interprétation et leur exploitation en vue de déterminer des pK_A et/ou des concentrations.

Les différentes tâches que les étudiants auront à résoudre font intervenir des objets de savoir qui n'ont jamais été enseignés explicitement, ni en cours, ni en TD et dont la complexité est assez grande (cf. l'analyse de contenu)

De l'observation de deux séances de TP (Manipulations 3 et 8 – annexe 8) avec deux enseignants différents on peut décrire comment se déroulent les séances de TP. Les enseignants expliquent oralement la démarche à suivre pour réaliser les différentes tâches en rappelant les références théoriques contenues dans le fascicule de TP, expliquent la suite des opérations à mettre en œuvre pour la mesure du pH et le tracé des courbes et assistent les étudiants dans la réalisation des manipulations et le tracé des courbes. Les étudiants travaillent en binômes et disposent au préalable du fascicule de TP pour préparer les manipulations (cf. annexe 7). Outre la description des manipulations à effectuer, le fascicule contient, essentiellement pour les manipulations 3 et 8, des considérations théoriques destinées à guider les étudiants dans la réalisation des tâches qui leur sont proposées. Après avoir réalisé la partie pratique, les étudiants doivent, sous le contrôle de l'enseignant, répondre aux questions posées. Un compte rendu de la manipulation doit ensuite être rédigé par chaque étudiant dans un cahier de TP et présenté à l'enseignant lors de la séance suivante.

2.4.2. Analyse a priori de la nature des tâches à résoudre et des techniques à mettre en œuvre :

Suite à la lecture du fascicule de TP ont été identifiés différents types de tâches (cf. annexe 9) qui ont été classifiées en tâches pratiques (P), conceptuelles (C) et mixtes (M, c.a.d. P et C) (cf. Tableau 9). Nous n'avons pas cherché ici à différencier les tâches simples et complexes. En effet, peu de tâches pratiques ou conceptuelles peuvent être qualifiées de simples. D'une part car même si les étudiants sont censés en maîtriser certaines depuis la terminale, on ne peut affirmer qu'elles sont effectivement connues compte tenu du déroulement des TP de terminale (travaux en groupes de tailles variables) d'autre part car elles nécessitent la mise en œuvre d'une succession d'activités manipulatoires ou des connaissances non toujours disponibles.

Prenons l'exemple de deux tâches pratiques et d'une tâche conceptuelle que les étudiants doivent réaliser :

Tableau 9 : Types de tâches dans le fascicule de TP (1ère année d'université)

Nature des tâches		Manip1	Manip2	Manip3	Manip4	Manip8
Pratiques (P)	P1- Préparer, en utilisant une fiole jaugée, une solution à partir de la pesée précise d'une masse d'un composé solide (contenant de l'eau de cristallisation).	1			1	
	P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)	2	2	2	1	3
	P3- Réaliser un dosage volumétrique en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi	2	3		3	
	P4- Utiliser la verrerie de laboratoire pour préparer une solution par mélange de volumes prélevés à la pipette de deux solutions de concentrations différentes	1				
	P5- Utiliser la verrerie de laboratoire pour préparer une solution par dilution		3			
	P6- Mesurer un pH en utilisant un pH-mètre et ses électrodes			2	1	4
	P7- Étalonner un pH-mètre			1	1	1
	P8- Effectuer une suite de relevés de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe			2	1	2
	P9- Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes)			2	1	2
	P10- Déterminer les coordonnées du point équivalent en utilisant la méthode des tangentes			2	1	
	Conceptuelles (C)	C1- Calculer a priori le titre (en mol.L ⁻¹ et g.L ⁻¹) d'une solution préparée à partir de la pesée d'un composé solide contenant de l'eau de cristallisation	1			
C2- Utiliser le tracé d'une courbe de suivi pH-métrique d'un dosage pour choisir un indicateur coloré approprié à la réalisation d'un dosage volumétrique		1			1	
C3- Déduire de la valeur du volume de solution titrante versé à l'équivalence (dosage avec indicateur coloré) la valeur de la concentration de la solution titrée		1	3			
C4- Interpréter la différence éventuellement observée entre la composition d'une solution calculée a priori et celle déterminée expérimentalement		1				
C5- Déduire du dosage d'un mélange de deux solutions de concentrations différentes dont on connaît le titre de l'une (C ₁) et le volume de chacune des solutions, la concentration de l'autre solution (C ₂).		1				
C6- Calculer le volume de solution commerciale à prélever à partir des informations figurant sur l'étiquette du flacon de la solution commerciale			1			
C7- Calculer le volume de solution mère, dont on a déterminé le titre, à prélever pour préparer un volume donné de solution de titre C ₁ ou, réciproquement. Déterminer le titre (en mol.L ⁻¹ et g.L ⁻¹) de la solution mère après avoir déterminé le titre de la solution diluée			2			
C8- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un acide (mono ou polyacide) pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution				2		
C9- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un acide (mono ou polyacide) pour déterminer la valeur du ou des différents pK _A de l'acide				1		
C10- Interpréter l'allure de la courbe de dosage d'une polybase par un monoacide fort					1	
C11- Exploiter la tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant une polybase pour					1	

Mixtes (P et C)	déterminer la quantité de matière de base en solution et la valeur du nombre de moles d'eau par mole de composé pesé pour réaliser la solution									
	C12- Choisir le couple acide/base le plus approprié pour préparer une solution tampon de pH donné.								1	
	C13- Calculer les volumes respectifs des solutions d'acide et de base faible conjugués de concentrations connues à mélanger pour obtenir une solution tampon de pH donné									1
	C14- Comparer l'évolution observée expérimentalement du pH de deux solutions d'acide faible et de sa base faible conjuguée lorsqu'on y ajoute une solution de l'espèce conjuguée correspondante									1
	C15- Etudier expérimentalement l'influence de l'ajout d'une solution d'acide sur la variation de pH d'une solution tampon									1
	C16- Exploiter la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide fort ajouté à une solution tampon pour déterminer le pouvoir tampon de cette solution.									1
	C17- Etudier expérimentalement l'influence de la dilution sur la variation de pH d'une solution : solution tampon et solution d'acide fort de concentration connue									1
	M1- Préparer un volume donné d'une solution mère de titre C_0 d'une solution d'acide sulfurique à partir d'une solution commerciale (P2, P3, P5, C3, C6)					x				
	M2- Préparer un volume donné V_1 d'une solution d'acide sulfurique de titre exact C_1 à partir d'une solution mère dont on a déterminé le titre C_0 (P2, P3, P5, C3, C7)					x				
	M3- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'un produit d'usage courant contenant un polyacide dont on connaît la nature en vue de déterminer la teneur en acide (C_A et teneur pondérale) de ce produit (P2, P6, P8, P9, P10, C8)							x		
	M4- Préparer une solution tampon de pH donné par ajout d'un volume V_2 (à calculer) d'une solution d'hydroxyde de sodium (d'acide chlorhydrique) de concentration C_2 connue à un volume V_1 connu d'une solution d'acide faible de concentration C_1 (de base faible) (P2, C13)									x
	M5- Etudier la variation de pH d'une solution d'acide faible de concentration C_1 en fonction du volume ajouté d'une solution de sa base faible conjuguée de concentration C_2 (et réciproquement) (P2, P6, P8, P9, C14)									x

- (P1) Préparer, en utilisant une fiole jaugée, une solution à partir de la pesée précise d'une masse d'un composé solide (contenant de l'eau de cristallisation).

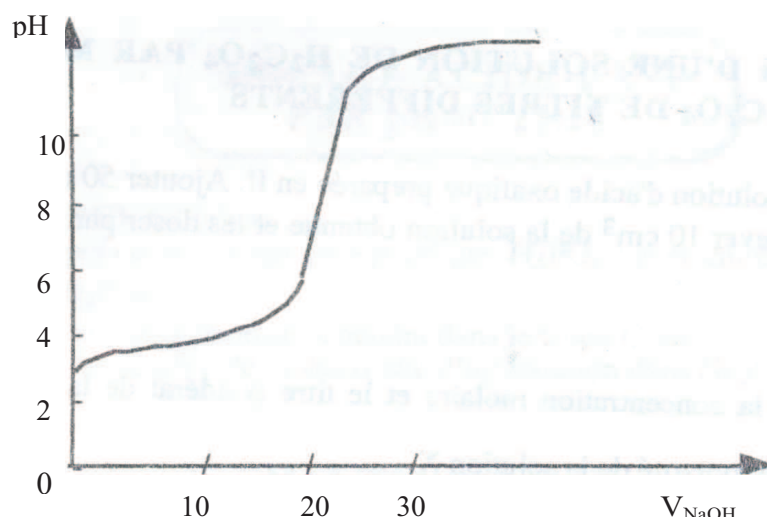
Une telle tâche se décompose en une série d'activités manipulatoires qui ont été parfois identifiées comme des techniques (θ P1- Effectuer une pesée précise en utilisant une balance de précision ; θ P2- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (fiole jaugée) pour préparer une solution sans perte du solide à dissoudre) mais qui, comme cette dernière technique, reposent souvent sur une série de savoirs faire pratiques difficilement assimilables à des techniques :

- la fiole jaugée doit être préalablement rincée à l'eau
- dissoudre le solide contenu dans le bécher dans une petite quantité d'eau,
- utiliser un entonnoir pour verser la solution obtenue dans la fiole jaugée,
- rincer le bécher et récupérer les eaux de rinçage,
- ajouter de l'eau dans la fiole mais sans atteindre le trait de jauge,
- homogénéiser la solution,
- compléter le volume jusqu'au trait de jauge en utilisant une pipette.

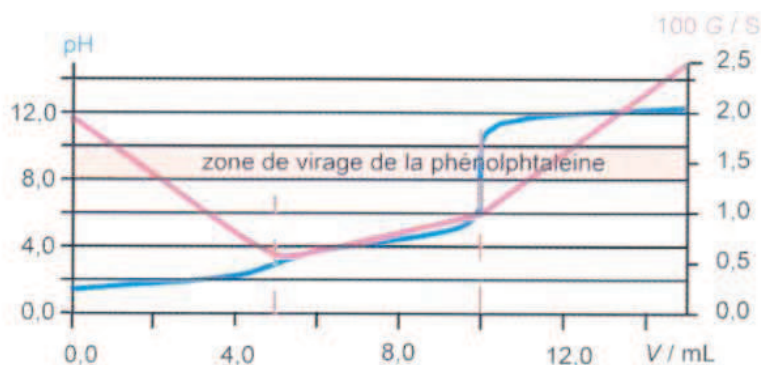
Il en est de même pour la tâche (P2) Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique). Les savoirs faire pratiques sont :

- Le bécher doit être propre et sec,
- La pipette doit être lavée à l'eau puis rincée avec la solution titrante avant son utilisation,
- Même chose pour la burette (rincée avec la solution titrée),
- Des procédures rigoureuses doivent être mise en œuvre pour la lecture des volumes.
- Introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

En ce qui concerne la tâche conceptuelle (C2), Utiliser le tracé d'une courbe de suivi pH-métrique d'un dosage pour choisir un indicateur coloré approprié à la réalisation d'un dosage volumétrique, qui a été identifiée comme simple dans l'analyse des TD car concernant le cas du dosage d'un monoacide faible par une base forte, elle se révèle plus complexe dans le cas de polyacides ou polybases. En effet, l'application du critère de choix, « *Pour effectuer un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage encadre le pH au point d'équivalence* » nécessite de déterminer de quelle équivalence il s'agit. Prenons le cas du dosage de l'acide oxalique. Pour faciliter le choix des étudiants, l'allure de la courbe de dosage fournie correspond au dosage d'un monoacide faible :



Ceux-ci sont censés en déduire que la zone de virage de l'indicateur doit encadrer $\text{pH} = 8$, ce qui correspond par exemple à la phénolphthaléine. C'est bien un indicateur convenable pour réaliser le dosage. Cependant, l'acide oxalique est un diacide dont les pK_A des deux couples mis en jeu sont 1,23 (la première acidité est donc loin d'être faible) et 4,19. L'allure de sa courbe de dosage sera donc totalement différente de celle proposée comme le montre la simulation suivante d'un dosage tirée d'un ouvrage (Cachau-Herreillat, 2005)



simulation du dosage de 10 mL de solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide oxalique par une solution à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH.

Bien que l'écart entre les pK_A ($\Delta\text{pK}_A < 4$) ne permette pas un dosage précis des deux acidités, il apparaît nettement que l'on a affaire à un diacide et donc que, lors du dosage, le changement de coloration de la phénolphthaléine correspond au dosage des deux acidités, ce que les étudiants ne peuvent percevoir à partir de la courbe fournie. Comment peuvent-ils en déduire (ou comprendre) que la réaction bilan correspondante au dosage des deux acidités s'écrit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$ et donc qu'à la deuxième équivalence on peut écrire $2.n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{OH}^- \text{ ajouté}}$?

Le dénombrement des tâches de chaque type fait apparaître :

- 10 tâches relatives à la préparation de solutions (6P et 4C)

- 42 tâches concernant la réalisation de dosages de polyacides ou polybases, dont :
 - 20 en utilisant un indicateur coloré (12P et 8C)
 - 22 mettant en jeu le tracé de courbes de suivi pH-métrique (17P et 5C)
- 18 tâches portant sur les solutions tampon (12P et 6C)

On constate que le nombre de tâches à caractère pratique (47) est approximativement le double du nombre de celles à caractère conceptuel, ce qui paraît logique pour des activités expérimentales.

Pour chaque tâche identifiée ont été associées les techniques à mettre en œuvre pour leur résolution (cf. annexe 9). Dans la catégorisation des techniques a été ajoutée une catégorie concernant les techniques manipulatoires (indexées θP : 62 occurrences). Bien que la majorité d'entre elles aient été nécessaires à la résolution des tâches pratiques proposées en terminale (surlignées en gris dans le tableau 10), on ne peut affirmer, compte tenu de l'organisation des TP en terminale et de l'absence d'évaluation des capacités expérimentales au baccalauréat, qu'elles soient réellement disponibles chez tous les étudiants (les échanges entre les étudiants et l'enseignant, observés durant le déroulement de la manipulation 3, semblent le confirmer). Parmi les techniques de cette catégorie, les plus utilisées pour la réalisation des manipulations sont relatives au suivi de l'évolution d'une transformation chimique en traçant une courbe d'évolution du pH en fonction du volume de réactif (acide ou base) ajouté à la solution (34 occurrences) puis aux dosages de polyacides ou de polybases en utilisant un indicateur coloré (20 occurrences). Pour les autres catégories en relation avec le monde des théories et modèles (78 occurrences), certaines ont déjà été identifiées pour la résolution des exercices de terminale puis réutilisées en TD (indexées θn : 35 occurrences, soit 45%), d'autres sont identiques à celles introduites en première année d'université au cours des TD (indexées θn_{sup} : 4 occurrences soit 5%) et enfin de nouvelles techniques spécifiques nécessaires à la réalisation des TP ont été identifiées (indexées θn_{TP} : 39 occurrences soit 50%). Les plus utilisées sont celles qui consistent en l'utilisation de formules (45 occurrences, soit 58%). Contrairement au cas des TD, très peu d'entre elles sont en rapport avec un calcul de pH (3 occurrences seulement) et nombreuses sont celles qui sont utilisées pour la détermination de la composition d'une solution (concentration molaire ou titre pondéral) (27 occurrences, soit 35%).

Tableau 10 : Les différentes techniques repérées pour la résolution des tâches en TP de 1ère année d'université

Techniques à utiliser		Manip1	Manip2	Manip3	Manip4	Manip8	Total
Manipulatoires	0P1- Effectuer une pesée précise en utilisant une balance de précision	1			1		2
	0P2- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (fioler jaugée) pour préparer une solution sans perte du solide à dissoudre	1			1		2
	0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.	3	4	2	1	4	14
	0P4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser	2	3		1		6
	0P5- Agiter la solution pendant le dosage	2	3		1		6
	0P6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible	2	3		1		6
	0P7- Manipuler une solution d'acide commerciale en respectant les consignes de sécurité		1				1
	0P8- Utilisation de la verrerie adéquate pour préparer une solution par dilution		3				3
	0P9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH				2	1	4
	0P10- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une (des) solutions tampon de pH connu				2	1	4
	0P11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH				2	1	5
Utilisation des connaissances	0P12- La courbe de variation $pH = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en respectant certaines règles				2	1	3
	0P13- Tracer des tangentes parallèles à la courbe de part et d'autre du point d'inflexion correspondant à un saut de pH, tracer la perpendiculaire commune à ces tangentes puis la médiatrice du segment de droite ainsi délimité				2	1	3
	0I1- Pour effectuer un dosage on choisit un indicateur coloré dont la zone de virage encadre le pH au point d'équivalence	1	1			1	3
	0I2- Lors du dosage d'un polyacide on peut observer plusieurs points d'équivalence	1					2
	0I3- La différence observée entre résultats calculés a priori et résultats expérimentaux nécessite la prise en considération de la qualité de la réalisation du dosage et des incertitudes.	1					2
	0I4- Les deux acidités (basicité) d'un polyacide (polybase) peuvent être dosées séparément si $\Delta pK_A \geq 4$		2		1	1	4
	0I5- Lors du dosage d'un polyacide (polybase), la détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide			2			2
	0I6- Identifier en utilisant les équations de réaction du titrage l'entité chimique prépondérante aux différentes équivalences et leur caractère acide-base			2	2	2	4
	0I7- Pour préparer une solution tampon de pH donné il faut choisir le couple dont le pK_A est le plus proche de la valeur du pH désiré					1	1
	0I8- Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines					1	1
	0I9- diluer une solution de concentration C, n fois veut dire qu'on obtient une nouvelle solution de concentration $C' = C/n$.					1	1

2.4.3. Analyse de contenu concernant les polyacides et polybases

En ce qui concerne les nouvelles techniques qui ne sont abordées et utilisées qu'en TP, elles concernent principalement la préparation ou le dosage de polyacides ou de polybases (28 occurrences sur 39). Comme les discours théoriques qui les sous-tendent n'ont jamais été abordés ailleurs, il nous paraît nécessaire de présenter une analyse a priori de certaines tâches auxquelles elles se rapportent (pour les autres, voir annexe 9). Les techniques seront présentées en rapport avec le contenu théorique dont elles découlent.

Type de tâche C6- Calculer le volume de solution commerciale à prélever à partir des informations figurant sur l'étiquette du flacon de la solution commerciale : % en masse (95-97), densité (1,84) et masse molaire (98,07 g.mol.⁻¹).

026- La quantité de matière de H₂SO₄ dans la solution à préparer est $n = C_o \cdot V$.

025- Elle est égale à la quantité de matière d'acide dans le volume V_{sol} de solution commerciale à prélever $n_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} / M_{H_2SO_4} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}$.

07TP- $d = \rho_{solution} / \rho_{eau} = m_{solution} / V_{sol} \cdot \rho_{eau}$

08TP- La masse de H₂SO₄ représente X% de la masse de la solution

$m_{H_2SO_4} = X \cdot m_{solution} / 100 = X \cdot V_{sol} \cdot \rho_{eau} \cdot d / 100 \Rightarrow C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}$

$\Rightarrow V_{sol} = 100 (C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}) / (X \cdot \rho_{eau} \cdot d)$

Variante : concentration de la solution commerciale : $C_i = n_{H_2SO_4} / V$. Pour 1 litre de solution commerciale, $n_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} / M_{H_2SO_4} = 0,1 \cdot X \cdot d \cdot \rho_{eau} / M_{H_2SO_4} = C_i$.

027- La quantité de matière d'acide prélevé est égale à la quantité de matière d'acide dans la solution à préparer : $C_i \cdot V_{sol} = C_o \cdot V \Rightarrow V_{sol} = C_o \cdot V / C_i$

Remarque : les indications figurant sur l'étiquette étant approximative, l'acide étant très concentré, le volume V_{sol} de solution commerciale pour préparer la solution mère peut être prélevé en utilisant une burette ou même une éprouvette. Le titre de la solution mère sera déterminé précisément par dosage.

Type de tâche C3- Déterminer le titre exact C_o de la solution préparée en réalisant un dosage volumétrique à l'aide d'un indicateur coloré convenablement choisi (ici le rouge de phénol)

09TP- Les deux acidités de l'acide sulfurique ne peuvent être dosées séparément ($pK_{A1}(\text{solution aqueuse}) = 0$, $pK_{A2} = 2$)

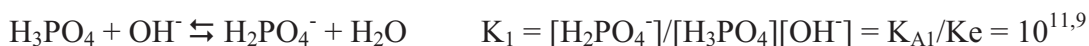
04TP- La réaction bilan correspondant au dosage des deux acidités s'écrit : $H_2SO_4 + 2 OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2 H_2O$

05TP- A l'équivalence on peut écrire $2 \cdot n_{H_2SO_4} = n_{OH^- \text{ ajouté}}$ soit $2 C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$ et donc $C_{H_2SO_4} = C_B \cdot V_{B,E} / 2 \cdot V_A$

Type de tâche C8- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution

010TP- La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

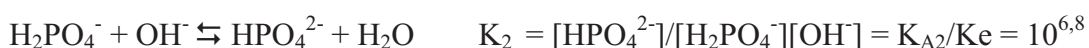
035, 015 et 017- L'équation de la réaction du dosage jusqu'au premier point équivalent est :



La réaction est quantitative. A l'équivalence tous les ions OH^- versés ont réagi avec l'acide H_3PO_4 en solution

029 $\Rightarrow n_B$ (versé) = $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (initial), soit $C_B \cdot V_{B,E1} = C_A \cdot V_A$ et $C_A = C_B \cdot V_{B,E1} / V_A$

035, 015 et 017- Entre le 1^{er} et le 2^{ème} point équivalent, l'équation de la réaction du dosage devient :



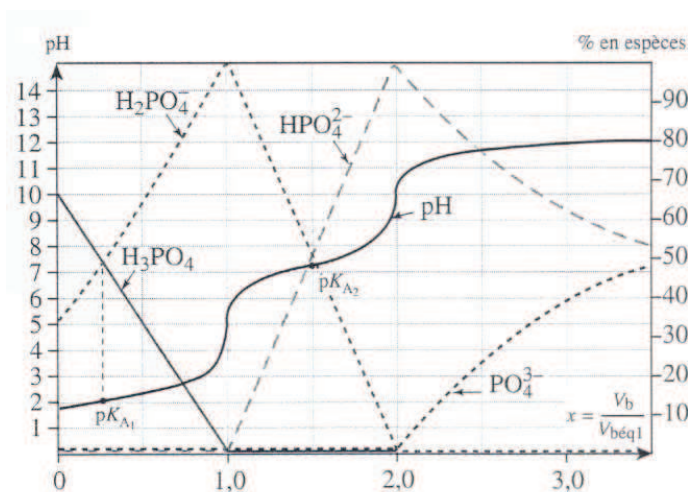
La réaction est encore quantitative

011TP- $\Rightarrow n'_B$ (versé entre E1 et E2) = $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ (solution) = n_A (initial) soit $C_B (V_{B,E2} - V_{B,E1}) = C_A \cdot V_A$. Comme $V_{B,E2} = 2 V_{B,E1}$, on doit retrouver la même valeur de C_A .

Pour déterminer C_A , il suffit donc de faire les calculs à la première équivalence.

Type de tâche C9- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la valeur des différents $\text{p}K_A$ de l'acide.

Pour résoudre cette tâche correctement, il convient de mettre en place une succession de techniques découlant des valeurs du pH en différents points de la courbe.



Simulation du dosage d'une solution d'acide phosphorique de concentration 0,050 mol.L⁻¹

La figure ci-dessus (Extraite de l'ouvrage Chimie II, HPrépa, Hachette) associe à la courbe de dosage la variation du pourcentage des entités chimiques en présence au cours du dosage. On constate que pour $V_b = 0$, plus de 30% de l'acide phosphorique a réagi avec l'eau pour former H_2PO_4^- . L'approximation acide faible n'est donc pas valable, ni en ce point, ni pour la première partie de la courbe. La relation $\text{pH} = \text{pK}_{A1} + \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ montre que pH sera égal à pK_{A1} lorsque les concentrations des formes acide et base seront égales, soit au point d'intersection des courbes représentant la variation du % des entités chimiques correspondantes. On en conclut que ce n'est pas à la première $\frac{1}{2}$ équivalence.

La succession des étapes d'un raisonnement correct ne peut être que la suivante :

030- $\text{pH} = \text{pK}_{A2}$ à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence (les entités présentes en quantités égales sont bien H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}).

012TP- Identifier en utilisant l'équation de réaction l'entité chimique prépondérante à l'équivalence et son caractère acide-base

013TP- (pour une entité chimique amphotère, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2})$). Comme $\text{pH}_{E1} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A1} + \text{pK}_{A2})$, relation donnée (elle a été établie en TD pour un mélange d'acide faible et de base faible) mais qui peut être retrouvée dans le cas d'une entité ampholyte comme H_2PO_4^- , on en déduit la valeur de pK_{A1} .

012TP- A la deuxième équivalence, c'est l'entité HPO_4^{2-} , également un ampholyte, qui est prépondérante :

013TP- donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{A2} + \text{pK}_{A3})$. On en déduit la valeur de pK_{A3} .

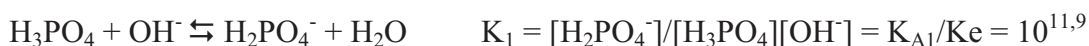
Aucune étude de cette courbe n'ayant été présentée aux étudiants, ni en cours, ni en TD, il revient à l'enseignant de TP d'explicitier la démarche à suivre.

Remarque : La troisième acidité est très faible ($\text{pK}_{A3} = 12$) ; aussi la réaction correspondant à son dosage a une constante de réaction peu élevée, c'est la raison pour laquelle on observe seulement deux sauts de pH. La première acidité étant relativement forte ($\text{pK}_{A1} = 2,1$), H_3PO_4 est initialement nettement ionisé ; aussi n'a-t-on pas $\text{pH} = \text{pK}_{A1}$ à la première demi-équivalence (Chimie II, HPrépa, Hachette).

Type de tâche C'8- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution (dans ce cas, une boisson) contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution

010TP- La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

035, 015 et 017- L'équation de la réaction du dosage jusqu'au premier point équivalent est :

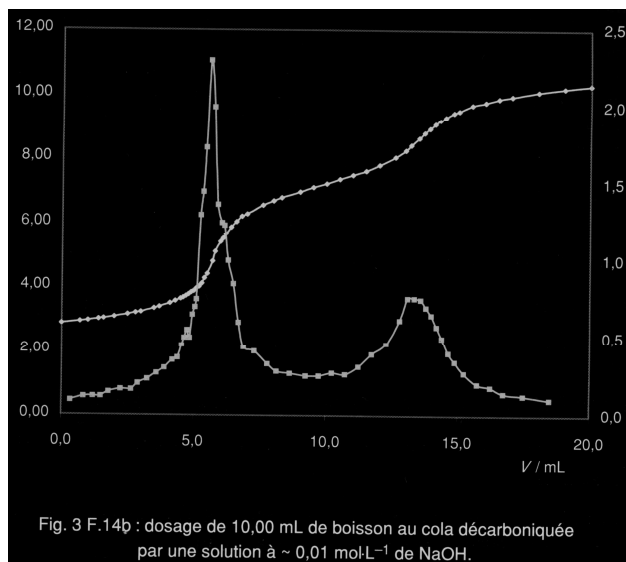


La réaction est quantitative. A l'équivalence tous les ions OH^- versés ont réagi avec l'acide H_3PO_4 en solution

$$029 \Rightarrow n_B (\text{versé}) = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{initial}), \text{ soit } C_B \cdot V_{B,E1} = C_A \cdot V_A \text{ et } C_A = C_B \cdot V_{B,E1} / V_A$$

02TP- Le titre pondéral est égal à $C_0 \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

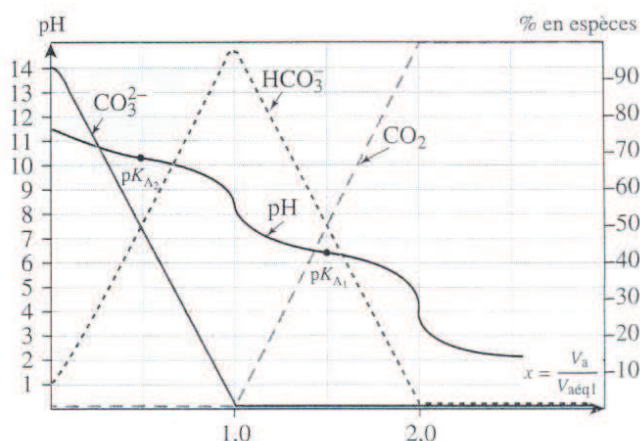
Cependant, dans ce cas, seule la prise en compte du volume de base versé à la première équivalence conduit à un résultat correct (à condition que la procédure d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans la boisson soit convenable : chauffer à reflux afin d'éviter l'évaporation de la solution ou tirer sous vide avec une trompe à eau).



En effet, l'examen de la courbe de dosage pH-métrique (Cachau-Herreillat, 2005) montre que V_{E2} est supérieur à $2 \cdot V_{E1}$. Ce qui s'explique généralement par la présence de CO_2 résiduel en solution et/ou par la présence d'autres espèces acides faibles (organiques ou minéraux) dans la boisson au cola (comme l'acide citrique par exemple).

Type de tâche C11- Interpréter l'allure de la courbe de dosage d'une polybase par un monoacide fort.

L'allure de la courbe de dosage (Extraite de l'ouvrage Chimie II, HPrépa, Hachette) est donnée ci-dessous.



Simulation du dosage d'une solution de Na_2CO_3 de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

09TP- Elle présente deux sauts de pH observables ($\text{pK}_{\text{A}2} - \text{pK}_{\text{A}1} = 3,9$), les deux bases CO_3^{2-} et HCO_3^- peuvent-être dosées séparément.

035- Les équations des réactions de dosage sont les suivantes :



030- Les courbes de variation des % en espèces montrent qu'il est possible de déduire de la valeur des pH aux premier et second points de $\frac{1}{2}$ équivalence les valeurs de $\text{pK}_{\text{A}2}$ et $\text{pK}_{\text{A}1}$ (10,3 et 6,4).

012TP et 013TP- A la première équivalence, l'entité chimique prépondérante est HCO_3^- : $\text{pH}_{\text{E}1} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{A}1} + \text{pK}_{\text{A}2})$

012TP et 023- A la deuxième équivalence, l'entité chimique prépondérante est l'entité acide $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$: $\text{pH}_{\text{E}2} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{\text{A}1} - \log C')$

2.4.4. Analyse du savoir enseigné relatif aux dosages

Nous allons dans ce paragraphe comparer les contenus de savoir dont disposent, à travers le fascicule de TP et les interventions enseignantes, les étudiants pour réaliser les tâches qui leur sont proposées avec le savoir de référence relatif aux dosages acide-base dans le cadre du modèle de Brønsted.

Les informations contenues dans le fascicule de TP

En ce qui concerne les deux premières manipulations, aucun rappel théorique portant sur les polyacides n'est donné et nous avons déjà signalé le problème posé par la représentation de la courbe de suivi pH-métrique du dosage de l'acide oxalique par une courbe correspondant au dosage d'un monoacide faible.

Les rappels théoriques figurant dans le fascicule relatifs à la manipulation 3 concernent en premier lieu les monoacides et monobases : expression des constantes d'équilibre K_{A} et K_{B} et relation entre la valeur numérique des constantes et la force des acides et des bases ;

détermination graphique du pK_A d'un acide (d'une base) faible (affirmation que $[A^-] = [AH]$ et donc que $pH = pK_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence sans discussion de l'approximation permettant cette affirmation) et présentation des électrodes permettant la mesure du pH à l'aide d'un pH-mètre. Les « rappels théoriques » relatifs aux polyacides qui viennent ensuite, se limitent à l'écriture des trois équilibres correspondant aux trois acidités de l'acide phosphorique, à l'affirmation que compte tenu de l'écart important entre les valeurs numériques des trois constantes les réactions mises en jeu lors du dosage seront bien successives et en donnant les expressions du pH aux deux points équivalents de la courbe : $pH_1 = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$ et $pH_2 = \frac{1}{2} (pK_{A2} + pK_{A3})$. Aucune relation n'est faite entre la valeur numérique de la première constante d'acidité et la force d'un acide alors que cette relation figure en début des rappels dans le fascicule sous la forme : « K_a est faible ($\sim 10^{-4}$): la réaction est limitée, on dit que l'acide est faible et sa base conjuguée aussi » (dans le cas de H_3PO_4 , K_{A1} étant égale à $10^{-2,1}$, l'acide ne peut donc être qualifié de faible) ; aucune indication ne permet à l'étudiant de comprendre pourquoi, dans le cas de l'acide phosphorique, les deux premières acidités peuvent être dosées séparément alors que dans le cas des acides oxalique et sulfurique ce n'était pas possible ; aucune justification de l'expression du pH aux deux points équivalents n'est donnée par la prise en considération du caractère amphotère des entités chimiques prépondérantes en ces deux points (rappelons que la démonstration de la formule est réalisée lors des TD). On peut regretter l'utilisation d'une formulation incorrecte pour l'interprétation de la troisième partie de la courbe : « Enfin la troisième partie de la courbe correspondra à la neutralisation de la troisième acidité ». En effet, si l'on n'observe pas de saut de pH pour la troisième acidité c'est parce que la réaction $HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_2O$ n'est pas quantitative et qu'elle ne peut donc être considérée comme étant la seule réaction prépondérante.

La manipulation 4 n'étant précédée d'aucun rappel théorique, le commentaire de l'allure de la courbe de dosage de la polybase demandé aux étudiants ne pourra être que très limité par rapport à notre analyse a priori.

En ce qui concerne les solutions tampon, les rappels théoriques permettent aux étudiants de réaliser les tâches qui leur sont demandées. On peut cependant s'interroger sur la non concordance entre la définition donnée du pouvoir tampon : « On peut définir le pouvoir tampon d'une solution comme étant le nombre de moles d'équivalents d'acide fort ou de base forte nécessaire pour faire varier le pH d'un litre de solution tampon d'une unité de pH » et la formule donnée permettant le calcul du pouvoir tampon α (et non β comme indiqué dans le

cours) = $\Delta C / \Delta pH$ « où ΔpH est la valeur absolue de la variation de pH provoquée par l'addition de $\Delta C \text{ mol.L}^{-1}$ de base forte ou d'acide fort. »

La non-conformité du vocabulaire utilisé avec le modèle de Brønsted

De nombreuses utilisations de termes ou d'expressions (soulignés dans les exemples qui suivent) plus conformes au modèle d'Arrhenius qu'à celui de Brønsted ont été relevées dans le fascicule de TP :

- « Le but de cette manipulation est de doser des solutions acides et basiques par pH-métrie en traçant leurs courbes de neutralisation. »

- « Au point d'équivalence, la courbe présente un point d'inflexion pour lequel la solution ne contient que le sel résultant de la réaction de salification suivante: $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$ »

- « Lors du dosage de l'acide faible par la soude (NaOH) le sel résultant sera totalement dissocié en A^- et Na^+ . Mais l'anion A^- , base conjuguée de l'acide faible, s'hydrolyse selon : $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$ ».

- « Ainsi la première partie de la courbe de dosage correspondra seulement à la neutralisation de la première acidité. »

Le terme de neutralisation (ou de ½ neutralisation) se retrouve très souvent dans le fascicule. Rappelons qu'il n'a aucun sens dans le cadre du modèle de Brønsted et qu'il n'apparaît donc pas dans les programmes et les ouvrages du secondaire.

Les informations issues des interventions de l'enseignant

Nous ne rendrons compte ici que de l'observation de la séance de TP relative au dosage de l'acide phosphorique.

L'enseignant guide les étudiants en leur précisant les techniques manipulatoires à mettre en œuvre pour la réalisation des tâches pratiques conduisant au tracé de la courbe :

θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

θP5- Agiter la solution pendant le dosage

θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH

θP10- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une (des) solutions tampon de pH connu

θP11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH

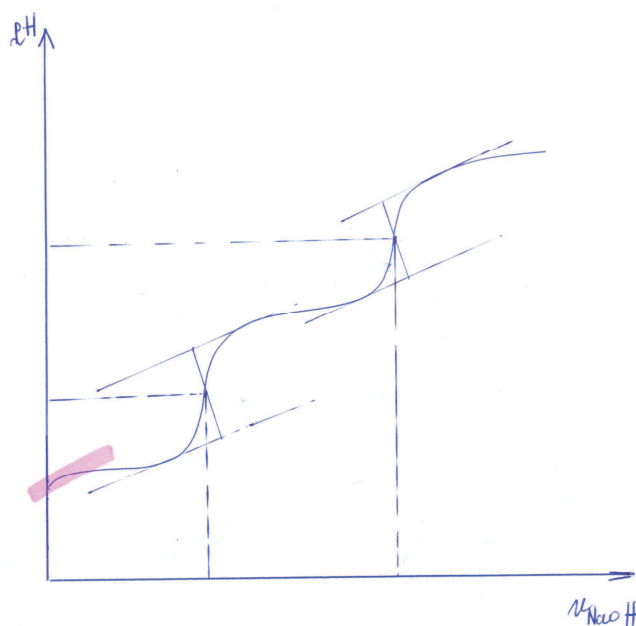
On peut toutefois regretter que l'explication de la nécessité de ne pas laisser une électrode combinée à l'air libre repose sur des considérations approximatives : « L'électrode ne doit pas

rester longtemps à l'air libre parce qu'à l'extrémité, il y a une paroi poreuse, la solution de KCl peut s'évaporer. ». Ce n'est pas l'évaporation de la solution de KCl qu'il faut prendre en considération mais le fait que comme le fonctionnement de l'électrode résulte d'un échange d'ions entre sa paroi et la solution, cette paroi doit toujours être humide.

La technique $\theta P12$ (La courbe de variation $pH = f(V_{\text{versé}})$ doit être présentée en respectant certaines règles) est rappelée à partir de commentaires faits par l'enseignant sur les courbes que lui présentent certains étudiants. A cette occasion on relèvera un autre commentaire fait par l'enseignant : « Ok, les valeurs trouvées sont proches des valeurs théoriques » alors que les écarts entre les valeurs des différents pK_A proposées par deux étudiants ($pK_{A1} = 2,6$ et $2,5$; $pK_{A2} = 6,8$ et $6,7$; $pK_{A3} = 11,6$ et $11,3$) et les valeurs théoriques figurant dans le fascicule : $2,1$; $7,2$ et 12 ne sont pas négligeables. En TD, de tels écarts sur des valeurs de pH auraient justifiés une remise en compte des approximations. Il aurait suffi de dire que c'est la valeur du pK_{A2} , égal au pH à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence, qu'il fallait introduire dans les expressions donnant le pH à l'équivalence pour retrouver des valeurs plus correctes.

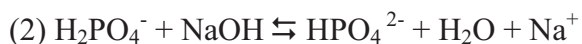
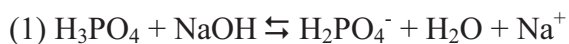
Lorsque tous les étudiants ont tracé leurs courbes de dosage (de la solution d'acide et du coca-cola), une présentation orale par l'enseignant des techniques à utiliser pour répondre aux différentes questions figurant dans le fascicule a lieu.

L'allure de la courbe de dosage présentée aux étudiants, qui a été reproduite dans la figure suivante, montre que pour l'enseignant la première acidité de l'acide phosphorique est considérée comme faible (partie surlignée dans la figure).



Cette courbe est utilisée pour une présentation claire de la méthode des tangentes permettant de déterminer les coordonnées des points équivalents : « $\theta P13$ - Tracer des tangentes

parallèles à la courbe de part et d'autre du point d'inflexion correspondant à un saut de pH, tracer la perpendiculaire commune à ces tangentes puis la médiatrice du segment de droite ainsi délimité ». Sont ensuite écrits au tableau les trois équilibres correspondant aux trois acidités avec les expressions des trois K_A , puis les équations de réactions relatives aux dosages des deux premières acidités, sous leur forme complète :



Durant l'écriture de ces différentes équations de réactions sont utilisés des termes du modèle d'Arrhenius : « H_3PO_4 est un polyacide, un triacide selon Brønsted, il libère 3H^+ », « Lorsque j'ajoute la base, le pH augmente jusqu'à un 1^{er} saut d'où neutralisation de la 1^{ère} acidité » (phrase suivie de l'écriture de l'équation 1). Tout d'abord, dans le modèle de Brønsted, l'acide ne « libère » pas des protons, il les « échange » avec une base et le terme de neutralisation n'a pas de sens. Ensuite, la deuxième phrase peut conduire à une conception erronée dans l'esprit des étudiants : l'augmentation du pH dans la première partie de la courbe est uniquement due à l'ajout de la solution de soude sans qu'une succession de transformations chimiques se produisent (conception de type mélange), la transformation n'a lieu que durant le saut de pH (ou à l'équivalence). Conception qui ne peut être que renforcée par le début de l'explication donnée pour calculer la concentration en matière apportée de H_3PO_4 dans la solution : « *Au 1er point d'équivalence, qu'est-ce que j'ai comme relation ? $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$, etc.* ». Dans l'élaboration des relations permettant le calcul des concentrations des différentes solutions, la notation utilisée pour les concentrations mérite d'être discutée. Ce que l'on cherche n'est pas la concentration en solution de l'entité H_3PO_4 (que l'on doit effectivement noter $[\text{H}_3\text{PO}_4]$) mais la concentration en « matière apportée » (ou concentration initiale) de l'acide en solution : $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (la remarque est valable pour la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium).

Le fait que la troisième acidité ne puisse être dosée est expliqué par une phrase très ambiguë, « *la variation de la 3^{ème} (acidité) est trop rapide, on n'arrive pas à la détecter* » qui est très éloignée de la bonne justification. Cette phrase est suivie par : « *Pour la détecter, on introduit Ag^+ selon: $\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{H}^+$* ». Ne court-on pas le risque que les étudiants pensent alors que c'est cette équation de réaction qui est associée au dosage de la troisième acidité ?

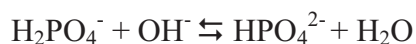
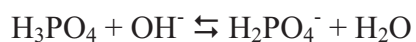
La procédure de détermination des $\text{p}K_A$ est ensuite présentée en conformité avec ce qui est indiqué dans le fascicule de TP. Le fait que pH soit toujours égal à $\text{p}K_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence semble être une évidence non sujette à discussion.

Enfin, aucun commentaire n'est fait sur la constatation que sur la courbe de suivi pH-métrique du dosage de l'acide phosphorique dans le coca-cola, $V_{E,2} > 2 V_{E,1}$ et donc que dans ce cas seul le premier point équivalent doit-être retenu pour faire le dosage.

2.4.5. Appropriation par les étudiants des contenus de savoir relatifs aux dosages des polyacides et des polybases :

Seront analysés ici les comptes rendus de la manipulation 3 figurant dans les cahiers de TP de 7 étudiants (Et1 à Et7). Dans ces comptes rendus figurent :

- En introduction, l'écriture des équilibres correspondants aux trois acidités de l'acide phosphorique accompagnés de l'expression des constantes d'acidité en fonction des concentrations (Et2, Et3, Et5, Et6 et Et7). Et1 se contente de donner l'expression de K_{A1}
- Puis, l'écriture des équations de réactions pour les 3 « neutralisations », expression qui figure dans le fascicule de TP et qui est utilisée par l'enseignant observé (Et3 à Et7)

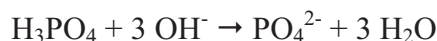


Notons que Et3, Et5, Et6 et Et7, bien qu'écrivant l'expression de la constante d'équilibre, utilisent une simple flèche pour séparer les deux membres des équations. Cela résulte vraisemblablement du fait qu'une réaction de dosage est dite « totale ».

La troisième réaction, identifiée par les étudiants à la troisième « neutralisation » est celle figurant en remarque dans le fascicule, et reprise de façon maladroite par l'enseignant, lorsqu'il est question d'indiquer la procédure à suivre pour détecter la troisième acidité qui ne peut être détectée par un dosage pH-métrique :



- Les étudiants Et1 et Et2 n'envisagent pas le dosage successif des différentes acidités, ils écrivent l'équation globale de la réaction du dosage :



Equation écrite de façon incorrecte par Et2 sous la forme



- Il convient de noter que si le mot neutralisation apparaît souvent dans les comptes rendus des étudiants, cela est du au fait qu'il figure dans le fascicule de TP et qu'il est souvent utilisé par l'enseignant.
- La réalisation de la tâche (P9) « Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (allure régulière, titre, échelles, graduation des axes) » fait apparaître certaines imperfections (cf. Annexe 10)

- Seul le titre d'un graphe est conforme à la consigne donnée par l'enseignant : « *Courbe de dosage pH-métrique d'une solution d'acide phosphorique* » et Et1 ne donne aucun titre à sa courbe.

- L'allure de 3 courbes d'entre elles (Et1, Et2, Et4), qui est loin d'être régulière, montre de plus que la tâche pratique (P8) « *Effectuer une suite de relevés de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe* » n'est pas réalisée de façon convenable

- La réalisation de la tâche (P10) « *Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées de points équivalents* » n'est correctement réalisée que par 4 étudiants (Et3 à Et6). Et2, Et5 et Et7 se contentent de tracer les tangentes, sans les utiliser pour déterminer les coordonnées du point équivalent, Et1 ne les trace pas.

- La tâche (C8) « *Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution* » n'est correctement menée à son terme que par 4 étudiants (Et3, Et4 qui ne donnent pas de valeurs numériques, Et6 et Et7). Ces étudiants écrivent qu'à la première équivalence $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{NaOH}}$ et en déduisent que $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH,E1}} / V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$. La notation utilisée pour les concentrations, qui est celle présentée par l'enseignant, a déjà été discutée.

L'erreur commise par Et1 et Et2 résulte de leur écriture de l'équation de « la réaction du dosage ». Ils écrivent en effet que « à l'équivalence $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/3 n_{\text{NaOH}}$ » avec $V_{\text{NaOH,E}} =$ volume nécessaire pour « neutraliser les 3 acidités ». Et5 écrit la même relation entre les quantités de matière à l'équivalence mais ne fait pas intervenir le coefficient 1/3 dans l'application numérique

- « *Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la valeur des différents pK_A de l'acide* » est une tâche dont la réalisation semble présenter des difficultés. Elle n'est pas traitée par Et5 et Et7 ; Et1 se contente d'écrire que $\text{pH} = \text{p}K_{A1}$ à la première $1/2$ équivalence et $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ à la deuxième $1/2$ équivalence sans donner de valeurs numériques, enfin Et2 tente d'appliquer la procédure exposée dans le texte du fascicule et reprise par l'enseignant mais se trompe dans la valeur de $\text{p}K_{A1}$ et donc les autres valeurs des $\text{p}K_A$ sont erronées. Les trois autres étudiants (Et3, Et4 et Et6) appliquent la procédure indiquée et donnent des valeurs de $\text{p}K_A$. Notons que aucun ne tente de valider la valeur trouvée pour $\text{p}K_{A2}$ en la comparant au pH à la deuxième $1/2$ équivalence et que Et4 mentionne dans son compte rendu les $\text{p}K_A$ tirés des données du manuel mais ne discute pas de la différence entre ces valeurs (2,1 ; 7,2 et 12) et celles trouvées en suivant la procédure (2,5 ; 6,7 et 11,3).

- Enfin, la dernière tâche « *Exploiter le tracé d'une courbe de dosage d'un produit d'usage courant contenant un polyacide dont on connaît la nature en vue de déterminer la teneur en acide (C_a et teneur pondérale) de ce produit* » n'est correctement réalisée que par Et3, Et6 et Et7. Et4 précise bien la technique à utiliser mais ne donne pas de valeurs numériques, Et2 persiste dans son erreur en écrivant qu'à l'équivalence $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/3 n_{\text{NaOH}}$, Et1 et Et5 ne traitent pas la tâche. En outre, l'allure de la courbe de dosage pH-métrique n'est convenable que pour deux étudiants (Et3 et Et7), approximative pour Et6 et incorrecte pour Et2 et Et4. Quatre étudiants (Et3, Et4, Et6 et Et7) trouvent des valeurs acceptables pour V_{E1} et V_{E2} (voisins de 3,5 mL et 9 mL) mais aucun ne remarque que $V_{E2} > 2 V_{E1}$.

Commentaires

De l'analyse des sept comptes rendus on peut en déduire que la réalisation des tâches pratiques et conceptuelles relatives au tracé et à l'exploitation d'une courbe de suivi pH-métrique du dosage d'une solution contenant un polyacide présente certaines difficultés, aussi bien dans la réalisation du tracé d'une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement que dans l'exploitation de ce tracé pour en déduire des informations sur la composition de la solution ou les différents pK_A du polyacide.

On peut donc penser qu'il n'est peut-être pas très judicieux de demander aux étudiants de réaliser la mise en relation du registre empirique et du domaine des théories et modèles relatifs à un objet de savoir nouveau : une courbe de suivi pH-métrique de dosage d'une solution contenant un polyacide. Il nous semblerait plus pertinent d'aborder l'étude des courbes de suivi pH-métrique de dosages de mono et polyacides en d'autres lieux (cours et TD), en favorisant leur mise en relation avec les calculs de pH, avant de proposer aux étudiants la réalisation de tâches demandant le tracé et l'interprétation de telles courbes.

3. LE RAPPORT PERSONNEL AU SAVOIR DES ENSEIGNANTS UNIVERSITAIRES

Nous avons dit que le travail de mise en scène du savoir repose sur ce que les auteurs anglo-saxons dénomment "Pedagogical Content Knowledge" (PCK). Dans le but d'éclaircir notre réflexion sur la transition lycée-université, nous avons cherché à identifier en interrogeant huit enseignants ayant enseigné en TD et en TP durant l'année universitaire 2005-2006 qu'elles étaient leurs « *connaissances curriculaires* » (connaissance des programmes du secondaire et compétences exigibles), leurs « *connaissances didactiques* » (difficultés d'apprentissage, prise en compte des conceptions et gestion des erreurs) et leurs « *connaissances disciplinaires* » (les nécessaires savoirs disciplinaires et le rôle joué par la modélisation et les modèles dans la

construction des connaissances) (Annexe 11). Nous présenterons ci-dessous une synthèse de leurs réponses.

3.1. « Connaissances curriculaires »

Dans leur ensemble, les enseignants citent plusieurs notions effectivement apprises en terminale que devraient maîtriser les étudiants pour comprendre la partie de leurs enseignements relatifs aux notions d'acide et de base : donner la définition d'un acide et d'une base (éventuellement pour l'un d'entre eux en ce qui concerne la base), d'un couple acide/base, écrire correctement une équation de réaction, écrire la constante d'acidité et la constante d'équilibre d'une réaction acide-base, maîtriser la différence entre un acide fort et un acide faible (valeurs des K_A ou pK_A), connaître la définition et le fonctionnement d'un indicateur coloré (critère de choix, zone de virage), savoir à quoi sert un dosage, connaître les différents types de dosage (pH métrique, volumétrique). Cependant certains font preuve d'une méconnaissance des compétences attendues à ce niveau en signalant : la définition de Lewis des acides et des bases, expliquer les raisons pour lesquelles on fait les approximations pour les calculs de pH, tenir compte du principe de conservation de la matière et principe de neutralité électrique (qui sont juste mentionnés et ne font pas l'objet d'applications), déterminer le milieu obtenu à l'équivalence et calculer le pH du mélange (alors que seule la valeur du pH est donnée suivant le dosage considéré), les polyacides tel que H_3PO_4 (qui ne sont pas enseignés), la connaissance de la relation $pH = pK_A + \log [A^-]/[AH]$ pour les solutions tampon (qui ne sont abordées qu'à partir de la courbe de suivi pH-métrique du dosage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium). Enfin, un enseignant qui pense que la notion de neutralisation n'a pas de sens, ajoute « *mais malgré tout, on doit l'introduire vu que c'est un terme vu par les étudiants.* », alors que ce terme ne figure plus ni dans les programmes ni dans l'ouvrage de terminale.

3.2. « Connaissances didactiques »

En ce qui concerne les difficultés repérées, la grande majorité des enseignants citent, par rapport aux connaissances supposées acquises en terminale :

- le manque de connaissance des définitions des acides et des bases (*pour eux un acide c'est l'existence de H^+*), des relations entre le pH et la constante d'acidité ;
- la difficulté à percevoir l'échelle logarithmique du pH et du pK_A ;
- la difficulté à écrire l'expression de la constante d'acidité et à différencier les deux équilibres $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ et $AH + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$: « *Ils ne font pas la distinction entre ces deux réactions et ne savent pas K_A . Lorsqu'on leur demande d'écrire l'équilibre*

d'ionisation d'un acide, ils peuvent ressortir soit l'une soit l'autre » ;

- le rôle et le fonctionnement d'un indicateur

En ce qui concerne les connaissances enseignées en première année d'université, les difficultés repérées en TD et/ou TP par sept enseignants sont :

- les calculs de pH « *avec tout ce qu'on doit faire comme approximations* », et la justification de ces approximations ;

- la compréhension de la réaction limitée entre un acide faible ou une base faible et l'eau : « *D'après eux, un acide en solution se dissocie totalement, le mot limité n'est pas clair chez eux* ».

- la modélisation à l'échelle microscopique de la composition d'une solution, en particulier pour les acides et bases faibles : quelle est la nature des entités chimiques en solution ?

- l'identification des espèces en défaut par rapport aux autres ;

- la notion de force des acides et des bases ;

- l'utilisation de la formule $\text{pH} = -\log C$ dans n'importe quel cas ;

- les notions de polyacide et de polybase ;

- l'application systématique dans les dosages de la relation $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,Eq}$

- la notion de solution tampon et surtout la difficulté à effectuer les calculs pour la préparation d'une solution tampon.

Un seul enseignant indique qu'il n'y a pas de difficulté, sauf « *lorsque j'introduis la notion de sel* ». Signalons que cette notion n'est plus objet d'enseignement en terminale.

Pour la totalité des enseignants, la prise en compte des difficultés se limite à des rappels, souvent systématiques sans vérification que les étudiants ont ou non compris. La gestion des difficultés semble donc de la responsabilité des étudiants car pour eux la compréhension des concepts du domaine des acides et des bases est facile : « *D'une façon générale, je pense que ce sont des notions à la portée d'un étudiant moyen* », « *Oui, il suffit de bien comprendre les principes pour que ce soit facile* », « *Oui, il suffit de se rappeler et d'avoir des documents* », etc. Pour l'un des enseignants, cette facilité est relative : « *Oui, si on exclue tous les calculs fastidieux et longs avec des pièges dans les exercices (approximations)* ». Un seul enseignant estime que ces notions ne sont pas faciles à comprendre et donc que les étudiants « *doivent fournir un effort* ».

3.3. « Connaissances disciplinaires »

Relatives au contenu

Dans les réponses des enseignants aux diverses questions qui leur ont été posées apparaissent des formulations qui traduisent dans leur esprit l'existence d'un modèle des acides et des bases pouvant être qualifié de mixte (Arrhenius associé à Brønsted). En voici quelques exemples qui montrent une compréhension limitée du modèle de Brønsted

• *Concernant les définitions*

- Un enseignant qui précise « *On travaille avec la théorie de Brønsted, Arrhenius non, même pas un rappel* » donne ailleurs comme illustration de ce qu'est un acide et une base : *Base* → *OH* et *Acide* → H^+ ;

- Un autre enseignant qui semble considérer qu'il y a deux catégories de bases : « $B^- + H^+ = BH$, la base capte un ou plusieurs protons. Il y a aussi les hydroxydes qui cèdent *OH* comme *NaOH* » ;

- Ce même enseignant mélange le modèle de Brønsted et le modèle de Lewis en disant : « *la 2^{ème} théorie* (celle de Brønsted, la première étant celle d'Arrhenius) *qui explique sa basicité par le fait qu'une base capte un ou plusieurs protons : $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ en montrant bien que ce proton va se fixer sur le doublet libre de l'azote* ». Pour utiliser correctement le modèle de Brønsted il aurait été préférable de préciser que c'est par réaction avec l'eau ou un acide que le transfert de proton peut se produire.

• *Concernant le rôle joué par l'eau*

L'équation de réaction $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ est qualifiée d'équation de la réaction de dissociation de l'acide par un grand nombre d'enseignants, comme du temps d'Arrhenius. On pourrait à la rigueur parler de réaction d'ionisation mais la formulation la plus rigoureuse au sens de Brønsted est : équation de la réaction entre l'acide et l'eau

• *Concernant les réactions acide/base*

Elles sont en général correctement écrites en faisant intervenir deux couples acide-base mais elles sont parfois accompagnées de considérations qui montrent une certaine confusion. On retrouve par exemple dans une réponse d'enseignant une formulation correspondant au modèle d'Arrhenius : « *Ils doivent maîtriser la notion de mélange d'un acide et d'une base, d'où la formation d'un sel* ».

D'autres confusions avec le modèle d'Arrhenius apparaissent dans l'écriture des équations de réactions. Par exemple, associée à une interprétation d'une réaction acide/base par un échange d'un proton, l'écriture d'une équation complète : « *Un acide va céder un H^+ qui va être capté*

par la base comme $HCl + NaOH \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$ » (écriture qui se retrouve chez divers enseignants) ou bien pour un autre enseignant : « tous les ions H^+ présents en solution réagissent avec les ions OH^- ajoutés, c'est général ». Une autre écriture d'équation de réaction entre un polyacide et l'hydroxyde de sodium, toujours écrite de façon complète, fait apparaître une méconnaissance des phénomènes mis en jeu. La seule écriture de l'équation bilan ($H_3PO_4 + 3NaOH \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{3-} + 3H_2O$) ne peut être satisfaisante selon Brønsted car contrairement à ce que dit l'enseignant, cette équation ne représente pas le phénomène chimique qui se passe.

Enfin, un autre enseignant semble faire la confusion entre réaction instantanée et réaction totale, alors qu'elle est seulement quantitative : « Par exemple, la réaction $HCl + NaOH \rightarrow H_2O + (Na^+ + Cl^-)$, c'est une réaction instantanée, pas de retour »

• *Concernant la Neutralisation*

Rappelons que ce terme, issu du modèle d'Arrhenius, n'a plus de sens dans le cadre du modèle de Brønsted. Cependant, à l'exception d'un enseignant qui dit que l'utilisation du terme de neutralisation n'est pas correcte, n'a pas de sens, tous les autres l'utilisent dans leurs enseignements et parfois avec des sens différents :

- Toute réaction entre un acide et une base est une réaction de neutralisation : « ça s'appelle une réaction de neutralisation qui est rapide et totale donc elle sert comme réaction de dosage » dit l'un ; « Oui, une réaction acide-base est une réaction de neutralisation. Pour moi c'est normal » affirme un autre. Cette conception de la neutralisation apparaît également dans le commentaire : « la courbe obtenue $pH=f(V_a \text{ ou } V_b)$ est la courbe de neutralisation de A par B, on a A on va la doser par B jusqu'à neutralisation totale de A. ».

- La réaction de neutralisation, qui est définie par un enseignant comme « la compensation de la quantité de matière d'acide par une quantité de matière de base versée », ne se produit qu'à l'équivalence : « A l'équivalence, j'introduis la notion de neutralisation c'est-à-dire $n_{H^+} = n_{OH^-}$ », cependant, il ne faut pas toujours dire que le nombre de moles d'acide est égal au nombre de moles de base donc « En donnant l'exemple de H_3PO_4 par exemple où à la neutralisation on doit avoir $n_{H_3PO_4} = 1/3 n_{NaOH}$ », ce qui ne correspond ni à l'équivalence, puisque dans ce cas on détecte deux volumes équivalents, ni à la neutralisation puisque la troisième réaction n'est pas quantitative. Deux autres enseignants insistent sur la nécessité de prendre en compte les coefficients stœchiométriques « de la réaction chimique » (et non de l'équation de réaction) pour déduire le titre de la solution inconnue, mais l'un d'eux termine en disant « $n_{acide} = n_{base}$ quelque soit la neutralisation acido-basique ». Cet enseignant, comme ceux qui pensent que c'est au point d'équivalence qu'il y a neutralisation, précise dans la réponse à une

autre question : « *Donc une réaction acide-base n'est pas toujours une réaction de neutralisation. Ça dépend du nombre de moles d'acide et de base mis en jeu* » et il apparaît dans son commentaire une conception de la neutralisation conforme à celle d'Arrhenius puisqu'il indique qu'il y a neutralisation lorsque « *La quantité de H^+ est égale à la quantité de OH^-* ».

Relatives aux modèles dans la construction des connaissances

Pour tous les enseignants, la notion de modèle ne s'applique pas aux acides et aux bases, elle est réservée à l'atome, la liaison chimique, la stéréochimie ou la cristallographie. Ils s'accommodent du terme Théorie utilisé dans le questionnement et l'utilisent dans leurs réponses. Un seul préfère le remplacer par « définition ». Et pourtant il n'y a pas de théorie générale des acides et des bases, le champ conceptuel des acides et des bases repose sur une modélisation des transformations chimiques mises en jeu par des réactions chimiques et leur schématisation sous forme d'équations de réactions qui diffèrent suivant les définitions adoptées. Chaque modèle a pris naissance pour tenter d'interpréter un certain nombre de faits observés dans le champ empirique.

Ce sont les définitions de Brønsted puis de Lewis qui sont généralement présentées aux étudiants. La plupart des enseignants se contentent de les présenter sans indiquer pourquoi elles ont été introduites et en quoi elles se rejoignent. D'autres au contraire, soit expliquent tout simplement que « *la théorie de Lewis englobe la première théorie en partant de quelques contre exemples dont la théorie de Brønsted n'arrive pas ou incapable d'expliquer* », soit essaient de proposer une définition générale d'un acide : « *Un acide dispose d'une propriété électrostatique caractérisée par un déficit d'électrons* », définition qui peut conduire les étudiants à confondre réaction acide-base et réaction d'oxydoréduction.

La définition d'Arrhenius n'est pas toujours présentée aux étudiants « *parce qu'il me semble que c'est une théorie dépassée par les deux autres* » dit un enseignant. Deux enseignants présentent cependant les limites de la définition d'Arrhenius par rapport à celle de Brønsted en disant simplement que « *L'une est valable dans n'importe quel solvant et l'autre est valable dans le cas de l'eau* » ou en passant du modèle d'Arrhenius à celui de Brønsted « *en citant un exemple connu (l'ammoniac) qui ne peut pas être expliqué par la 1^{ère} théorie* » (celle d'Arrhenius)

Et puis il y a ceux qui n'introduisent que le modèle de Brønsted, qui est celui utilisé en TD et en TP, en estimant que c'est à l'enseignant de cours que revient la charge de présenter les différentes définitions.

Enfin, ils ne pensent généralement pas qu'une définition des acides et des bases est meilleure qu'une autre, ils disent qu'elles sont complémentaires, que chaque définition a son importance ou que l'une est plus générale que l'autre. Un enseignant en estimant que « *C'est la même idée de base* », pour les trois définitions qu'il donne, semble ne pas avoir perçu l'importance des définitions de Brønsted et de Lewis pour généraliser la notion de base dans les milieux non aqueux.

Commentaires

De l'analyse de ces entretiens on peut conclure que le PCK (Pedagogical Content Knowledge) des enseignants universitaires intervenant en première année en TD et en TP est loin d'être parfait :

- ils ne connaissent pas tous les compétences attendues pour un élève en fin de quatrième année du secondaire ;
- s'ils connaissent généralement les difficultés que sont susceptibles de rencontrer les étudiants, comme ils pensent que la compréhension des objets de savoir relatifs aux acides et aux bases qu'ils enseignent est facile, il revient aux étudiants de gérer leurs difficultés ;
- ils se sont construit un modèle mixte où les vocabulaires et les symbolismes des modèles d'Arrhenius et de Brønsted se mélangent ;
- ils ne voient pas la nécessité d'insister sur ce qui différencie les différentes « définitions » (et non modèles) des acides et des bases

4. CONCLUSION

Le savoir à enseigner

L'enseignement des objets de savoir relatifs aux acides et aux bases occupe une place non négligeable dans l'enseignement de la chimie de la deuxième année du secondaire à la première année de l'enseignement supérieur. Au cours des différents niveaux d'enseignement la modélisation des acides et des bases va évoluer. On passe du modèle d'Arrhenius en deuxième année au modèle de Brønsted en quatrième année (introduit actuellement en troisième année) puis à l'université, en première année où est également introduit le modèle de Lewis. Mais les raisons de ces changements de modèles ne sont pas toujours explicitées de façon claire et une attention insuffisante semble apportée à ce qui les différencie, par exemple, en solution aqueuse, libération d'un ion H^+ par une substance acide pour Arrhenius (l'eau ne joue que le rôle de solvant), échange d'un proton lors d'une réaction entre une entité (moléculaire ou ionique) acide et l'eau pour Brønsted (l'eau joue ici le rôle d'une base). Il en résulte un manque de rigueur dans l'utilisation du vocabulaire et/ou du formalisme conduisant

parfois à la présentation de modèles hybrides susceptibles d'induire chez les élèves ou les étudiants des conceptions alternatives ou de conduire à des difficultés de compréhension.

Depuis la deuxième année à la quatrième année de l'enseignement secondaire, on parle :

- du produit ionique de l'eau en relation avec son caractère amphotère (caractère qui n'a de sens qu'avec le modèle de Brønsted) ;
- de la force respective des acides et des bases, en relation avec la dissociation totale ou partielle de la substance dans le cadre du modèle d'Arrhenius puis en relation avec la valeur de la constante d'acidité K_A (ou du pK_A) dans le cadre du modèle de Brønsted. K_A étant la constante d'équilibre de la réaction mettant en jeu un couple acide/base avec le couple de référence de l'eau (H_3O^+/H_2O) ;
- du pH d'une solution : $pH = -\log [H^+]$ (Arrhenius) puis $pH = -\log [H_3O^+]$ (Brønsted) ;
- de la réaction entre un acide et une base forte pouvant être symbolisée par l'équation de réaction $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (Arrhenius) ou $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (Brønsted) ;
- du dosage d'une solution d'acide (de base) par une solution de base (d'acide) fort(e) en vue de déterminer la concentration initiale C_A (C_B) de cette solution et de la notion d'équivalence qui lui est associée : à l'équivalence $n_A = n_{B,versés}$, soit $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$. La détection de l'équivalence peut-être réalisée en utilisant un indicateur coloré (BBT en deuxième année, autres indicateurs suivant le pH du point équivalent ensuite)

Un certain nombre de tâches et de techniques identiques relatives à ces objets de savoir apparaissent donc aux différents niveaux d'enseignement. Ce sont principalement les tâches et les techniques concernant la détermination des quantités de matière ou des concentrations d'entités chimiques en solution.

En quatrième année et à l'université, certains objets de savoir identiques relatifs au modèle de Brønsted sont enseignés : les constantes d'équilibre des réactions entre l'acide et l'eau (K_A) ou entre un monoacide et une monobase (symbolisée par $AH + B \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$), le comportement acide des indicateurs colorés caractérisés par une constante $K_{A,ind}$ et une zone de virage ($pK_{A,ind} \pm 1$), l'expression donnant le pH d'une solution en fonction de la concentration en matière apportée (C_A ou C_B) et, dans le cas d'un acide ou d'une base faible, en fonction de la constante K_A du couple, le suivi pH-métrique d'un dosage en traçant la courbe $pH = f(V_{titrant})$, la valeur particulière du pH à la $\frac{1}{2}$ équivalence lors du dosage d'un(e) acide (une base) faible par une base (acide) fort(e) ($pH = pK_A$) et le caractère tampon de la solution au voisinage de la $\frac{1}{2}$ équivalence.

On retrouvera donc des tâches et des techniques identiques à ces deux niveaux d'enseignement. Dans ce cas, les tâches et les techniques concernant la détermination des quantités de matière ou des concentrations d'entités chimiques en solution occupent une place importante dans les activités relatives aux calculs de pH et aux dosages.

Le savoir enseigné

Ce qui différencie l'enseignement universitaire et l'enseignement de quatrième année consiste, d'une part dans une présentation plus scientifique des objets de savoir relatifs au modèle de Brønsted en faisant appel aux concepts de la thermodynamique (en cours) et, d'autre part, en l'apparition de nouvelles tâches et techniques relatives aux contenus suivants :

- 1- l'étude de l'influence de la dilution sur le « coefficient de dissociation » (notons qu'en quatrième année on parle actuellement de taux d'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau, ce qui est plus conforme au modèle de Brønsted) ;
- 2- la méthodologie à mettre en œuvre pour les calculs de pH en tenant compte des approximations (autoprotolyse de l'eau et acide faible) ;
- 3- l'utilisation d'un tableau d'avancement pour représenter l'évolution d'une réaction acide-base (ce qui n'est plus le cas actuellement avec les nouveaux programmes de quatrième année) ;
- 4- l'étude des solutions tampon (pouvoir tampon en particulier) ;
- 5- les dosages des polyacides et des polybases.

Ce qui différencie également les deux niveaux d'enseignement c'est la succession des lieux où sont introduits les objets de savoir : cours, TD et TP.

De l'analyse des contenus enseignés par deux enseignants de cours on peut dire que le discours théorique justifiant les techniques a été abordé par ces deux enseignants en ce qui concerne les domaines 1, 3 et 4. Que la présentation explicite de la méthodologie à mettre en œuvre pour les calculs de pH (domaine 2) n'a été réalisée que par un enseignant et que, mis à part l'introduction d'exemples de polyacides et de polybases, aucune approche de leur dosage n'a été réalisée en cours. Notons cependant qu'un enseignant a réalisé une étude détaillée de l'interprétation de la courbe de suivi-pH métrique du dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

Concernant les trois premiers domaines, les tâches à effectuer et les techniques à mettre en œuvre pour les résoudre ont été abordées en TD, avec une importance prépondérante accordée aux calculs de pH. Les tâches et techniques relatives aux solutions tampon ont été abordées en TD et en TP alors que l'étude des dosages des polyacides et des polybases et l'interprétation

des courbes de suivi pH-métriques de tels dosages relèvent exclusivement des TP. Dans ces deux lieux d'enseignement (salles de TD et de TP) on se préoccupe donc d'objets de savoir spécifiques qui ne se recoupent pratiquement pas.

Le savoir enseigné et les origines possibles de certaines difficultés ou conceptions alternatives

♦ Il apparaît une conception dans l'esprit de beaucoup d'enseignants, que ce soit en terminale ou à l'université, selon laquelle toute réaction entre un acide (fort ou faible) et une base forte résulte toujours de la réaction entre les ions OH^- versés et les ions H_3O^+ en solution. C'est ce que semblent montrer les phrases suivantes relatives au dosage d'un acide faible par une base forte :

- « La réaction du dosage est $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ »

- « $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, la base qu'on rajoute est consommée et le milieu est acide »

- « Il y a équivalence lorsque le nombre d'ions OH^- apportés par la base est égal au nombre d'ions H_3O^+ que fournirait l'acide s'il était totalement ionisé »

- « tous les ions H^+ présents en solution réagissent avec les ions OH^- ajoutés, c'est général »

Comment peut-on interpréter l'allure de la courbe de suivi pH-métrique du dosage en utilisant cette représentation de la réaction support du dosage, comment peut-on expliquer que le pH à l'équivalence est > 7 ?

♦ Alors que dans l'enseignement secondaire le terme de « neutralisation » issu du modèle d'Arrhenius n'est jamais utilisé, il réapparaît dans l'enseignement universitaire aussi bien en TD qu'en TP avec des sens différents. Comment s'étonner alors que les étudiants puissent considérer que « Toute réaction entre un acide et une base est une réaction de neutralisation » ou que « La réaction de neutralisation (sous entendu de dosage) ne se produit qu'à l'équivalence » ?

♦ On trouve dans le discours de certains enseignants universitaires ou dans le fascicule de TP de nombreuses utilisations de termes ou expressions plus conformes au modèle d'Arrhenius que de Brønsted : neutralisation, salification, hydrolyse, coefficient de dissociation, etc. Par exemple, lorsqu'on dit « Un acide faible se dissocie partiellement dans l'eau », on fait jouer à l'eau uniquement le rôle de solvant et non celui de base de Brønsted. Notons que dans le nouveau manuel de terminale c'est le terme plus pertinent « d'ionisation » qui est utilisé. De même la phrase accompagnant la description de la courbe de suivi pH-métrique d'un dosage, « le pH augmente jusqu'à un 1^{er} saut d'où neutralisation de la 1^{ère} acidité », peut conduire à une conception erronée dans l'esprit des étudiants : l'augmentation du pH dans la première

partie de la courbe est uniquement due à l'ajout de la solution de soude sans qu'une succession de transformations chimiques se produisent (conception de type mélange), la transformation n'a lieu que durant le saut de pH

♦ Concernant le symbolisme, nous avons également relevé des écritures non en totale conformité avec le modèle de Brønsted :

- la notation H^+ , pour alléger l'écriture ;

- la simplification de la formule de définition du pH : $pH = -\log [H^+]$;

- la représentation de la réaction entre un acide et une base par une équation de réaction complète du type « acide + base \rightarrow sel + eau », comme par exemple : $AH + NaOH \rightarrow A^- + Na^+ + H_2O$;

- la représentation de la réaction entre un polyacide (une polybase) et l'eau par une équation bilan, du style $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (Arrhénius) ou $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$ susceptible d'amener les étudiants à des conceptions erronées ou à des difficultés de compréhension de la composition réelle des solutions aqueuses. La lecture des équations de réactions ci-dessus peut les conduire à supposer que : « l'acide sulfurique est un diacide fort, en solution aqueuse on trouve des ions H^+ et des ions SO_4^{2-} » (en réalité H_3O^+ et HSO_4^-) ou une « solution de carbonate de sodium contient des ions OH^- et de l'acide H_2CO_3 » (Comment se fait-il qu'un acide faible et une base forte puissent coexister en solution ?) ;

- Au cours de la présentation des polyacides ou polybases, lors de l'écriture des équations de réactions, sont utilisés des termes du modèle d'Arrhenius, par exemple : « H_3PO_4 est un polyacide, un triacide selon Brønsted, il libère $3H^+$ ». Outre le fait qu'il ne libère pas $3H^+$ mais qu'il est seulement susceptible d'échanger $3H^+$ avec une base, une telle formulation ne peut que conforter les étudiants dans l'idée que l'équation de la réaction du dosage s'écrit : $H_3PO_4 + 3OH^- = PO_4^{3-} + 3H_2O$.

♦ Apparaissent également quelques insuffisances concernant l'enseignement de certains objets de savoir :

- dans l'élaboration des relations permettant le calcul des concentrations des différentes entités chimiques en solution, les différentes notations utilisées pour représenter les concentrations ne sont pas différenciées de façon explicite : C_X pour la concentration initiale (ou en matière apportée) de l'entité X, $[X]$ pour la concentration réelle en solution de cette même entité ;

- la validité de la relation $pH = pK_A$ à la demi-équivalence n'est pas remise en question alors que les approximations (qui sont les mêmes) conduisant à la formule $pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$ sont discutées dans le cas des calculs de pH ;

- dans le cas des polyacides (polybases) aucune référence théorique ne permet aux étudiants de comprendre pourquoi, dans un cas des acidités peuvent être dosées séparément alors que dans d'autres cas ce n'est pas possible ;

- alors que les calculs de pH occupent une place importante, aucune tâche relative au calcul de pH d'une entité chimique amphotère en solution n'est proposée bien que cette expression du pH soit utile pour les TP.

Propositions pour un enseignement universitaire favorisant la transition lycée-université

- La première proposition est que les enseignants prennent en compte les conceptions initiales ou les difficultés susceptibles d'être rencontrées par les élèves ou les étudiants pour organiser leurs enseignements afin d'amener ceux-ci à prendre en compte de nouvelles exigences ;

- Il conviendrait ensuite, comme cela est le cas dans le nouveau manuel de quatrième année, qu'ils montrent plus de rigueur dans l'utilisation du vocabulaire ou du formalisme de façon à ne pas renforcer par l'enseignement certaines conceptions alternatives. Par exemple, dire « *Au 1^{er} point d'équivalence, qu'est ce que j'ai comme relation ? $H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O + Na^+$* » ne peut que renforcer la conception selon laquelle la réaction de dosage ne se produit qu'à l'équivalence ;

- Dans le cas des calculs de pH, nous pensons que la mise en œuvre de la procédure complète de calcul de pH devrait se limiter à quelques exemples types. Afin de limiter le caractère fastidieux et long de tels calculs, il faudrait favoriser ensuite l'utilisation de la variante consistant à calculer le pH d'un acide faible en utilisant la formule $pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$ puis à vérifier que les approximations sont valables. Il serait ainsi possible dans le temps imparti de donner comme finalité aux calculs de pH l'interprétation de l'allure de courbes de suivi pH métriques de dosage et de discuter de certaines limites d'application de la relation $pH = pK_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence ;

- Dans le but de favoriser la mise en relation du registre empirique et du domaine des théories et modèles dans le cas du dosage des polyacides ou des polybases en TP, il nous semblerait pertinent d'aborder l'étude des courbes de suivi pH-métriques de tels dosages en d'autres lieux (cours et TD), en favorisant leur mise en relation avec les diagrammes de variation des pourcentages des espèces en solution pour leur interprétation.

CHAPITRE 5

EVOLUTION TRANSVERSALE DU RAPPORT AUX CONNAISSANCES DE BASE DES CONCEPTS D'ACIDE ET DE BASE

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier l'évolution au cours de la scolarité de la modélisation des concepts d'acide et de base réalisée par les élèves du lycée puis les étudiants de première année universitaire suite à l'enseignement reçu (anciens programmes pour le lycée). Pour parler des acides et des bases se réfèrent-ils à leurs propriétés perceptibles ou à des modèles ? Sont-ils capables de circuler entre le registre des phénomènes et celui des modèles ? Le remplacement d'un modèle par un autre conduit-il à un modèle hybride ? Comment évolue la conceptualisation dans le temps ? Quelles conceptions alternatives se construisent les apprenants ?

Nous faisons l'hypothèse que, en raison de l'omniprésence du concept d'acide et de l'absence de celui de base dans le langage courant, l'effet de l'enseignement se fera davantage sentir en ce qui concerne la notion d'acide. De plus l'enseignement dispensé en Tunisie n'ayant pas pour principe le travail avec et contre les conceptions initiales des apprenants, son effet sur les connaissances sera de courte durée.

1. DE LA PERCEPTION COMMUNE AU REGISTRE DES MODELES⁹

La notion d'acidité fait partie intégrante du langage commun, elle est présente dans nos pratiques quotidiennes (alimentation, conservation, ménage, ...). Les aliments ont des saveurs distinctes : certains sont aigres, d'autres sont amers. A l'idée de mordre un citron, on éprouve une sensation d'acidité. Les boissons gazeuses sont des solutions acides qui contiennent du dioxyde de carbone dissous et différents acides organiques. Mais, la perception commune entend l'usage des sens de manière purement passive, alors que la perception scientifique englobe la première et implique une activité mentale de lecture et de représentation modélisante des phénomènes " perçus ".

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'identifier dans quelle mesure l'enseignement dispensé en deuxième année de l'enseignement secondaire a permis le passage d'une description des acides et des bases reposant sur le sens commun à une description scientifique.

⁹ Ce paragraphe a fait l'objet d'une communication : Ouertatani, L., Trabelsi-Ayadi, M., Dumon, A. & Soudani, M. (2005). Les acides et les bases : de la perception commune aux modèles scientifiques chez les élèves tunisiens. In INRP (Ed), *Actes des Quatrièmes rencontres de l'ARDIST*, Lyon, France, 273-276

Méthodologie

Dans le but d'identifier les conceptions initiales des élèves entrant en deuxième année, il a été demandé à 75 élèves de deux classes d'un même lycée de dire si un certain nombre de substances de la vie quotidienne étaient acides, en justifiant leur proposition. La liste des substances proposées résulte des réponses données par les élèves de deux échantillons tests à une interview et un questionnaire demandant à des élèves de citer de telles substances. Afin d'analyser l'évolution de leurs conceptions suite à l'enseignement reçu, un deuxième questionnaire a été administré, après enseignement du modèle d'Arrhenius, à ces 75 élèves ainsi qu'à 40 élèves de 3^{ème} année (section : Sciences Expérimentales) (Les questionnaires sont en annexe 12). Les deux niveaux choisis doivent nous éclairer sur l'évolution des systèmes explicatifs. Le questionnaire est composé de questions ouvertes, à association de mots, à choix multiples. Les réponses apportées par les élèves sont regroupées en différentes catégories ad hoc suivant les questions et les pourcentages de réponses par catégories sont calculés (lorsque 2 nombres se suivent accompagnés de %, ils correspondent aux pourcentages respectifs d'élèves de deuxième et de troisième année).

1.1. Les acides et les bases dans la vie quotidienne

Seront analysées ici les réponses aux trois questions concernant la perception des acides et des bases.

- Dans le premier questionnaire, avant enseignement, il a été demandé aux élèves de dire si un certain nombre de substances de la vie quotidienne étaient acide, en justifiant leur proposition (cf. Tableau 11).

De l'analyse des réponses à cette question, il ressort que, mis à part quelques réponses qui émanent de redoublants, les élèves font uniquement référence au registre des phénomènes pour justifier leurs propositions : le modèle phénoménologique de Lin et Chiu (2007).

- Référence au lien propriété réactivité : une substance concentrée, qui est dangereuse, très réactive (forte), corrosive, qui attaque les matériaux, la peau et les saletés est un acide. Une substance qui n'est pas dangereuse, qui n'est pas concentrée et que l'on peut ingérer ne l'est pas.
- Référence aux propriétés organoleptiques : une substance piquante dans la bouche, qui est "amère", qui irrite les yeux est un acide, une substance sucrée ne l'est pas.
- Référence à l'effervescence : Une substance qui produit un dégagement gazeux est un acide.

Tableau 11 : Dire si les substances suivantes sont des acides ? Justifiez.

Substances	Oui	Non
Sel de cuisine	27% Parce qu'il s'ionise dans l'eau	72% Parce que : il n'est pas dangereux ; on l'utilise en cuisine, c'est un solide
Jus d'orange	71% Parce que : c'est un liquide ; il a un goût amer ; il est piquant ; il contient de l'acide citrique	29% Parce qu'il contient de la vitamine C nécessaire à la santé, il n'est pas dangereux
Eau de Javel	72% Parce que : c'est une matière dangereuse ; il a une odeur caractéristique et il est brûlant ; il est concentré	28% Pas de justification
Vinaigre	73% Parce qu'il a un goût amer ; il pique aux yeux ; il contient des produits chimiques	27% Pas de justification
Coca Cola	64% Parce que : c'est un liquide qui contient du gaz et quand on l'agite il y a effervescence ; il pique dans la bouche	36% Parce que : on le boit ; puisqu'un acide est dangereux
Vitamine C	65% Parce que : il a un goût amer ; on trouve la vitamine C dans le jus d'orange	35% Parce qu'elle est importante pour notre santé, elle n'est pas dangereuse
Citronnade	71% Parce que : le citron est un acide ; elle contient de la vitamine C ; elle contient de l'acide citrique	29% Parce qu'elle n'est pas dangereuse
Lait	4% Pas de justification	96% Parce que : un acide est dangereux ; il provient de la vache et il contient de l'eau qui provient des végétaux
Aspirine	67% Parce que : en lui ajoutant de l'eau ça fait sortir des bulles ; c'est effervescent	33% Parce que : c'est un médicament ; c'est un solide
Débouche - évier	57% Parce que : il est dangereux ; il est fort	43% Parce qu'il n'est pas concentré
Sang	31% Pas de justification	69% Parce que : un acide est dangereux ; il contient des globules rouges et des globules blancs
Eau savonneuse	39% Parce qu'elle pique aux yeux	61% Parce qu'elle n'est pas dangereuse
Alcool	73% Parce qu'il est fort et dangereux ; S'il est concentré il attaque la peau	27% Pas de justification
Détergent	51% Parce qu'il lave les saletés	49% Parce qu'il n'attaque pas la peau
Sucre	5% Pas de justification	95% Parce qu'il n'est pas dangereux
Harissa	27% Parce qu'elle est piquante	71% Parce qu'un acide est un liquide ou un gaz
Liquide de batterie	71% Parce que : il est fortement concentré ; il est dangereux	16% Pas de justification

- Référence aux propriétés physiques : un acide peut être liquide (ou gazeux) mais en aucun cas un solide.

On retrouve donc les conceptions déjà mises en évidence dans les recherches d'autres auteurs menées dans différents pays (Cros et al.1986 ; Hand et Treagust, 1988 ; De Bueger-Van der Borgh & Mabilie, 1989 ; Ross et Munby, 1991 ; Nakhleh & Krajcik, 1994 ; Langlois et al. 1994 ; Cissé, 1998 ; Toplis, 1998). S'il est très vraisemblable que ces réponses trouvent leur origine dans les connaissances communes, on peut également faire l'hypothèse que certaines d'entre elles sont induites par l'enseignement reçu. Voici en effet quelques extraits du livre de première année :

- *"Dans un bécher contenant de l'eau à température θ_1 , versons un peu d'acide sulfurique. Nous observons une élévation importante de température. Pour éviter des projections **dangereuses**, il est essentiel de verser l'acide dans l'eau et non l'inverse".* Les consignes de sécurité données par l'enseignant ne peuvent que renforcer ce caractère de dangerosité.
- *"Versons quelques gouttes d'acide HCl dilué sur un morceau de phosphate. On constate une **effervescence** due à la présence d'une gangue calcaire".* En outre, la mise en évidence de gaz dans les boissons gazeuses et le fait que celles-ci soient identifiées à des acides ne peut que renforcer cette conception.
- *"Dans un souci de simplification, nous adoptons pour le moment (classe de première année) la même formule pour le **gaz** chlorure d'hydrogène et la **solution d'acide chlorhydrique**".* Un acide est donc un gaz ou un liquide.
- **« Consomme-t-on des substances acides ? Basiques ? » (Questionnaire après enseignement)**

Nous représentons dans un tableau comparatif (Tableau 12) les justifications et les pourcentages de réponses aux deux questions.

On constate qu'une proportion importante des élèves des deux classes (67% et 81%) a bien conscience que parmi les produits de consommation courante, certains ont un caractère acide : les fruits, les jus de fruits, les boissons gazeuses, le vinaigre. Par contre, l'attribution de propriétés basiques à de tels produits chute de la deuxième à la troisième année et 52% des élèves de cette classe ne sont pas en mesure de répondre. De plus, un certain nombre de confusions apparaissent (le Coca-Cola, le lait, l'huile d'olive sont classés dans les deux catégories), et seuls l'eau de Javel et le sang sont donnés comme exemple correct.

Concept	Acide		Base	
	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année
Catégorie de référence				
Oui Référence aux connaissances familiales	• “ Le citron, limonade, le vinaigre, jus d’orange, Coca-Cola, lait, l’huile ”. 67%	• “ Le citron, jus d’orange, tomate, le vinaigre, jus de citron, jus de tomate ”. 81%	• “ L’huile d’olive, le lait, l’eau de Javel, Coca-Cola, pêche, café ”. 71%	• “ Le vin, le sang, l’huile d’olive, le lait ”. 33%
Non	0%	• Pas de justification. 4%	• Pas de justification. 6%	• Pas de justification 15%
Pas de réponse	33%	15%	23%	52%

Tableau 12 : Justifications et pourcentages de réponses aux questions : “ Consomme-t-on des substances acides ? ”, “ Consomme-t-on des substances basiques ? ”

Cela semble donc confirmer les résultats d'autres auteurs : les élèves ont peu d'idées sur les bases (Hand, 1989 ; Langlois et al. 1994 ; Ross et Munby, 1991 ; Cros et al.1986). On peut également en conclure que l'enseignement de deuxième année ne permet pas aux élèves de faire le lien entre les contenus disciplinaires sur les acides et les bases et la vie quotidienne.

Pour confirmer ces hypothèses, nous analyserons les réponses apportées par les élèves à une question portant sur la classification de produits d'usage courant suivant leur caractère acido - basique (cf. tableau 13).

Substance	ACIDE		BASIQUE		NEUTRE		SANS REPONSE	
	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
Jus d'orange	71	88	2	4	0	4	27	4
Vinaigre	58	63	11	15	2	4	29	18
Boisson gazeuse	44	33	19	22	4	18	33	27
Citron	85	92	8	0	0	0	7	8
Eau du robinet	17	0	17	0	66	85	0	15
Lait	54	4	21	15	15	26	10	55
Eau minérale	23	11	10	0	31	78	36	11
Eau de Javel	31	55	54	22	4	0	11	23
Déboucheur liquide	19	33	15	11	4	11	62	45
Eau savonneuse	23	4	29	63	8	26	40	7
Vin	58	41	14	22	8	15	20	22
Alcool	42	33	23	22	4	18	31	27
Huile d'olive	39	0	33	44	12	33	16	23
Sang	8	11	25	11	23	33	44	45

Tableau 13 : Pourcentages de classifications de produits à usage courant selon le caractère acide, basique ou neutre

On retrouve une majorité d'élèves des deux classes qui attribuent sans trop de difficultés le caractère acide au citron, au jus d'orange et au vinaigre. On observe par contre une relative indécision sur l'attribution du caractère acide aux boissons gazeuses et au vin (plus en troisième qu'en deuxième année). Bien que cela diminue en troisième année, il est encore

attribué un caractère acide à l'alcool. Est-ce une persistance de la perception commune ou une association d'idées avec le cas du vin ? D'autres substances apparaissent plus difficiles à classer. Le lait est considéré comme étant acide par une majorité d'élèves de deuxième année alors que ceux de troisième année ne savent pas où le classer. De même l'huile d'olive aurait plutôt un caractère acide en deuxième année et plutôt un caractère basique en troisième.

En ce qui concerne les substances à caractère basique, l'indécision est plus forte, notamment en ce qui concerne le déboucheur liquide et le sang. L'eau de Javel change de catégorie entre la deuxième (majoritairement acide) et la troisième année (majoritairement base). Le fort taux d'attribution du caractère basique à l'eau savonneuse par les élèves de troisième année peut s'expliquer par le fait qu'ils ont reçu un enseignement de chimie organique traitant de la saponification.

Pour répondre, les élèves devaient avoir recours, soit à leur souvenir de l'enseignement reçu, soit à leurs connaissances communes. Mais ces connaissances ont vraisemblablement subi une mutation suite au savoir appris. C'est pour cela que le taux d'affirmation de l'acidité d'une boisson gazeuse telle que le Coca-Cola ou de celle de l'alcool diminue et que l'eau de Javel devient une base en deuxième année. Puis l'influence du savoir enseigné s'atténuant, on ne sait plus comment répondre et certaines réponses semblent avoir été données au hasard.

1.2. Caractérisation des acides et des bases

- « *Citez tous les mots qui vous viennent à l'esprit quand on vous dit "acide" ou "base"* »
(Questionnaire après enseignement)

L'objectif de la question est d'identifier les caractéristiques des acides et des bases auxquelles les élèves accordent la préférence après enseignement : appartiennent-elles au registre empirique ou à celui des modèles ?

Les citations (mots, phrases, symboles) données par les élèves (un même élève pouvant citer plusieurs mots) et les pourcentages correspondants (calculés par rapport au nombre total de citations données) sont regroupés dans le tableau 14.

La première remarque que l'on peut faire est que les élèves sont plus démunis face au concept de base qu'à celui d'acide : moins de mots cités, plus de non-réponse. De plus, le nombre de produits de référence (du laboratoire ou de la vie de tous les jours) est beaucoup plus faible

Niveau		2 ^{ème} année		3 ^{ème} année	
		Acide (120 citations)	Base (87 citations)	Acide (75 citations)	Base (47 citations)
registre du modèle	Modèle	<ul style="list-style-type: none"> • “ Un acide est tout électrolyte qui s'ionise dans l'eau en donnant des ions H⁺ ” 3% 	Tout composé chimique qui en s'ionisant donne des ions OH ⁻ 2%		
	Concepts du modèle	<ul style="list-style-type: none"> • Ions H⁺ • pH, pH < 7 • Acide fort, acide faible • s'ionise, ions • (volume) équivalence • produit ionique • donneur 38%	<ul style="list-style-type: none"> • ions OH⁻ • pH, pH > 7 • base forte, base faible • dosage/équivalence • s'ionise • produit ionique 57%	<ul style="list-style-type: none"> • pH < 7, pH • ions H⁺, • Acide fort, acide faible • s'ionise, ions • dosage 37%	<ul style="list-style-type: none"> • pH > 7, pH • ions OH⁻ • base forte, base faible 55%
Registre empirique	Référence aux propriétés physiques et/ou chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • gaz, • liquide • solution • jaune avec B.B.T. 9%	<ul style="list-style-type: none"> • solution • liquide • bleu avec le B.B.T • verte avec le B.B.T, • papier pH 16%	<ul style="list-style-type: none"> • solution • rouge avec le papier pH ” • jaune avec B.B.T. 8%	<ul style="list-style-type: none"> • solution • verte avec le B.B.T, 8%
	Référence à la nomenclature des acides	<ul style="list-style-type: none"> • Acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique, acide éthanoïque, acide méthanoïque, HBr, H₃PO₄ 21%	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH 8%	<ul style="list-style-type: none"> • “ Acide chlorhydrique, acide nitrique, acide aminé, acide gras, acides carboxyliques, acide picrique, purique 37%	<ul style="list-style-type: none"> • NaOH, KOH 23%
	Référence aux produits courants	<ul style="list-style-type: none"> • citron, jus de citron, citronnade, vinaigre, jus d'orange, boissons gazeuses, eau de Javel, lait, vin, alcool 21%	<ul style="list-style-type: none"> • eau de Javel, eau de Safia, savon, eau, café, lait, melon, la terre 11%	<ul style="list-style-type: none"> • citron, alcool 7%	<ul style="list-style-type: none"> • Savon, lait, eau 8%
	Référence aux connaissances familières	<ul style="list-style-type: none"> • piquant, dangereux 4%	<ul style="list-style-type: none"> • concentrée 2%	<ul style="list-style-type: none"> • toxique, goût, estomac 5%	0%
	Référence aux substances antagonistes	<ul style="list-style-type: none"> • OH⁻, base 3%	<ul style="list-style-type: none"> • acide 1%	<ul style="list-style-type: none"> • OH⁻, base 4%	<ul style="list-style-type: none"> • acide 2%
Divers		4%	1%	1%	2%
Pas de réponse (% des élèves)		6%	8%	15%	26%

Tableau 14 : Justifications et pourcentages de réponses des apprenants aux questions dont les mots inducteurs sont “ acide ” puis "base"

pour les bases que pour les acides et, pour les bases, seules NaOH et KOH sont citées. Cela semble confirmer, d'une part la plus faible appréhension du concept de base par rapport à celui d'acide et, d'autre part, en accord avec Cros et al. (1986), Hawkes (1992) et Nakhleh et Krajcik (1994) qu'un composé chimique qui ne contient pas un groupe OH ne peut être considéré comme une base.

La deuxième observation est que les références appartenant au registre du modèle sont plus fréquentes dans les réponses des élèves au mot inducteur base qu'à celui d'acide et que, parallèlement, le registre empirique est moins mobilisé, en particulier en ce qui concerne les exemples.

Enfin, on constate que, sous l'influence de l'enseignement, le modèle d'Arrhenius supplante l'aspect perceptif et les exemples de la vie quotidienne dans l'esprit des élèves. Certes, seuls quelques élèves de deuxième année répondent en donnant le modèle complet, mais il convient de signaler que plus de la moitié des élèves de deuxième et de troisième année citent au moins un terme du registre du modèle, aussi bien pour caractériser un acide (respectivement 54 et 59%) qu'une base (60 et 59%). Il nous paraît en outre intéressant d'indiquer (tableau 15) les pourcentages d'élèves ayant fait référence aux concepts principaux du modèle.

	ACIDE		BASE	
	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année
Référence aux ions en solution	35%	30%	44%	33%
Référence au pH	21%	41%	15%	44%
Référence à fort/faible	15%	15%	25%	11%

Tableau 15 : Pourcentages d'élèves ayant cité un terme du modèle

On notera que les élèves de deuxième année retiennent plus les éléments de la définition (les ions en solution) caractérisant le caractère acide ou basique d'une solution alors que ceux de troisième année se réfèrent le plus souvent à la mesure de cette acidité : le pH.

En ce qui concerne la forte diminution de la référence aux connaissances familières par rapport au questionnaire initial, une remarque s'impose. A la question : " Parmi les solutions suivantes (pH allant de 1 à 14) lesquelles peut-on boire ? " les réponses positives suivantes ont été obtenues (cf. figure 6)

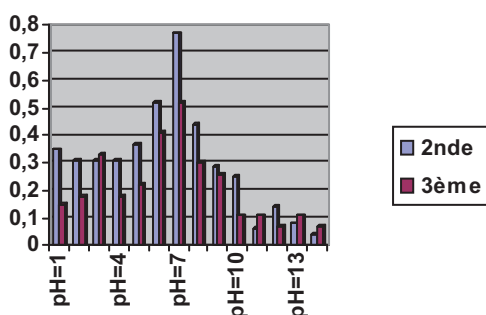


Figure 6 : Pourcentages de réponses considérant les solutions buvables selon leur pH

On constate que pour la majorité des élèves, est buvable une solution dont le pH est compris entre 6 et 8 (ce qui exclut les jus de fruits et de nombreuses autres boissons). Cependant, pour un nombre non négligeable d'entre eux toutes les solutions peuvent être buvables quelle que soit leur acidité, avec toutefois une appréhension moindre pour les solutions très acides que très basiques et une plus grande prudence des élèves de troisième année : environ 1/3 des élèves de deuxième année pensent qu'une solution de pH = 1 peut être bue ; ils ne sont plus que 15% en troisième année.

Il semble que l'enseignement ait inhibé "l'agressivité des acides" que les élèves ressentait en début d'année. Mais il se peut également, comme nous le verrons, que le pH ne soit pas encore pour ces élèves de deuxième année un outil d'estimation du degré d'acidité, et donc de la dangerosité des acides et des bases concentrés.

1.3. Evolution des représentations concernant la caractérisation des acides et des bases

Au début de la classe de deuxième année, les élèves font uniquement référence aux perceptions communes pour justifier le caractère acide d'une solution. Après enseignement, on constate que les connaissances des élèves ont subi une mutation, le modèle d'Arrhenius supplante l'aspect perceptif. Concernant la caractérisation des acides et des bases, les élèves semblent plus démunis face au concept de base qu'à celui d'acide. Cela semble confirmer que les élèves n'ont que peu d'expérience personnelle concernant les bases. Pour parler des acides, les élèves utilisent moins le registre des modèles que le registre empirique, c'est l'inverse pour parler des bases. En ce qui concerne les concepts du modèle qui ont leur préférence, ce sont les ions en solution pour les élèves de deuxième année et le pH pour ceux de troisième année. Cela semble indiquer que quand les concepts ne sont plus objet d'enseignement ils sont oubliés. Enfin si la dangerosité des solutions acides ou basiques s'atténue, elle persiste. En effet, pour la majorité des élèves seules les boissons dont le pH est compris entre 6 et 8 sont buvables, ce qui confirme les résultats de l'étude réalisée par Cros et al. (1986).

2. L'APPROPRIATION DU MODELE D'ARRHENIUS PAR LES ELEVES DE DEUXIEME ANNEE DE L'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE ¹⁰

Méthodologie

Dans ce paragraphe seront analysées les réponses à quatre groupes de questions relatives au modèle d'Arrhenius figurant dans le questionnaire soumis aux deux échantillons d'élèves de lycée dont il a été question au paragraphe 1.

Les objectifs du premier groupe sont : analyser ce qu'ils ont retenu des définitions des acides et des bases selon Arrhenius (question 1), sont-ils capables d'identifier le caractère acide ou basique d'une espèce chimique symbolisée par sa formule (certaines espèces ont été vues durant l'enseignement et pour d'autres le caractère acido-basique ne peut être déterminé sans le recours au modèle de Brønsted). Est-ce que la présence de l'élément hydrogène ou du groupe OH dans la formule conduit les élèves à conclure (Question 2) ?

¹⁰ Ce paragraphe a fait l'objet d'une publication : Ouertatani, L., Dumon, A., Trabelsi-Ayadi, M. and Soudani, M. (2007). Acids and bases: the appropriation of the Arrhenius model by Tunisians grade 10 students. *International Journal of Science and Mathematics Education*. Vol. 5, n°3, pp. 483-506.

Le second groupe concerne la force des acides (ou des bases) (questions 3 et 3bis). Est-ce que les élèves tunisiens ont les mêmes conceptions que celles mises en évidence dans les études antérieures : la force d'un acide est liée à la valeur du pH ou à la concentration plutôt qu'à la dissociation des acides ou des bases (Ross & Munby, 1991; Nakhleh & Krajcik, 1994; Botton, 1995) ?

Compte tenu des conceptions alternatives mises en évidence sur les relations acidité/concentration en ions H^+ /pH, les objectifs du troisième groupe de questions (Questions 4 et 5) sont d'évaluer si les élèves tunisiens relient ces différents concepts de façon correcte, les réponses correctes demandent de mettre en relation le registre empirique et le registre des modèles.

Enfin, l'objectif de la question 6 consiste à estimer dans quelle mesure les élèves sont capables de modéliser la réaction entre un acide et une base en utilisant le formalisme d'Arrhenius.

2.1. Qu'est-ce qu'un acide ? Une base ?

Pour interpréter les réponses à ces questions, on se référera au savoir à enseigner en deuxième année : le modèle d'Arrhenius. Les définitions données des acides et des bases sont : "*Un acide est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ions hydrogène H^+* ". "*Une base est un composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ions OH^-* ". Les exemples de substances acides donnés sont **HCl** (exemple type) puis HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 et CH_3COOH , ceux de base : **NaOH** (exemple type) puis KOH , $Ca(OH)_2$, NH_3 et CH_3NH_2 . Pour ces dernières substances la formation d'ions OH^- résulte d'une réaction avec l'eau. Par exemple : $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$.

Définition des acides et des bases

• **Question 1 : "Une espèce chimique est dite acide (base) s'il s'agit d'un " :**

- | | |
|---|---------------------------------------|
| . accepteur d'ions hydrogène (AH^+) | . donneur d'électrons (DE) |
| . accepteur d'électrons (AE) | . donneur d'ions hydrogène (DH^+) |
| . accepteur d'ions hydroxyde (AOH) | . donneur d'ions hydroxyde (DOH) |

Nous avons regroupé les réponses obtenues dans les histogrammes suivants :

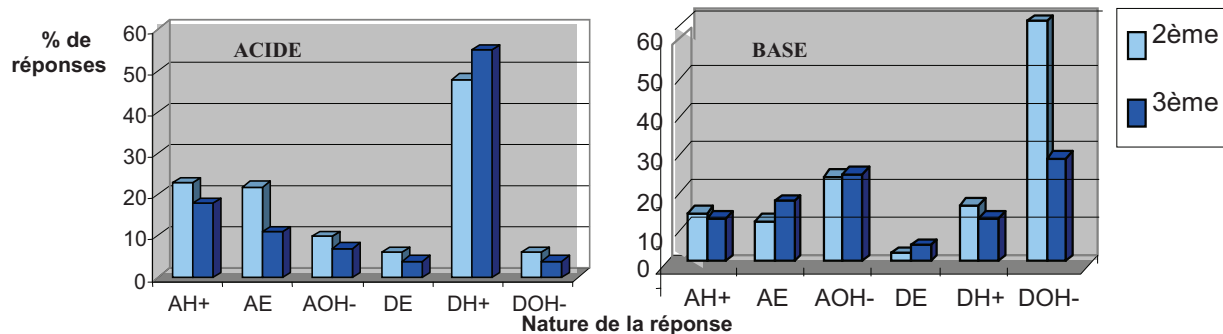


Figure 7 : Définition d'un acide et d'une base

- Concept d'acide

Pour environ 50% des élèves des deux classes, un acide est un donneur d'ions hydrogène. On peut y ajouter les 8 à 10% d'élèves qui ont choisi accepteur de OH^- , réponse qui peut être considérée comme acceptable dans le modèle d'Arrhenius puisque la réaction de "neutralisation" est schématisée par l'équation : $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Cela veut dire que seulement 60% environ des élèves ont retenu la définition qui leur a été donnée. Les réponses accepteur de H^+ (Plus fréquentes en deuxième qu'en troisième année : de l'ordre de 20%) et donneur de OH^- traduisent une méconnaissance du modèle. Quant à la réponse "accepteur d'électrons" (22% en deuxième année), alors que le modèle de Lewis n'a pas été objet d'enseignement, est-elle due au hasard ou peut-on l'expliquer par l'enseignement reçu relatif à la structure de la matière ? L'ion H^+ est déficitaire en électron, il en accepte un de l'ion OH^- lors de la formation de la molécule d'eau. Difficile de conclure !

- Concept de base

En ce qui concerne les bases, si les élèves de deuxième année ont bien retenu que c'est une espèce susceptible de donner des ions OH^- (60%) ou d'accepter des ions H^+ (12%) (cf. explication ci dessus), ils ne sont plus que (26% + 11% AH^+) à donner une réponse acceptable en troisième année. Cela confirme que le concept de base est bien moins maîtrisé que celui d'acide et que l'acquisition des connaissances n'est que transitoire : lorsque les concepts ne sont plus objet d'enseignement (les acides carboxyliques sont introduits en troisième année, les bases ne sont pas revues) ils sont oubliés. La réponse "donneur d'électrons" est très faible pour les deux classes : les ions OH^- n'auraient donc pas le même statut que les ions H^+ .

• **Question 2 : « Classification d'espèces chimiques selon le caractère acide, basique ou neutre ». (Questionnaire après enseignement)**

Il a été demandé à l'élève de donner le caractère acide, basique ou neutre de différentes espèces chimiques. Le détail des résultats est donné dans le tableau 16 :

Espèce chimique	ACIDE		BASIQUE		NEUTRE		SANS REPOSE	
	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
NaOH	10	15	86	70	2	8	2	7
CH ₃ CH ₂ OH	27	15	33	26	13	33	27	26
H ₂ S	67	59	2	8	4	11	27	22
HCl	92	70	8	15	0	7	0	8
NH ₃	56	55	2	11	12	18	28	16
H ₂ O	12	15	12	7	79	74	2	4
CO ₂	2	4	10	0	27	41	52	48
NH ₄ ⁺	58	48	19	15	4	4	19	33
OH ⁻	4	4	94	85	0	0	12	11
CH ₃ COO ⁻	42	30	23	26	2	15	33	29
S ²⁻	0	0	2	15	40	44	58	41

Tableau 16 : Pourcentages de classifications d'espèces chimiques selon leur caractère acido-basique

Compte tenu de l'enseignement reçu, il n'est pas étonnant que NaOH et OH⁻ soient très majoritairement classés parmi les espèces ayant un caractère basique et HCl parmi les espèces acides. On notera cependant une différence négative entre les élèves de deuxième année et ceux de troisième année (explicable peut-être par l'hypothèse qui va suivre).

On note que NH₃ (un exemple de base donné en deuxième année) est considéré comme un acide par une majorité des élèves des deux classes et il en est de même pour H₂S (acide non mentionné dans les exemples du programme) et, dans une moindre mesure, pour les ions HS⁻, NH₄⁺ et CH₃COO⁻, dont les caractéristiques acido-basiques ne sont pas précisées à ce niveau. Le cas de CH₃CH₂OH est également intéressant à signaler. Il est considéré comme une base par environ un tiers des élèves. Peut être est-ce du à la présence du groupement OH dans sa formule ? En accord avec Ross et Munby (1991), Hawkes (1992) et Nakhleh et Krajcik (1994), on peut raisonnablement formuler l'hypothèse que, pour les élèves ayant donné ces réponses, la présence d'hydrogène (ou du groupe OH) dans la formule représentative de l'espèce chimique les conduit à considérer qu'il est susceptible de former des ions H⁺ (ou OH⁻) lorsque cette espèce s'ionise dans l'eau. Le fait que CO₂ et S²⁻, dont les propriétés acido-basique ne sont pas vues à ce niveau, soient considérés prioritairement comme neutre, ou qu'une forte proportion d'élèves ait des difficultés à les classer, semble confirmer cette hypothèse.

2.2. Force des acides et des bases

Dans l'enseignement reçu, la force des acides et des bases est introduite par rapport aux propriétés électrolytiques des solutions aqueuses (un acide (base) fort(e) est un électrolyte fort, un acide (base) faible est un électrolyte faible), c'est-à-dire par rapport à l'importance de leur dissociation dans l'eau. Deux questions ont été posées pour analyser comment les élèves avaient interprété ces notions.

• Question 3 : "A quoi est due la force d'un acide ?"

Les réponses à cette question sont regroupées dans le tableau 17 :

Lien concentration – force d'un acide : On constate que la grande majorité des élèves de deuxième année ayant répondu considère que la force d'un acide est liée à la concentration en ions H^+ . Mais une interrogation demeure pour interpréter cette réponse : les élèves font-ils réellement le lien entre la force de l'acide et la concentration en ions H^+ ou avec la concentration de l'espèce source d'ions H^+ ? Ils ne sont plus que le tiers en troisième année.

Catégorie de réponses	Niveau	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année
Lien concentration-force d'un acide		<ul style="list-style-type: none"> • " La force d'un acide est due à sa concentration en ions H^+ " 40%	<ul style="list-style-type: none"> • " La force d'un acide est due à la concentration en ions H^+ " 11%
Lien dissociation-force d'un acide		<ul style="list-style-type: none"> • " La force d'un acide est due à sa dissociation : si elle est totale, il est fort ; si elle est partielle, il est faible " • " La force d'un acide est due au nombre des ions qui s'ionisent totalement dans l'eau " 4%	<ul style="list-style-type: none"> • " La force d'un acide est due à sa dissociation " 11% " La force d'un acide est due à la libération des ions H^+ " 11%
Lien force d'attraction des ions H^+ - force d'un acide		<ul style="list-style-type: none"> • " La force d'un acide est due à la force d'attraction des ions H^+ " 10%	
Pas de réponse		46%	67%

Tableau 17 : Justifications et pourcentages de réponses des apprenants à la question : " A quoi est due la force d'un acide ? ".

Lien dissociation (ionisation) - force d'un acide : la réponse suivante, donnée par un faible pourcentage d'élèves de deuxième année, est la seule totalement acceptable : " La force d'un acide est due à sa dissociation : si elle est totale, il est fort ; si elle est partielle, il est faible ". 22% des élèves de troisième année semblent avoir retenu qu'il existait une relation entre la force et la dissociation d'un acide ou la libération des ions H^+ , mais leurs réponses manquent de précision. Le sens du lien entre force et dissociation n'est pas précisé. Pensent-ils que la force d'un acide est la "résistance" à la dissociation ?

Lien force d'attraction des ions H^+ - force d'un acide : cette réponse contient une part de vérité à discuter.

Le fort taux de non-réponse observé pour les deux années (46% et 67%) est le signe que cette notion de force d'un acide n'a pas été comprise et assimilée par les élèves.

• **Question 3 bis :**

Pour essayer de lever l'interrogation posée ci-dessus concernant le lien force–concentration, il a été demandé aux élèves s'ils étaient d'accord avec les affirmations suivantes:

- *Un acide concentré est un acide fort* : oui (64% ; 63%), non (29% ; 18%), Je ne sais pas (4% ; 18%)

- *Plus un acide est concentré plus il est fort* : oui (58% ; 48%), non (27% ; 30%) Je ne sais pas (2% ; 22%)

- *Un acide faible est un acide peu concentré* : oui (56% ; 41%), non (27% ; 37%), Je ne sais pas (14% ; 22%)

Les nombres entre parenthèses représentent les pourcentages respectifs d'élèves de deuxième et de troisième année ayant répondu.

Partant de l'hypothèse que le terme concentration est compris par les élèves dans le sens habituel de concentration en matière apportée, nous pouvons dire que pour les élèves des deux classes, plus un acide est concentré, plus il est fort. On observe cependant un plus grand désaccord, et une plus grande incertitude, des élèves de troisième année avec ces affirmations. Le cas de l'acide faible mérite d'être signalé car les élèves de troisième année ont un avis partagé. Peut être que l'enseignement suivi sur les acides carboxyliques les amène à s'interroger sur l'origine de la force d'un acide ?

2.3. Lien registre empirique – registre des modèles concernant le concept d'acidité (basicité)

Dans les instructions officielles le pH est introduit en deuxième année selon la formulation : « *Le pH est un nombre relié à la concentration des ions H^+ dans la solution ; il permet de repérer l'acidité ou la basicité d'une solution* ». Est-ce que les élèves ont établi une relation claire entre l'acidité (la basicité), la concentration des ions H^+ en solution et le pH ? Autrement dit, sont-ils capables de relier le référent empirique et le registre des modèles ?

• **Question 4 : "Comment peut-on augmenter (baisser) l'acidité (la basicité) d'une solution ? "**

Nous avons regroupé les justifications de réponses et les pourcentages correspondants à la question dans le tableau 18.

Le taux de réponses des élèves de troisième année est nettement inférieur à celui des élèves de deuxième année. On peut en conclure que pour environ 41% de ces élèves les notions d'acidité et de basicité sont loin d'être acquises. Elles deviennent floues lorsqu'elles ne sont

Domaine de réponses	Registre de réponse	ACIDITE		BASICITE	
		2 ^{ème} année	3 ^{ème} année	2 ^{ème} année	3 ^{ème} année
Augmentation	Registre du modèle	<ul style="list-style-type: none"> • En ajoutant des ions H^+ (29%) • En baissant le pH (4%) <p style="text-align: center;">33%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • En ajoutant des ions H^+ (37%) <p style="text-align: center;">37%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute des ions OH^- (23%) • En augmentant le pH (8%) <p style="text-align: center;">31%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • En ajoutant des ions OH^- (33%) • On augmente la valeur du pH (7%) <p style="text-align: center;">41%</p>
	Registre empirique	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute une solution acide (19%) • On rend la solution plus concentrée (13%) <p style="text-align: center;">31%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute une solution acide (7%) <p style="text-align: center;">7%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute une solution basique (29%) • On rend la solution plus concentrée (8%) • On diminue la quantité d'eau (17%) <p style="text-align: center;">54%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute une solution basique (29%) • On diminue la quantité d'eau (4%) <p style="text-align: center;">15%</p>
	Autres	17%	15%	10%	4%
Diminution	Registre du modèle	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute des ions OH^- (6%) • En réduisant le nombre d'ions H^+ (8%) • En élevant le pH (6%) <p style="text-align: center;">21%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute des ions OH^- (15%) • En réduisant le nombre d'ions H^+ (7%) <p style="text-align: center;">22%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute des ions H^+ (13%) • En diminuant le pH (8%) <p style="text-align: center;">25%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute des ions H^+ (15%) • En enlevant des ions OH^- (7%) • En diminuant le pH (7%) <p style="text-align: center;">30%</p>
	Registre empirique	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute de l'eau/dilution (40%) • On rend la solution moins concentrée (4%) • On ajoute une base (2%) <p style="text-align: center;">46%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute de l'eau/dilution (15%) • On ajoute une base (7%) <p style="text-align: center;">22%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute de l'eau/dilution (52%) • On rend la solution moins concentrée (8%) • On ajoute un acide (4%) <p style="text-align: center;">65%</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On ajoute de l'eau/dilution (15%) • On ajoute un acide (7%) <p style="text-align: center;">22%</p>
	Autres	6%	15%	8%	0%
Pas de réponse		19%	41%	4%	41%

Tableau 18 : Justifications des réponses et pourcentages correspondants à la question : " Comment peut-on augmenter/baisser l'acidité/la basicité d'une solution ? "

plus objet d'enseignement. En ce qui concerne les réponses attendues, pouvant être considérées comme acceptables, on donnera quelques exemples relatifs à l'acidité.

- *Augmentation de l'acidité* : L'ajout d'une solution d'acide fort concentré à une solution acide fait augmenter la concentration en ions H^+ , le pH diminue et donc l'acidité augmente.
- *Diminution de l'acidité* : L'acidité diminue lorsque le pH augmente, donc lorsque la concentration en ions H^+ diminue. Pour faire diminuer cette concentration on peut soit

diluer la solution, soit faire réagir une solution basique (contenant des ions OH^-) avec la solution acide.

De telles réponses nécessitent donc de mettre en relation le registre des modèles et le registre empirique. Aucune des réponses des élèves des deux classes ne fait explicitement apparaître cette relation. Ils se contentent de donner une explication dans un seul registre.

Dans le registre des modèles le lien est établi entre la quantité d'ions H^+ (ou OH^-) et l'acidité (ou la basicité), dans un seul cas avec la concentration, et de façon plus importante pour augmenter l'acidité (la basicité) que pour la diminuer. Peut être est-il plus facile pour eux d'envisager d'ajouter des ions H^+ (OH^-), qu'ils semblent croire exister à l'état libre, à une solution que d'en réduire le nombre ? Cette réduction, par réaction avec l'ion antagoniste du modèle, apparaît pour un nombre limité d'élèves des deux classes (Taux de réponses entre 6 et 15%).

Quelques réponses, en faibles pourcentages, établissent un lien entre l'acidité (la basicité) et le pH. Mais dire que l'on peut augmenter (diminuer) l'acidité en diminuant (augmentant) le pH c'est énoncer un pléonasme puisque le pH est la mesure de l'acidité. On peut en conclure que si ces élèves savent relier la variation de pH à la variation d'acidité ils semblent croire que le pH est la cause de l'acidité. Il y a là une confusion entre le modèle et la réalité.

Le registre empirique est pris plus fortement en compte par les élèves de deuxième année que par ceux de troisième année, ils ont certainement un meilleur souvenir des expériences réalisées en classe ; en proportion plus importante pour la diminution de l'acidité ou la basicité que pour leur augmentation, et plus pour la basicité que pour l'acidité.

Pour augmenter l'acidité (la basicité) c'est l'ajout d'une solution acide (basique) qui est envisagé en premier dans ce registre. On peut supposer que dans l'esprit de ces élèves, l'ajout d'une solution acide augmente la concentration (en acide ou en ions H^+ ?) de la solution. Mais quelles doivent être les caractéristiques des solutions ajoutées pour que ce soit le cas ? Pour deux élèves de deuxième année cette solution doit être " riche en ions H^+ " et trois élèves de troisième année précisent que l'acide ou la base doit être fort(e), sans faire référence à leur concentration par rapport à la concentration initiale. On peut en conclure, en accord avec Oversby & Spear (1997) et Besson (1994) que la grande majorité des élèves ayant donné cette catégorie de réponse ne maîtrise pas la différence entre substance et solution. Pour eux, la relation entre l'acidité et la concentration en ions H^+ est donc loin d'être correctement établie. Les autres catégories de réponses ont un rapport explicite ou implicite avec la concentration, mais l'espèce concernée n'est toujours pas précisée.

Pour diminuer l'acidité (la basicité), c'est l'ajout d'eau (très peu d'élèves utilisent le terme de dilution) qui est choisi, en proportion très importante par les élèves de deuxième année. On peut raisonnablement faire l'hypothèse que les élèves ayant donné cette catégorie de réponse ont établi une relation implicite entre l'acidité (la basicité) et la concentration, de même que ceux qui font explicitement référence à la concentration, mais on n'est toujours pas certain que c'est avec la concentration en ions H^+ .

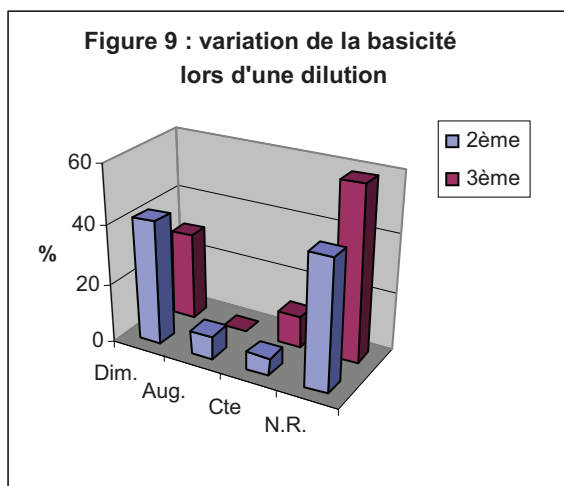
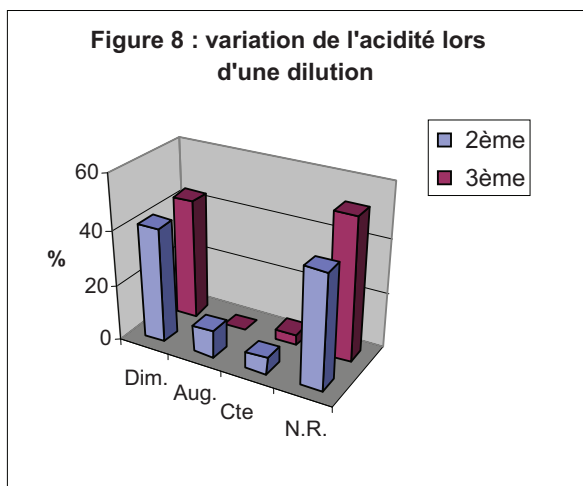
Pour interpréter la différence des taux de réponses appartenant au registre empirique entre l'augmentation et la diminution de l'acidité (de la basicité), il apparaît que les élèves ont plus de facilité à envisager une diminution de concentration, lorsqu'on ajoute de l'eau, qu'une augmentation. Diminuer la quantité d'eau ? Mais comment faire ? Quelques élèves de deuxième année font référence au chauffage, à l'évaporation. Ajouter de l'acide (de la base) ? Mais la non maîtrise de la notion de concentration les empêche de réaliser comment il faudra procéder pour que l'acidité augmente.

La diminution de l'acidité (la basicité) par réaction avec une substance antagoniste est, ici aussi, envisagée par un nombre très limité d'élèves. Il semble que dans l'esprit des élèves le concept d'acide soit indépendant de celui de base.

Sous la rubrique « autres » ont été classées les réponses non correctes. On relèvera que pour 10% des élèves de deuxième année l'acidité augmente lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution, donc lorsque la concentration (en ions H^+ ?) diminue. Point de vue qui semble partagé par 7% des élèves de troisième année pour qui “ *On peut augmenter l'acidité d'une solution en augmentant la valeur du pH ; on peut diminuer l'acidité d'une solution en diminuant la valeur du pH* ”.

• **Question 5 : « Influence de la dilution d'un acide (d'une base) sur l'acidité (la basicité) »**

Pour vérifier la relation établie par les élèves entre la concentration en ions H^+ et l'acidité (la basicité), la question suivante a été posée à 48 élèves de deuxième année et 27 de troisième : « *Quand on dilue un acide (une base) comment évolue l'acidité (la basicité) de la solution obtenue ? Pourquoi ?* ». Les figures 8 et 9 visualisent les prévisions des élèves.



Ces histogrammes montrent que le pourcentage de non réponses (N.R.) est important pour les deux niveaux d'enseignement (supérieur à 40%). De plus l'écart entre la deuxième et la troisième année s'accroît lorsqu'on passe de l'acidité (42 à 52% de non réponse) à la basicité (44 à 59%). La deuxième constatation est que si les taux des élèves de deuxième année estimant qu'il y a diminution de l'acidité et de la basicité sont identiques (42%), les élèves de troisième année ont plus tendance à prévoir une diminution de l'acidité que de la basicité. Ces observations confirment, d'une part que la signification de ces termes pose un réel problème aux élèves, d'autre part que les acides et les bases ne sont pas perçus de la même façon. Si on ajoute à cela que les élèves de deuxième année sont plus aptes à donner une justification pour les deux variations (46% et 42%) que ceux de troisième année (30% et 22%), on peut ajouter que ce qui a été dit sur l'oubli des connaissances lorsqu'elles ne sont plus objet d'enseignement est confirmé.

Pour justifier leur point de vue sur la diminution de l'acidité (ou de la basicité) lors d'une dilution, les élèves se réfèrent en plus grand nombre (uniquement en 3^{ème} année) à la diminution de la concentration. Mais ils sont peu nombreux à préciser la nature de l'espèce (5 [H⁺] et 1 [OH⁻]) liée à cette acidité (ou basicité). En deuxième année c'est ensuite la référence au pH qui intervient (6 sur 22 justifications). On la retrouve aussi bien pour justifier une diminution qu'une augmentation de l'acidité. Certains disent simplement que "l'acidité diminue car le pH augmente", mais ceux qui essayent de relier acidité, concentration en ions H⁺ et pH, le font de façon erronée :

- "L'acidité diminue car la [H⁺] diminue et le pH diminue"
- "L'acidité augmente si le pH diminue et la [H⁺] diminue".

La référence au pH est encore plus faible pour expliquer la variation de basicité (2 sur 20 justifications) et une seule est formulée correctement : "La basicité diminue car le pH

diminue". Seul cet élève est capable d'associer à la fois une diminution de l'acidité à une augmentation de pH et une diminution de basicité à une diminution de pH.

On peut donc conclure, en accord avec Zoller (1990) que le pH est manipulé par les élèves de deuxième année de façon mécanique, sans réelle compréhension du concept, et en accord avec Garnett et al. (1995), que le pH est plus une mesure de l'acidité que de la basicité.

2.4. Réaction entre un acide et une base

• **Question 6 :** " *On met en contact un acide et une base. Dire brièvement ce qui se passe. Expliquer ce qui se passe à l'aide d'un modèle que vous connaissez en chimie* "

Cette question avait pour objectif d'évaluer dans quelle mesure les élèves étaient capables de modéliser la réaction entre un acide et une base en adoptant le modèle d'Arrhenius.

La première constatation est que, pour les deux niveaux d'enseignement, c'est, conformément au savoir qui a été enseigné, la réaction entre un acide fort (HCl) et une base forte (NaOH) qui est seule envisagée. La deuxième est que de nombreux élèves de troisième année ne proposent aucune description de ce qui se passe lors du mélange.

Dans le tableau 19 les descriptions données par les élèves à la réaction mise en jeu ont été rassemblées en deux catégories : réaction acido-basique et réaction de neutralisation.

Parmi les élèves de la première catégorie on distingue:

Tableau 19 : Description de la réaction entre un acide et une base.

Description		2 ^{ème} année	3 ^{ème} année
Réaction Acido-basique	Réaction	5	1
	Conduisant à la formation d'eau	6	8
	Acide + base → sel + eau	9	1
	Conduisant à une solution acide, basique, neutre suivant les valeurs relatives de n_{H^+} et n_{OH^-} .	2	
	Total	22 (46%)	10 (37%)
Réaction de neutralisation	Mélange/solution neutre (pH=7, BBT vert)	7	7
	Equivalence/dosage	15	
	Total	22 (46%)	7 (26%)
Divers		3	2
Non réponse		1 (2%)	8 (30%)

- Ceux qui adoptent une formulation voisine de celle des chimistes de la seconde moitié du XIX^e siècle : Acide + base → sel + eau;
- Ceux qui considèrent, en accord avec Arrhenius (1903), que ce qui caractérise l'action d'une solution d'acide fort sur une solution de base forte, c'est la formation d'eau;
- Ceux, peu nombreux, qui conçoivent l'existence d'un réactif limitant puisque le caractère acido-basique de la solution est fonction des quantités respectives d'ions H^+ et OH^- mises en présence.

Les autres élèves ne font référence qu'à l'équivalence obtenue lors d'un dosage ou au caractère neutre de la solution à l'état final.

En ce qui concerne la modélisation de la transformation chimique, on observe que le taux de non-réponses des élèves de troisième année est très important 74% (19% en 2^{ème} année). Les équations proposées ayant une écriture correcte (2 élèves de deuxième année font apparaître l'eau sous la forme $H^+ + OH^-$ ou HO_2) sont de trois ordres (les nombres entre parenthèses correspondent au nombre d'élèves ayant donné cette réponse) :

- 1) $HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl$ (2^{ème} :12; 3^{ème} : 1)
- 2) $(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+ + Cl^-)$ (2^{ème} :4 ; 3^{ème} : 0)
- 3) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ (2^{ème} :6; 3^{ème} : 3)

On constate donc que les équations 2) et 3), qui sont celles proposées par Arrhenius, sont loin d'être majoritairement adoptées par les élèves de 2^{ème} année. Peut-être, comme l'écrit Johnstone (1980, p. 369), parce que pour arriver à l'équation ionique, le concept de réaction ionique en solution doit être convenablement maîtrisé et relié à une bonne connaissance des règles de solubilité. Aussi *"The pupils preferred to use the "old fashioned" molecular equation rather than the simple net ionic (or intermediate full ionic) equation"*.

On peut déduire de ces différents résultats que la compréhension de la réaction entre un acide et une base n'est pas totalement maîtrisée : de nombreux élèves n'envisagent que la réaction de "neutralisation" lorsque acide et base sont mélangés en proportions stœchiométriques et l'utilisation de l'équation de réaction réduite préconisée par Arrhenius n'est adoptée que par un nombre limité d'élèves.

2.5. Discussion

L'évolution des connaissances après enseignement montre qu'approximativement les 2/3 des élèves des deux classes retiennent la définition d'un acide mais ils ne sont plus qu'un tiers en troisième année à retenir celui de base. Cela semble confirmer : 1) Que le concept de base est moins bien maîtrisé que celui d'acide; 2) Que l'acquisition des connaissances n'est que transitoire : quand elles ne sont plus objet d'enseignement, elles sont oubliées.

Nous avons également mis en évidence que les élèves se construisent des "pseudo-conceptions" (Vinner, 1997) à partir des concepts qui leur ont été enseignés et qu'ils ont assimilés sans une véritable compréhension :

- Le modèle d'Arrhenius conduit de nombreux élèves à considérer qu'une espèce chimique qui contient l'élément hydrogène ou un groupe OH dans sa formule est respectivement un acide

(NH_3 , CH_3COO^-) ou une base ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) parce qu'il est susceptible de libérer des ions H^+ (comme HCl) ou OH^- (comme NaOH) en solution : le modèle symbolique de Lin et Chiu (2007).

- La confusion entre substance et solution, ou entre concentration en matière apportée et concentration en ions hydrogène, conduit les élèves à considérer que "*plus un acide est concentré, plus il est fort*" ou "*l'acide le plus concentré a le pH le plus fort*".

Les réponses aux questions relatives à l'acidité montrent qu'aucun élève ne fait explicitement le lien entre le registre empirique et le registre des modèles. Ils se contentent d'une interprétation dans un seul registre. Par exemple, l'acidité est reliée à la quantité d'ions H^+ ou à l'addition d'acide ou d'eau dans la solution. La relation entre acidité/pH/ $[\text{H}^+]$ n'est jamais correctement réalisée. On peut en conclure que le pH est loin d'être un outil d'estimation du degré d'acidité d'une solution.

De plus, la diminution de l'acidité (de la basicité) par réaction avec une espèce antagoniste n'est envisagée que par un nombre très limité d'élèves. Il semble donc que dans l'esprit des élèves le concept d'acide soit indépendant de celui de base. Cela peut représenter un obstacle pour la compréhension des couples acide-base conjugués du modèle de Brønsted. Un autre obstacle pour les apprentissages futurs est que la compréhension de la réaction entre un acide et une base n'est pas totalement maîtrisée. Beaucoup d'élèves considèrent qu'il y a réaction de "neutralisation" lorsque l'acide et la base sont mélangés dans les proportions stœchiométriques et l'utilisation des équations réduites ioniques est réalisée par un nombre limité d'élèves. L'utilisation de ce type d'équation est cependant essentielle dans le modèle de Brønsted.¹¹

3. LE MODELE DE BRONSTED ET SON APPROPRIATION : TRANSITION LYCEE – UNIVERSITE¹²

Dans ce paragraphe nous nous proposons d'analyser si, comme l'écrit Hawkes (1992), "*Arrhenius confuse student*". Autrement dit, est-ce que le modèle d'Arrhenius influe sur les connaissances construites par les étudiants relatives aux acides et aux bases lors de la transition lycée – université ? Quelles représentations des acides, des bases, de leur force respective et du pH les étudiants se sont-ils construits ? Reposent-elles sur le modèle d'Arrhenius, celui de Brønsted, ou bien sur une idée hybride ? Comment s'opère le

¹¹ Fin de la reproduction de l'article. Sa conclusion sera reprise dans la conclusion du chapitre.

¹² Ce paragraphe a fait l'objet d'une communication : Ouertatani, L., Dumon, A. et Trabelsi-Ayadi, M (2006). Transition lycée - université : étude des connaissances des concepts d'acide et de base chez les étudiants de première année universitaire. XXIIIème Congrès de l'AIPU, Monastir (Tunisie).15 - 18 mai 2006

changement conceptuel avec le temps ?

Methodologie

Les résultats ont été obtenus à partir des réponses à un même test (Annexe 13) constitué de quatre questions portant sur les connaissances de base dont sont censés disposer des étudiants de première année SM (Sciences de la matière) de la Faculté des Sciences de Tunis. Dans le but d'étudier l'évolution de ces connaissances, le test a été soumis en début d'année universitaire (soit avant enseignement) à 135 étudiants de la première année SM, puis au milieu de l'année (après enseignement) à environ 103 étudiants. Les deux passations du test ont eu lieu pendant les séances de TP. La durée de réponse a été estimée à un maximum de 30 mn. Les réponses données par les étudiants ont été regroupées en différentes catégories et ont fait l'objet d'une étude comparative suivant les deux moments de l'année universitaire.

La première question a pour objectif d'identifier dans quelles mesures les étudiants ont intégré les définitions des acides et des bases selon le modèle de Brønsted. La deuxième question est destinée, à travers les exemples d'acides et de bases cités par les étudiants, à évaluer dans quelle mesure les acides et les bases ont un statut identique et ce qui conduit les étudiants à considérer qu'une substance chimique en solution possède un caractère acide ou basique. La troisième question doit permettre de vérifier comment la force d'un acide est perçue par les étudiants : est-elle liée au modèle d'Arrhenius ou à celui de Brønsted ? Enfin, comme les calculs de pH occupent une place importante aussi bien en quatrième année de l'enseignement secondaire qu'en première année d'université, nous avons cherché, à l'aide de la quatrième question, à contrôler que les étudiants étaient capables de relier correctement le pH à la concentration en ions hydronium en solution.

3.1. Définition des acides et des bases

- **Question 1 : "Quelle est la définition d'un acide, d'une base ?".**

Définition d'un acide

*Les différentes catégories de réponses correspondant à la première question et leurs pourcentages sont regroupés dans le tableau 20.

On constate que la définition selon Brønsted, apprise en quatrième année du lycée, est donnée par environ un tiers des étudiants (respectivement 35% et 30%), avec une légère diminution

Tableau 20 : Exemples de définitions d'un acide et pourcentages de réponses des étudiants

Catégories de réponses		Test à la rentrée universitaire		Test au milieu de l'année universitaire			
		Type de réponse	N	%	Type de réponse	N	%
1- Référence au modèle de Brønsted		• <i>Un acide est une entité chimique chargée ou neutre qui peut libérer (ou donner) un proton H^+ au cours d'une réaction chimique</i>	47	35%	• <i>Un acide est une entité chimique chargée ou neutre capable de céder un proton H^+ (+ éventuellement : $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$. On note un acide par le symbole AH)</i>	31	30%
2- Référence au modèle d'Arrhenius		• <i>Un acide est une solution caractérisée par les ions H^+ (acides forts et acides faibles)</i> • <i>L'acide est une entité chimique qui donne les ions H^+ (libère) au cours de son ionisation dans l'eau</i>	11	8%	• <i>Un acide est une solution contenant les ions H^+ (ou H_3O^+)</i> • <i>Un acide est une entité chimique capable de libérer des ions H^+ au cours de son ionisation dans l'eau</i>	11	10%
3- Modèle hybride		• <i>L'acide est une entité chimique qui dégage des ions H^+, son pH varie $1 < pH < 7$ il peut être soit un acide fort ou faible et au cours d'une réaction chimique il se manifeste comme suit $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ avec A^- une base conjuguée.</i> • <i>un acide est une entité chimique qui est capable de donner H^+ et capter OH^-.</i>	41	30%	• <i>un acide est une entité chimique qui libère des ions H^+ (et dont le pH est inférieur à 7)</i>	34	33%
4- Référence au modèle de Lewis		• <i>un acide est une entité chimique capable de capter un électron</i>	1	1%	• <i>un acide est une entité chimique capable de capter les électrons</i>	5	5%
5- Référence à la valeur du pH		• <i>«Un acide est une entité chimique qui possède des ions H^+ plus élevés que OH^- et son pH est inférieur à 7 »</i>	9	7%	• <i>Un acide, il faut que son pH varie entre 0 et 7 acide $0 < pH < 7$ et l'acide est dosé par NaOH</i>	3	3%
6- Confusions	avec la base selon Brønsted	• <i>Un acide est une entité chimique qui gagne des ions H^+</i>	12	9%	<i>Un acide est une entité chimique capable de capter un proton H^+</i>	8	8%
	avec la base selon Lewis	• <i>Un acide est une entité chimique qui cède des électrons</i>	4	3%	• <i>Un acide c'est une entité chimique capable de céder des électrons</i>	2	2%
Autres			3	2%		7	7%
Pas de réponse			7	5%		2	2%

au milieu de l'année universitaire : ("*Un acide est une entité chimique (neutre ou chargée) capable de donner un proton*"). La définition selon le modèle d'Arrhenius vue en deuxième année de l'enseignement secondaire ("*Un acide est un corps composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ions hydrogène H^+* ") persiste dans l'esprit de 8% à 10% des étudiants sous la forme "*Un acide est une solution caractérisée par les ions H^+ (acides forts et acides faibles)*" ; "*Un acide est une entité chimique capable de libérer des ions H^+ au cours de son*

ionisation dans l'eau" ; etc. Un autre tiers des étudiants s'est construit un "modèle hybride", c'est à dire un modèle qui emprunte à la fois à Arrhenius et à Brønsted (30% et 33%) : *"un acide est une entité chimique qui libère des ions H^+ et dont le pH est inférieur à 7"*; *"L'acide est une entité chimique qui dégage des ions H^+ , son pH varie, $1 < pH < 7$, il peut être un acide fort ou faible et au cours d'une réaction chimique il se manifeste comme suit $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ avec A^- une base conjuguée"*. Quant à la référence au modèle de Lewis, elle n'est faite que par un nombre limité d'étudiants (respectivement 1% et 5%), ce qui s'explique par le fait qu'il est peu objet d'enseignement.

Respectivement 26% et 21% des étudiants, soit se contentent d'une simple définition faisant intervenir le pH ($pH < 7$: définition donnée avant la présentation d'un quelconque modèle, 7% et 3%), soit confondent la définition de l'acide avec celle de la base selon Brønsted ou Lewis (16% et 10%), soit ne donnent pas de réponse ou des réponses difficiles à catégoriser (7% et 9%).

Définition d'une base

Les réponses des étudiants sont récapitulées dans le tableau 21.

On constate que le pourcentage d'étudiants donnant la définition d'une base selon le modèle de Brønsted (*"une base est une entité chimique (neutre ou chargée) capable de capter un proton"*) est d'environ 25%, toujours avec une légère diminution dans le temps (respectivement 26% et 21%), et inférieur (de l'ordre de 10%) aux pourcentages des étudiants définissant l'acide selon Brønsted.

Parallèlement la définition de la base selon le modèle d'Arrhenius (*"Une base est un composé qui s'ionise dans l'eau avec formation d'ions OH^- "*) est donnée en proportion plus importante que pour l'acide et plus en milieu qu'en début d'année universitaire (14% et 17%). Comme dans le cas du concept d'acide, nous avons aussi relevé des réponses hybrides, qui empruntent à la fois à Arrhenius et à Brønsted (21% et 28%) : par exemple, *"La base est une entité chimique qui dégage des ions OH^- , son pH varie $7 < pH < 14$ elle peut être soit une base forte ou faible et au cours d'une réaction chimique elle se manifeste comme suit : $B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$ ".* Le modèle de Lewis est ici aussi choisi dans une faible proportion (2% et 5%). La confusion de la définition de la base avec celle de l'acide pour les différents modèles est relativement importante (23% et 16%) tandis que la simple référence à la valeur du pH est du même ordre de grandeur que dans le cas de l'acide (4% et 5%). Enfin, de 10% à 8% des étudiants donnent des réponses incorrectes ou ne savent pas répondre.

Catégories de réponses		Test à la rentrée universitaire		Test au milieu de l'année universitaire							
		Type de réponse	N	%	Type de réponse	N	%				
1- Référence au modèle de Bronsted	<ul style="list-style-type: none"> • La base est un composé chimique capable de capter H^+, sa formule générale $B+H^+ \rightarrow BH$ 	36	26%	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique capable de capter des protons • Une base est une entité chimique chargée ou neutre capable de capter un proton $H^+ : B+H^+ \rightarrow BH^+$, on la note par le symbole B 	22	21%					
2- Référence au modèle d'Arrhenius	<ul style="list-style-type: none"> • La base est un élément qui en solution libère des ions OH^- et capte les ions H^+ • une base est tout entité chimique qui s'ionise dans l'eau pour donner les ions OH^- 	19	14%	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique qui est capable de céder un ion OH^- • c'est une entité chimique qui s'ionise dans l'eau en libérant un ion OH^- 	18	17%					
3- Modèle hybride	<ul style="list-style-type: none"> • La base est une entité chimique qui dégage des ions OH^-, son pH varie $7 < pH < 14$, elle peut être soit une base forte ou faible et au cours d'une réaction chimique elle se manifeste comme suit : $B+H_2O \rightarrow BH^++OH^-$ 	28	21%	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique capable de capter des ions H^+ au cours de son ionisation dans l'eau (libérer les ions OH^-) • Une base est une entité chimique qui libère des ions OH^- et dont le pH est supérieur à 7 	29	28%					
4- Référence au modèle de Lewis	<ul style="list-style-type: none"> • une base est une entité chimique capable de libérer un électron 	2	2%	<ul style="list-style-type: none"> • une base est une entité chimique capable de céder un électron 	5	5%					
5- Référence à la valeur du pH	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique dont le pH > 7, une entité qui contient beaucoup de OH^- 	6	4%	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique qui possède un pH > 7 	5	5%					
6- Confusions avec la définition de	l'acide selon Bronsted	26	19%	<ul style="list-style-type: none"> • Une base est une entité chimique capable de libérer un proton • une base est une entité chimique capable de capter les ions OH^- 	14	14%					
	l'acide selon Lewis						4	3%	<ul style="list-style-type: none"> • une base c'est une entité chimique capable de capter des électrons 	2	2%
	l'acide selon Arrhenius						1	1%		0	0%
Autres		5	4%		7	7%					
Pas de réponse		8	6%		1	1%					

Tableau 21 : Exemples de définitions d'une base et pourcentages de réponses

Commentaire

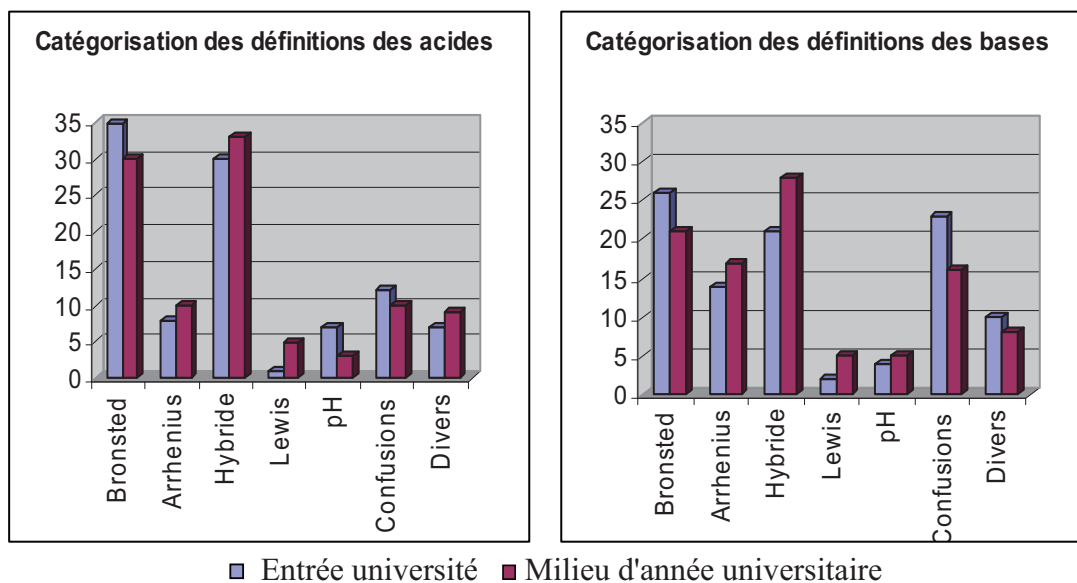


Figure 10 : Comparaison des catégorisations des définitions des acides et des bases

Dans la figure 10 sont présentés à titre comparatif les pourcentages de catégorisation des acides et des bases. Le pourcentage d'étudiants donnant les définitions conformes au modèle enseigné, celui de Brønsted, est légèrement plus important en début qu'en milieu d'année universitaire. On constate de plus une différence de statut entre les acides et les bases. Le modèle de Brønsted est utilisé par un pourcentage plus important d'étudiants pour définir les acides que pour définir les bases ; à l'inverse, le modèle d'Arrhenius persiste plus pour définir une base que pour définir un acide et, paradoxalement, plus après enseignement qu'à l'entrée à l'université ; les confusions sont plus nombreuses pour les bases que pour les acides. On peut donc affirmer que les étudiants sont plus démunis pour définir les bases que pour définir les acides en utilisant le modèle de Brønsted. En outre, bien que le modèle de Brønsted soit valable quel que soit le milieu considéré, dans l'enseignement il n'est l'objet d'application qu'en solution aqueuse. Il en résulte que beaucoup de réponses font allusion à un tel milieu soit explicitement soit implicitement (ions H^+ ou H_3O^+). Si on ajoute à cela le manque de rigueur constaté dans l'enseignement reçu, on peut expliquer certaines confusions dans les définitions qui font réapparaître le modèle d'Arrhenius pour les acides et la persistance de la conception d'une base associée à l'ion OH^- , d'où une proportion non négligeable de modèles hybrides.

3.2. Exemples d'acides et de bases

- Question 2 : "Donner des exemples d'acides, de bases"

Les pourcentages de citations des différents acides et bases sont reportés dans la figure 11.

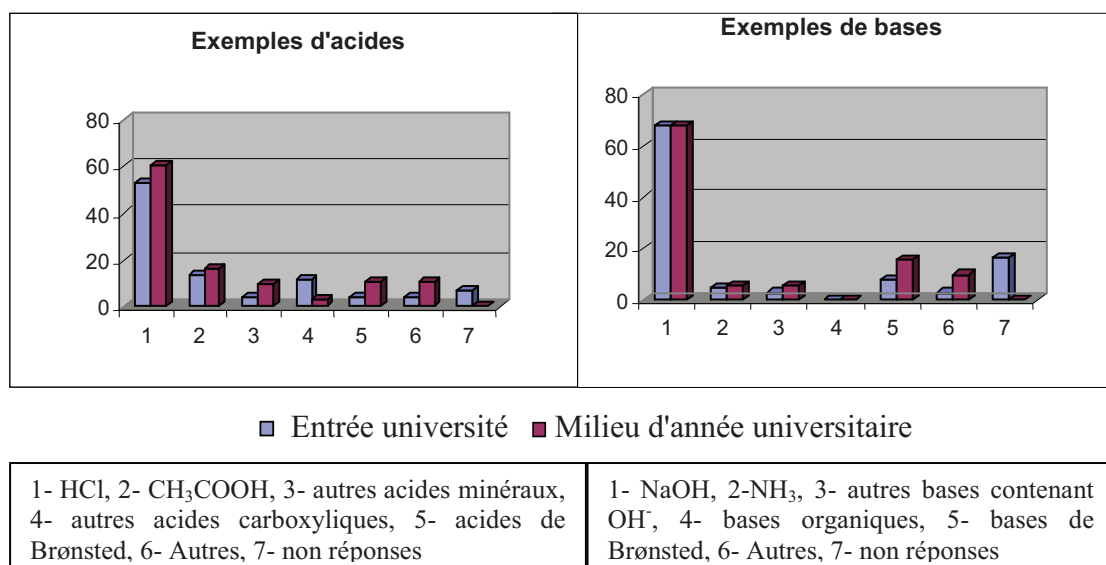


Figure 11 : Exemples d'acides et de bases

L'acide et la base très majoritairement cités, aussi bien en début qu'en milieu d'année universitaire, sont respectivement l'acide chlorhydrique (53% et 61%) et l'hydroxyde de sodium (68%). Ce sont en effet leurs solutions qui sont les plus couramment utilisées lors de la réalisation des dosages acides forts/bases fortes. Les seconds exemples les plus cités sont les exemples typiques d'acides faibles et de bases faibles utilisés dans l'enseignement : l'acide éthanoïque (14% et 16%) et l'ammoniac (5% et 6%). En ce qui concerne les acides, la citation d'autres exemples, qu'ils soient minéraux (+ 4% et + 10%) ou carboxyliques (+12% et + 3%), est faible. On remarque qu'à l'entrée à l'université les exemples d'acides carboxyliques sont plus nombreux qu'en milieu d'année universitaire et que c'est l'inverse pour les acides minéraux. Aucun exemple d'acide au sens de Brønsted (4% et 11%), autre que H₃O⁺ et H₂O (comme NH₄⁺, HSO₄⁻, [Fe(H₂O)₆]²⁺, ..., exemples donnés dans l'enseignement universitaire) n'est cité. Enfin, les autres exemples, non pertinents, d'acides cités (1% et 4%) sont des substances contenant l'élément hydrogène : NH₃, CH₄, C₂H₄. Pour ce qui est des bases, le pourcentage des exemples (y compris NaOH) contenant le groupement OH est largement prépondérant (71% et 74%). Par contre, le pourcentage de citations de bases de Brønsted (autres que NH₃) est assez faible (3% et 10%).

Il convient de noter que, quel que soit le moment de passation du test, les exemples d'acides cités sont plus nombreux et plus variés (chlorhydrique, nitrique, sulfurique, éthanoïque, carbonique, oxalique, phosphorique, formique, carboxylique) que ceux de bases (NaOH, KOH, NH₃, OH⁻, CH₃COO⁻). De plus, un pourcentage non négligeable d'étudiants (17%) est

incapable de citer un exemple de base à l'entrée à l'université et les étudiants ne sont capables, pour une large majorité, que de citer une seule base. On retrouve la confirmation du fait que les élèves ont moins d'idées sur les bases (la soude est omniprésente, l'ammoniac arrive très loin derrière) que sur les acides (Cross et al. 1986 ; Hand & Treagust, 1988 ; Hand, 1989 ; Ross & Munby, 1991 ; Langlois F. et al. 1994).

Une autre remarque s'impose : Le pourcentage d'exemples donnés sous la forme d'entités ioniques (acides : 3% et 9% ; bases : 4% et 15%) est relativement faible. Il augmente après enseignement à l'université et plus pour les bases que pour les acides, ce qui peut éventuellement s'interpréter par une amélioration de l'intégration de la notion de base conjuguée de Brønsted. Par contre, la quasi-totalité des exemples cités, qu'ils soient pertinents ou non, sont donnés sous la forme de formules représentatives des substances chimiques. Si on ajoute à cela que tous les exemples d'acides font apparaître l'élément hydrogène dans leur formule (ce qui est conforme aux observations de Demerouti et al. 2004 ; Nakhleh et Krajcik, 1994 ; Ross et Munby, 1991) et que les trois quart des exemples de bases contiennent le groupement OH, cela semble confirmer que le modèle d'Arrhenius reste bien ancré dans l'esprit des étudiants : les acides doivent contenir l'élément hydrogène capable de générer des ions H^+ (ou H_3O^+) en solution aqueuse et les bases doivent pouvoir générer des ions OH^- . Il semble bien, comme l'écrit Hawkes (1992), que "*Arrhenius confuse students*".

3.3. Force des acides et des bases

• Question 3 : "*Quelle est la différence entre un acide fort et un acide faible?*"

Avant d'analyser les résultats, il convient de signaler qu'aussi bien en quatrième année du secondaire qu'en première année d'université, la force relative des acides est déduite de la comparaison des valeurs des K_A ou des pK_A . La force d'un acide ou d'une base est ensuite reliée au coefficient de dissociation. Les acides forts en solution diluée ont un coefficient de dissociation égal à 1 et les acides faibles un coefficient de dissociation nettement plus petit que 1. Les justifications de réponses et les pourcentages correspondants à la troisième question sont regroupés dans le tableau 22.

La majorité des étudiants (61% à la rentrée universitaire et 56% au milieu de l'année universitaire) évoque la dissociation totale ou partielle pour expliquer la différence entre un acide fort et un acide faible. La référence au modèle de Brønsted est faible : 4% et 9%. Elle intervient, principalement sous forme qualitative en faisant le lien force - pouvoir de libération de H^+ . En effet, selon le modèle de Brønsted, dans un couple acide-base, si l'acide

Catégories de réponses		Test à la rentrée universitaire	N	%	Test au milieu de l'année universitaire	N	%
Lien force-dissociation ou ionisation (Arrhenius)		• ...la dissociation de l'acide faible dans l'eau est partielle tandis que la dissociation de l'acide fort dans l'eau est totale	83	61%	• L'acide fort se dissocie /s'ionise totalement dans l'eau, l'acide faible se dissocie/s'ionise partiellement dans l'eau	58	56%
Brønsted : Lien force	pouvoir de libération de H⁺	• Un acide fort cède plus facilement un proton H ⁺ alors qu'un acide faible le cède moins facilement	5	4%	• La différence entre un acide faible et un acide fort est le pouvoir de céder plus rapidement le proton H ⁺	7	7%
	constante d'acidité		0	0%	• La différence entre un acide fort et un acide faible est que l'acide fort a une constante d'acidité plus grande contrairement pour un acide faible dont la constante d'acidité est faible	2	2%
Relation au pH	Expression du pH	• L'acide fort a un $pH = -\log C$, l'acide faible a un $pH \neq -\log C$	2	1%	• L'acide fort a un $pH = -\log$, l'acide faible a un $pH = 1/2(pK_A - \log C)$	6	6%
	Lien force-valeur du pH	• On dit qu'un acide est plus fort que l'autre lorsqu'il a le pH le plus faible	8	6%	• le pH d'un acide fort est très faible par contre le pH d'un acide faible est important	6	6%
Référence aux exemples d'acides		• Un acide fort comme HCl, un acide faible comme CH ₃ COOH	1	1%	• HCl est un acide fort, HCOOH est un acide faible	4	4%
Lien force-concentration		• La différence entre un acide fort et un acide faible est au niveau de la concentration : trop faible pour un acide fort et trop grande pour un acide faible	4	3%	• lorsque l'acide est fort, la concentration des ions H ₃ O ⁺ est proche de la concentration de l'acide et la concentration des ions H ₃ O ⁺ de l'acide faible est négligeable devant la concentration totale de l'acide	4	4%
Autres		• Réaction rapide/réaction lente • Allure de la courbe de variation du pH lors du titrage	17	13%	• idem	10	9%
Pas de réponse			15	11%		6	6%

Tableau 22 : Exemples de critères de différenciation acide fort/acide faible et pourcentages de réponses

est fort, il perd facilement son proton, donc sa base conjuguée capte difficilement un proton, elle est faible. Seulement 2% des étudiants, au milieu de l'année universitaire, font le lien entre la force de l'acide et sa constante d'acidité. Bien que le coefficient de dissociation soit abordé dans le cas du modèle de Brønsted (rappelons qu'il vaudrait mieux parler d'ionisation ou encore mieux de taux d'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau), la référence à la dissociation totale ou partielle, caractéristique du modèle d'Arrhenius mais objet d'enseignement depuis la deuxième année, semble indiquer ici encore que ce modèle influe sur les réponses des étudiants.

Un certain nombre d'étudiants (7% à 12%) fait référence au pH pour différencier un acide fort et un acide faible. Avec un même pourcentage (6%) on retrouve la conception déjà mise en évidence par divers auteurs (Ross & Munby, 1991 ; Nakhleh. & Krajcik, 1994 ; Botton, 1995)

selon laquelle : "On dit qu'un acide est plus fort que l'autre lorsqu'il a le pH le plus faible". Après enseignement universitaire la référence au pH passe également, pour 6% des étudiants, par l'expression du pH en fonction de la concentration et du pK_A . Lier directement la force d'un acide au pH correspond à une erreur de conceptualisation de la part des étudiants; En effet, le pH mesure la $[H_3O^+]$ du milieu et non pas la force de l'acide ou de la base.

Enfin on retrouve la conception reliant directement la force à la concentration (Camacho & Good, 1989 ; Ross & Munby, 1991 ; Botton, 1995 ; Oversby & Spear, 1997), avec des formulations du type "La différence entre un acide fort et un acide faible est au niveau de la concentration : trop faible pour un acide fort et trop grande pour un acide faible" chez un nombre limité d'étudiants

Pour conclure, on peut dire qu'environ le tiers des étudiants, aussi bien à l'entrée à l'université qu'après enseignement (34% et 29% : non réponse, réponses inexactes, conceptions alternatives, référence uniquement à des exemples d'acides) n'a pas une conception claire de ce qui peut différencier un acide fort d'un acide faible.

3.4. La notion de pH

• Question 4 : "Dans quel cas la relation $pH = -\log C$ est-elle valable ? "

Les justifications de réponses et les pourcentages correspondants à cette question sont regroupés dans le tableau 23:

Catégories de réponses	Test à la rentrée universitaire	Test au milieu de l'année universitaire
Référence à une solution aqueuse d'acide fort	•« dans le cas d'un acide fort » 48%	•« pour une solution d'acide fort » 71%
Confusion entre l'acide fort et l'acide faible	•«dans le cas d'un acide faible » 3%	•«dans le cas d'un acide faible $AH+H_2O=A^-+H_3O^+$ $2H_2O=H_3O^++OH^-$ » 5%
Confusion entre acide et base	•«dans le cas d'une base forte » 1%	•«dans le cas d'une base forte » 3%
Autres	• lorsqu'on dose un acide fort par une base forte • dans le cas d'une solution tampon • lorsque $[OH^-] = [H_3O^+]$ • au point de demi-équivalence 38%	• dans le cas d'un dosage d'un acide fort par une base forte avec concentration de l'acide est inférieur ou égal à 10^{-6} • à la 1/2 équivalence • dans le cas de solution tampon 17%
Pas de réponse	10%	4%

Tableau 23 : Justifications et pourcentages de réponses des apprenants à la question : « Dans quel cas la relation $pH=-\log c$ est valable ? »

On constate que quel que soit le moment de la passation du test aucun étudiant ne donne une réponse totalement correcte du type : "L'acide est fort et comme pour des concentrations

supérieures à 10^{-6} mol.L⁻¹ la relation $[H_3O^+] = c$ est valable (on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau), on peut donc écrire $pH = -\log c$. Les conditions de validité de cette relation étant précisées aussi bien lors de l'enseignement dispensé en quatrième année du secondaire qu'à l'université, ce type de réponse peut être attendu. Respectivement 48% et 71% des étudiants se contentent de faire référence à un acide fort. Ce genre de réponse relève d'une utilisation systématique du modèle même en dehors de son domaine de validité (Rabier, 2000). Cette conception déjà mise en évidence par d'autres auteurs (Besson, 1994 ; Oversby et Spear, 1997) peut s'interpréter en considérant que les étudiants font peu la distinction substance/solution et donc qu'ils confondent concentration de l'acide et concentration en ions hydronium. L'enseignement dispensé à l'université fait cependant diminuer la proportion des étudiants donnant des réponses totalement incorrectes ou pas de réponses du tout (de 52% à 29%)

3.5. Discussion

Les premières constatations que l'on peut faire à partir de cette étude confirment certaines de celles effectuées à l'issue de l'enseignement du modèle d'Arrhenius (fin de deuxième année de l'enseignement secondaire) :

- les étudiants sont plus démunis vis-à-vis des bases que des acides,
- dans l'esprit de certains étudiants persiste l'idée que les acides doivent contenir l'élément hydrogène capable de générer des ions H^+ (ou H_3O^+) en solution aqueuse et les bases doivent pouvoir générer des ions OH^- .

On retrouve également la persistance de certaines conceptions chez quelques étudiants : l'acide le plus fort est celui qui a le pH le plus faible ou qui est le plus concentré. De plus, la distinction substance/solution est loin d'être réalisée par tous.

La deuxième constatation est qu'il semble bien que le modèle d'Arrhenius influe sur les connaissances construites par les étudiants. On relève en effet dans les réponses aux différentes questions des formulations qui empruntent plus au modèle d'Arrhenius qu'à celui de Brønsted. Peut-on parler de "modèle mental synthétique", de "changement conceptuel périphérique" ou "d'idée hybride" résultant du traitement par les étudiants des informations reçues, ou est-ce la conséquence du contenu même de cet enseignement ? Si l'on se réfère aux définitions on serait tenté de répondre par l'affirmative à la première partie de l'interrogation. Si l'on prend en considération les exemples d'acides ou de bases, il est plus difficile de conclure. En effet, dans l'enseignement donné, les acides et les bases "manipulés" (Travaux Pratiques ou exercices) par les élèves et les étudiants sont essentiellement les mêmes aussi

bien lors de l'étude du modèle d'Arrhenius que de celle du modèle de Brønsted. Par contre, concernant l'interprétation de la force relative des acides, on trouve la formulation du modèle d'Arrhenius dans un pourcentage important de réponses. Les étudiants semblent dans ce cas avoir préférentiellement retenu, parce que moins complexe, l'association force - dissociation (valable pour les deux modèles) que l'association force - pK_A (ou K_A) correspondant au modèle de Brønsted. On peut parler ici "d'idée hybride".

Pour conclure sur le changement conceptuel (il est peut-être préférable de parler ici d'évolution conceptuelle), nous nous sommes intéressés à la comparaison de la somme des pourcentages de réponses sans rapport avec un modèle (définitions) ou incorrectes, et de non-réponse. Concernant les définitions, elles passent de 26% à 21% pour les acides et de 37% à 29% pour les bases ; pour les exemples de bases de 20% à 10% (le pourcentage est constant pour les acides : 11%) ; 34% et 29% d'étudiants n'ont pas une conception claire de ce qui peut différencier un acide fort d'un acide faible ; enfin, 52% et 29% des étudiants utilisent le modèle acide fort en dehors de son domaine de validité. On constate donc que, bien que certains pourcentages restent encore assez élevés, l'enseignement dispensé à l'université fait diminuer la proportion des étudiants donnant des réponses non satisfaisantes ou pas de réponses du tout. Il semble cependant que l'intégration du modèle de Brønsted n'évolue pas de façon positive dans le temps.

4. CONCLUSION

De l'analyse des réponses aux différentes questions des questionnaires nous retiendrons que, en ce qui concerne la modélisation des acides et des bases :

- la mise en relation du registre empirique avec le monde des théories et modèles n'est quasiment pas réalisée par les élèves et les étudiants ;
- l'enseignement du modèle d'Arrhenius conduit bien à la construction de modèles mixtes/hybrides par les élèves et les étudiants, construction qui ne peut être que renforcée par l'enseignement reçu qui ne présente pas toujours une différenciation claire entre les deux modèles (Cf. Chapitre 4) ;
- le modèle de Brønsted n'est que partiellement intégré après enseignement à l'université.

Concernant l'évolution du savoir appris suite aux enseignements reçus, on peut dire que :

- l'enseignement relatif aux concepts d'acide et de base de la deuxième année de l'enseignement secondaire à la première année de l'enseignement supérieur conduit progressivement au passage d'un « modèle phénoménologique » à un modèle « symbolique »

puis à ce que Lin et Chiu (2007) appellent « *pithy formula model* » (modèle à formulation lapidaire), mais très peu aux modèles scientifiques ;

- en accord avec ce qu'écrivent Mercier et Buty (2004) : « *Ce qui n'est plus enseigné et qui n'est plus utilisé est de moins en moins connu (les savoirs s'affaiblissent avec le temps)* » ;

- lors de la transition lycée-université, l'évolution des étudiants vers l'appropriation du modèle scientifique de Brønsted, n'est que de faible importance.

Quelles conséquences en tirer pour l'enseignement ? Dans l'hypothèse où la structuration dans le temps de l'enseignement des acides et des bases respecte l'organisation actuelle, qui est adoptée par divers pays, (Arrhenius puis Brønsted), il conviendrait que les auteurs de manuels et les enseignants fassent preuve d'une plus grande rigueur dans le langage et la symbolisation et, ce qui n'est pas le cas actuellement, passent du temps à discuter des limites du modèle d'Arrhenius, justifient la nécessité du changement de modèle et se préoccupent des conceptions qu'ont élèves et étudiants des modèles qui vont leur être enseignés.

Mais on peut s'interroger sur la pertinence de maintenir cet enseignement des deux modèles. En quoi l'apprentissage du modèle d'Arrhenius se justifie-t-il en deuxième année de l'enseignement secondaire ? Compte tenu des difficultés rencontrées par les élèves avec la modélisation des solutions ioniques il ne paraît pas plus facile à maîtriser que celui de Brønsted ; il ne constitue pas une modélisation préalable nécessaire à l'introduction de ce dernier. On peut se demander si le fait d'installer les connaissances relatives à ce modèle dans l'esprit des élèves n'est pas susceptible d'entraîner des difficultés, voire des obstacles, à l'apprentissage du nouveau modèle et l'adaptation que doivent faire les étudiants pour changer de modèle ne peut qu'emmenner à la construction de « *structures alternatives* ». Ne peut-on se demander s'il ne serait pas souhaitable, comme cela est le cas dans d'autres pays, de n'introduire qu'un seul modèle, celui de Brønsted ?

CHAPITRE 6

ETUDE COMPARATIVE DE L'APPROPRIATION DE QUELQUES OBJETS DE SAVOIR RELATIFS AUX ACIDES ET AUX BASES PAR DES ELEVES DE TERMINALE ET DES ETUDIANTS DE 1^{ERE} ANNEE D'UNIVERSITE

La notion "d'objet" est la première notion fondamentale de "l'approche anthropologique du rapport au savoir" de Chevallard (1989, 2003) : "*Est objet toute entité, matérielle ou immatérielle, qui existe pour au moins un individu*" (Chevallard, 2003, p. 81). Cette notion très générale ("*Tout est donc objet*" dit Chevallard) inclue les savoirs déclaratifs et procéduraux relatifs à une discipline donnée, par exemple la chimie et, pour ce qui nous concerne, aux titrages acide-base (entités chimiques, représentations symboliques, registre théorique, référent empirique).

Il est reconnu que les acquisitions des élèves ont une relation complexe avec le savoir enseigné (Niedderer et al., 2005). De plus, en chimie, le monde des théories et modèles est essentiellement constitué d'entités dont la nature et le comportement sont décrits dans un langage symbolique. Il ne peut être appréhendé en termes de conséquences claires déduites de l'interprétation des observations expérimentales (Taber, 2001). Comme la structuration conceptuelle de ces connaissances demande du temps (e.g. Taber, 2004), au cours des apprentissages, les apprenants ont tendance à se construire des conceptions alternatives pour donner du sens à de tels concepts abstraits. Elles ont reçu la dénomination de *conceptions intermédiaires* (Driver, 1989), de *modèles mentaux synthétiques* (Vosniadou, 1994) ou de *structures alternatives* (Driver & Easley, 1978 ; Taber, 1999).

De telles représentations, construites durant la phase d'adaptation des conceptions anciennes aux nouvelles conceptions scientifiques enseignées, sont susceptibles d'évolution et elles se manifestent dans un contexte donné. Leurs origines sont diverses complexes et interconnectées. Dans le cas des acides et des bases, Lin & Chiu (2007) identifient les différentes sources possibles des conceptions des élèves : l'enseignement reçu, les ouvrages d'enseignement, le langage utilisé, l'expérience de la vie de tous les jours, l'environnement social, la relation causale et l'intuition.

C'est à cette appropriation des objets de savoir relatifs aux titrages, au pH et aux solutions tampon que nous allons nous intéresser en effectuant d'une part une étude comparative des savoirs que se sont construits des élèves de terminale (grade 12) et des étudiants de première

année universitaire tunisiens et d'autre part une étude de l'évolution de la construction des objets de savoir relatifs aux titrages par une même population étudiante lors de la transition lycée-université.

1. L'APPROPRIATION DES "OBJETS DE SAVOIR" RELATIFS AUX TITRAGES ACIDE-BASE¹³

1.1- Analyse et classification des objets de savoir relatifs aux titrages

L'étude portera sur la modélisation des titrages acide-base, c'est-à-dire sur la mise en relation du registre empirique avec le monde des théories et modèles et des représentations symboliques permettant de les décrire. De telles représentations décrivent le système dans un langage plus ou moins abstrait, qui peut être défini comme un système cohérent et structuré de notions reliées entre elles par un ensemble de règles d'organisation pouvant être traduites sous la forme de relations littérales, de lois, ou plus particulièrement sous forme de courbes, de diagrammes, d'équations numériques, etc. (Walliser, 1977 ; Robardet & Guillaud, 1994). Dans la catégorie des figurations symboliques, Walliser (1977) distingue les "modèles" formels et les "modèles" numériques. Les *modèles formels* "restent purement symboliques et permettent de dégager quelques propriétés générales du système" (Walliser, 1977, p. 127). C'est la présence d'une structure explicite qui signe la formalisation et non une mise en équation quelconque. L'équation de réaction, la représentation des formules chimiques, correspondent à de tels modèles. A ce premier niveau du langage symbolique défini par Jacob (2001), le langage possède ses propres règles, formelles et sémantiques pour l'usage opérationnel des symboles. Les *modèles numériques* "donnent des valeurs numériques et permettent de calculer la valeur de certaines variables en en connaissant d'autres" (Walliser, 1977, p. 127) : les courbes de dosage ou la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$ par exemple. Leur interprétation fait intervenir un autre niveau du langage symbolique qui se réfère aux termes de "la théorie chimique" : lois, modèles et théories (Jacob, 2001).

Le processus de modélisation met en relation deux domaines (ou deux mondes) :

- Le premier est dénommé **champ expérimental de référence** par Robardet et Guillaud (1994). Tiberghien (1994) parle de "monde des objets et évènements" et Martinand (1992) le désigne par **référent empirique**, ce dont parlent les concepts, modèles ou théories, constitué

¹³ Ce paragraphe a fait l'objet d'une publication : Ouertatani, L. & Dumon, A. (2008). L'appropriation des objets de savoir relatifs aux titrages acide-base par les élèves et les étudiants tunisiens. DIDASKALIA, 32, 9-40. Bien que des « redites » apparaissent par rapport aux contenus des chapitres précédents, nous conserverons sa rédaction en l'état.

d'objets du réel et de phénomènes, ainsi que de pratiques sur ces objets et ces phénomènes (phénoménotechnique, phénoménographie et phénoménologie)

- Le second est celui des **théories et modèles** dont dispose un individu (Martinand, 1994 et 1995 parle de "matrice cognitive"), qui se réfère aux aspects théoriques et aux modèles des situations matérielles étudiées, et permet la construction d'une représentation de nouveaux objets et phénomènes observés (Le Maréchal, 1999, parle d'objets et d'évènements reconstruits).

C'est la mise en relation de ces différents "objets de savoir" décrits à l'aide de différents "langages symboliques" qui permet la conceptualisation du phénomène étudié.

Dans le cas du titrage de l'acide éthanoïque par l'hydroxyde de sodium, situation expérimentale sur laquelle le questionnaire est construit, les objets de savoir susceptibles d'être mis en relation selon le contexte sont les suivants :

• **Le référent empirique :**

. *Situation physique* : le titrage d'une solution d'acide éthanoïque (ou acétique) par une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration connue.

. *Phénoménotechnique* : l'utilisation de la verrerie, des indicateurs colorés, du pH-mètre.

. *Phénoménographie* : l'équivalence est atteinte lorsque l'indicateur coloré change de teinte (teinte sensible) ou lorsqu'on a atteint le point équivalent de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$; les coordonnées du point d'équivalence sont déterminées par la méthode des tangentes ; etc.

. *Phénoménologie* : à l'équivalence les quantités de matière d'acide et de base ont été mises en présence dans les proportions indiquées par les coefficients stœchiométriques (ici $n_A = n_{B,\text{versée}}$) ; la courbe de suivi pH-métrique du titrage traduit la variation du pH (donc de la concentration en H_3O^+) en fonction du volume de soude versé ; etc.

• **Le monde des théories mobilisable par l'étudiant :**

- Règles d'écriture des formules représentatives des entités chimiques et d'une équation de réaction (principe de conservation de la masse, des éléments et des charges) ;

- Grandeurs quantité de matière (mole), concentration molaire en matière apportée (C_X) ou des entités en solution $[X]$ et $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$;

- Modèle de Brønsted : un acide est une entité chimique capable de céder un proton, une base est un accepteur de proton, couples acide-base conjugués, équilibres acide-base et grandeurs associées (K_A et $\text{p}K_A$) ; constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 10^{-14}$ à 25°C ;

- Prédiction des réactions susceptibles de se produire entre les entités chimiques présentes en solution ;
- Connaissance du fonctionnement des indicateurs colorés comme couples acide-base conjugués (zone de virage, teinte sensible et pK_{ind}) ;
- Le concept d'équivalence.

• **Le registre du modèle :**

Les objets du modèle :

Les représentations formelles :

- . Les formules des entités chimiques : CH_3COOH , $NaOH$, CH_3COO^- , H_3O^+ , H_2O , HO^- ;
- . Les équations symbolisant les réactions mettant en jeu le couple acide-base considéré : $CH_3COOH_{aq} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_3O^+_{aq}$, $CH_3COOH_{aq} + HO^-_{aq} \rightleftharpoons CH_3COO^-_{aq} + H_2O$;
- L'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau : $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{aq} + HO^-_{aq}$.

Les figurations numériques :

La courbe de suivi du titrage pH-métrique, la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$ et les formules permettant de calculer le pH connaissant les entités chimiques majoritairement présentes en solution, dont $pH = pK_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence.

La syntaxe du modèle permettant d'interpréter la courbe de titrage :

- A l'état initial, l'acide éthanóique réagit avec l'eau suivant la réaction $CH_3COOH (aq) + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- (aq) + H_3O^+ (aq)$ de constante d'équilibre K_A ; $pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$;
- L'équation de la réaction support du titrage est : $CH_3COOH (aq) + HO^- (aq) \rightleftharpoons CH_3COO^- (aq) + H_2O$;
- Avant l'équivalence l'acide éthanóique est en excès (HO^- est le réactif limitant), les entités H_3O^+ , CH_3COOH et CH_3COO^- coexistent en solution ; l'équilibre mis en jeu permet de calculer le pH de la solution : $pH = pK_A + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$;
- A la demi-équivalence, comme $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$, $pH = pK_A$;
- A l'équivalence tout l'acide éthanóique a réagi avec l'hydroxyde de sodium versé, les quantités de matière d'acide et de base mises en présence sont égales, $n_{CH_3COOH} (initial) = n_{HO^-} (versé)$, soit $C_A V_A = C_B V_{B,E}$;
- A l'équivalence tout l'acide éthanóique a réagi avec l'hydroxyde de sodium versé, l'entité chimique majoritaire est l'ion CH_3COO^- , base faible conjuguée de l'acide CH_3COOH , on observe un saut de pH, le pH à l'équivalence est supérieur à 7 [$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_A + \log [CH_3COO^-]_{eq})$] ;
- Après l'équivalence ce sont les ions HO^- en excès (changement du réactif limitant) qui fixent le pH, l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau permet d'en déduire $pH = 14 + \log [HO^-]_{excès}$.

1.2. Revue de littérature des recherches menées sur le sujet (*Rappels du chapitre 2*)

Pour passer du volume équivalent à la concentration initiale du réactif titré c'est la compréhension même de la réaction chimique qui est en jeu. Or, diverses études ont montré que de nombreux élèves et étudiants ne comprennent pas la symbolisation des équations de réactions en solution et sont donc incapables d'en déduire la nature des espèces réagissantes (Goffard, 1993 ; Besson, 1994 ; Nakhleh & Krajcik, 1993, 1994 ; Nakhleh, 1994 ; Murphy, 2001 ; Sheppard, 2006). Ils ont alors tendance à favoriser la réaction bilan entre substances (réaction de "double décomposition") ou les réactions de dissociation plutôt que les réactions entre espèces chimiques (Murphy, 2001 ; Naija, 2004 ; Dreschler & Schmidt, 2005 ; Sheppard, 2006). De plus, diverses études menées auprès d'élèves de terminale et de premier cycle universitaire (Meyer & Doucet, 1988 ; Rabier *et al.*, 2001 ; Naija, 2004) ont mis en évidence que les élèves se réfugient dans l'application de la relation stéréotypée $C_A V_A = C_B V_{B,E}$, quelles que soient les espèces acides et basiques qui inter réagissent, c'est-à-dire sans prendre en considération les entités en solution et sans écrire les équations de réactions (Goffard, 1993).

La compréhension des phénomènes mis en jeu lors des réactions acide-base, la prévision a priori des réactions qui interviennent et le calcul du pH des solutions nécessitent la maîtrise des équilibres en solution. Or non seulement les élèves (Goffard, 1993), mais également les étudiants universitaires (Camacho & Good, 1989) ainsi que des futurs enseignants (Banerjee, 1991) rencontrent des difficultés dans la conceptualisation des équilibres ioniques et acide-base : non prise en considération de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (Banerjee, 1991 ; Demerouti *et al.*, 2004) ; perception des équilibres comme statique plutôt que dynamique (Meyer & Doucet, 1988 ; Camacho & Good, 1989 ; Besson, 1994) ; la dissociation d'un acide faible est considérée comme un état définitif irréversible (Meyer & Doucet, 1988 ; Demerouti *et al.*, 2004). Ganaras (1998) montre que 57% des étudiants français préparant le CAPES répondent que lors du dosage de l'acide éthanoïque par une base forte il n'y a équilibre chimique qu'en certains points (équivalence et/ou $\frac{1}{2}$ équivalence) ; seulement 19% disent que c'est en tous les points de la courbe.

En ce qui concerne la courbe de suivi pH-métrique d'un titrage, diverses études (Nakhleh & Krajcik, 1993 ; Rabier, 2001 ; Najia, 2004) montrent que la majorité des étudiants se réfugie dans une lecture de la courbe et des éléments liés au caractère outil de celle-ci, sans mettre en jeu les réactions de titrage et les entités chimiques qui réagissent. Le saut de pH est associé à un évènement perceptible et la courbe de dosage est perçue comme constituée de

trois parties (Naija, 2004 ; Sheppard, 2006) : le saut de pH où se produit la réaction chimique et les parties avant et après le saut qui sont considérées comme une simple évolution d'un milieu acide à un milieu basique. De plus les variables V_{eq} et $V_{1/2 eq}$ semblent jouer un rôle privilégié (Rabier et al. 2001). Cette référence à la courbe de pH sans relation claire avec l'état du système chimique peut être dénommée, en s'inspirant de Naija (2004), "*raisonnement géométrique*".

1.3. Questions de recherche et méthodologie

Nous chercherons dans ce travail à évaluer les performances de deux groupes d'élèves et d'étudiants tunisiens dans l'articulation des éléments de savoir relevant du registre empirique ou du registre des modèles pour traiter des problèmes relatifs aux titrages acide-base. Deux questions accompagneront cette problématique :

- Dans quelle mesure sont-ils capables de mettre en relation les différentes figurations symboliques avec les règles, les lois et les théories du langage de la chimie ?
- Relève-t-on chez eux des modes de raisonnement et/ou des conceptions alternatives identiques à celles relevées dans la littérature et quelles peuvent être leurs origines ?

Pour cela, un questionnaire papier/crayon a été soumis à 51 élèves de terminale du lycée de Bizerte (ce sont de bons élèves dont certains ont été orientés vers de grandes écoles) et à 127 étudiants de la 1^{ère} année SM (sciences de la matière) de la Faculté des sciences de Tunis, 4 semaines après la fin de l'enseignement du thème acide-base. Ce délai nous a paru nécessaire afin d'être sûr que les réponses apportées à nos questions ne résultaient pas d'une simple mémorisation de connaissances récemment apprises.

Le questionnaire (Annexe 14) est composé de six questions se rapportant au titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium. Les réponses apportées par les élèves et les étudiants ont été regroupées en différentes catégories correspondant, soit à un même choix de réponse (questions 4 et 5), soit à des formulations voisines d'idées communes (questions 1, 2, 3 et 6). Les pourcentages de réponses calculés pour chaque catégorie sont caractéristiques de nos deux groupes d'apprenants. Ils ne doivent être généralisés à d'autres populations du même type qu'avec précautions. En nous référant aux réponses apportées à un même questionnaire relatif aux calculs de pH par deux échantillons d'étudiants d'université (la population interrogée ici et une autre l'année suivante), on peut estimer le taux de confiance des pourcentages de réponses des étudiants à 0,87.

Les questions font référence à une figuration numérique (la courbe de titrage) appartenant au registre des modèles. La situation physique du registre empirique précisant les conditions d'élaboration de la courbe est décrite en utilisant le nom des espèces chimiques en solution ou leur symbole et des grandeurs les caractérisant (volume et concentrations).

L'objectif de la première question est d'évaluer dans quelle mesure les élèves et les étudiants sont capables de décrire un événement du registre empirique (un titrage particulier) en utilisant le vocabulaire et les règles "grammaticales" du langage symbolique pour représenter une réaction acide-base dans le cadre du modèle de Brønsted. Les deuxième et troisième questions sont destinées à déterminer quel rapport établissent les élèves et les étudiants entre une figuration numérique (la courbe de suivi pH-métrique) et les divers éléments de la syntaxe du modèle faisant intervenir les entités chimiques présentes en solution. Dans la quatrième question, c'est la capacité à mettre en relation des grandeurs caractérisant le référent empirique (les concentrations) avec la figuration numérique (la courbe) en utilisant la syntaxe du modèle permettant de prévoir les évolutions du pH qui est interrogée. La cinquième question permettra de déceler si les élèves et les étudiants se contentent d'utiliser la formule $C_A V_A = C_B V_{B,E}$ (objet du modèle) ou utilisent la syntaxe du modèle en raisonnant par rapport aux quantités de matière des réactifs mis en présence à l'équivalence. Enfin, la sixième question a pour objectif d'évaluer s'ils sont capables de choisir un indicateur convenable pour réaliser un titrage en mettant en relation le référent empirique (changement de coloration de l'indicateur) et le monde de la théorie (zone de virage) en utilisant une figuration numérique (objet du modèle) permettant de connaître le pH à l'équivalence (grandeur du référent empirique).

1.4. Analyse des réponses

• Question 1 : « *Ecrire l'équation de la réaction du titrage* »

Nous présentons dans le tableau 24 les différentes catégories de réponses relatives à la question. Conformément au formalisme de Brønsted, la réponse attendue est celle surlignée en gris.

La première remarque qui s'impose est que, bien que la réaction entre une solution d'acide éthanoïque et une solution de soude ait été à plusieurs reprises objet d'enseignement, la moitié des étudiants est incapable d'en donner une symbolisation tenant compte de la spécificité de l'acide dosé et pouvant être considérée comme acceptable du point de vue du respect des règles "grammaticales" relatives à l'utilisation du langage symbolique. Soit ils ne donnent pas

Tableau 24 : Ecriture de la réaction du dosage

Catégories de réponse	Type de réponses	Terminale		Université	
		N	%	N	%
Equation réduite	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	37	72%	14	11%
Equation complète Acide + base → sel + eau	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$	0	0%	13	10%
	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1	2%	35	28%
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + (\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$	2	4%	2	1%
Total écritures "acceptables"		40	78%	64	50%
Equation d'Arrhenius	$\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (Ou $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$)	0	0%	5	4%
Ecritures incorrectes	Manque une entité chimique dans les produits	1	2%	6	5%
	Simple mélange (entités chimiques conservées)	1	2%	3	2%
	Erreur dans l'écriture des formules des réactifs et/ou des produits	8	16%	28	22%
Total écritures non satisfaisantes		10	20%	42	33%
Non réponse		1	2%	21	17%
Total		51	100%	127	100%

de réponse, soit ils commettent des erreurs dans la symbolisation des réactifs et/ou des produits (nature, charge des ions, indices) ou alors ils utilisent l'équation réduite d'Arrhenius : la réaction de dosage est, quel que soit l'acide, H^+ (ou H_3O^+) + $\text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Par contre environ 3/4 des élèves de terminale sont capables de donner une écriture acceptable et aucun élève n'utilise le formalisme d'Arrhenius vu en classe de deuxième année.

La deuxième remarque est que parmi les écritures de la réaction pouvant être considérées comme acceptables, 72% des élèves de terminale et seulement 11% d'étudiants de première année utilisent l'équation réduite correspondant au formalisme de Brønsted. Les autres adoptent une formulation voisine de celle des chimistes de la seconde moitié du XIX^e siècle, soit acide + base → sel (formule brute ou état ionisé) + eau (6% seulement des élèves et 39% des étudiants).

Cette difficulté à mettre en jeu les seules entités chimiques impliquées dans la réaction, déjà signalée dans des travaux antérieurs, peut s'expliquer (Johnstone, 1980 et 2000 ; Ragsdale & Zipp, 1992) en considérant que pour arriver à l'équation réduite les étudiants doivent passer par l'équation ionique complète (donc appliquer les règles formelles, sémantiques et syntaxiques du langage symbolique), choisir les informations qui sont redondantes dans les deux termes de l'équation, et décider que ce sont des ions spectateurs. Le problème est que la réalisation de cette dernière étape est fortement liée à leur compréhension des réactions acide-base en solution. Le nombre important d'éléments d'informations qu'ils doivent mettre en relation conduit à un état de surcharge mentale. Il en résulte qu'un certain nombre d'entre eux (en particulier la moitié des étudiants) ont des difficultés à traduire un événement du registre empirique (le titrage) en utilisant le registre des modèles (la symbolisation) : les "règles grammaticales" du langage symbolique de la chimie sont loin d'être maîtrisées par tous.

• **Question 2 :** « *Indiquer la partie de la courbe correspondant à la réaction du titrage. On indiquera sur la courbe le point A du début de cette réaction et le point B de la fin de cette réaction. Justifiez votre choix* ».

La courbe de titrage représente la variation du pH au cours de l'addition progressive de la solution de soude à une solution d'acide éthanóique. Elle est rencontrée à plusieurs occasions par les élèves et les étudiants et, bien que le plus souvent utilisée comme "outil" pour des déterminations quantitatives, la mise en relation de cette figuration numérique avec les éléments de la syntaxe du modèle permettant son interprétation a été objet d'enseignement. Le point A correspondant au début de la réaction de titrage doit être placé au début de la courbe, le point B indiquant la fin du titrage est le point équivalent. Au-delà de B, la variation de pH est due à l'excès de solution de soude ajouté. Dans le tableau 25 sont reportées les différentes catégories de réponses des élèves et des étudiants.

Tableau 25 : Partie de la courbe correspondant à la réaction du titrage

Catégories de réponses	Terminale		Université	
	N	%	N	%
Correct (début courbe → équivalence)	11	21%	14	11%
Saut de pH et début courbe → fin du saut de pH	17	33%	40	32%
Toute la courbe	8	16%	25	20%
Depuis ou autour de la demi équivalence	7	14%	19	15%
Après l'équivalence	0	0%	1	1%
Pas de réponse	8	16%	28	22%
Total	51	100%	127	100%

En accord avec les observations de Naija (2004) et Sheppard (2006), on constate que le pourcentage d'élèves et d'étudiants qui semblent établir un rapport entre l'état du système chimique et la courbe de pH est faible (respectivement 21% et 11%). Les justifications apportées par ceux qui justifient leur réponse (8 étudiants sur 14 et 9 élèves sur 11) sont du type : *"c'est la partie qui est avant l'équivalence"* ; *"La réaction commence dès que l'on verse NaOH et s'arrête quand $n_A = n_B$ (ou "quand la stœchiométrie est atteinte", ou "au point d'équivalence")*. On trouve même un élève de terminale qui donne une interprétation correcte des phénomènes mis en jeu au cours de l'évolution du pH : *"du début au point d'équivalence il y a réaction de dosage, après le point d'équivalence, il y a excès de soude et il n'y a plus de réaction de dosage"*. Mais on relève chez certains des étudiants quelques erreurs d'interprétation :

- confusion entre équilibre et équivalence (2 étudiants) : *"La réaction atteint son équilibre lorsque $n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$, $v = 10 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 7$ (à noter que la courbe fait nettement apparaître un pH supérieur à 7 au point équivalent)"*

- référence au modèle d'Arrhenius (2 étudiants) : *"Entre les points A et B la quantité de matière d'acide est égale à celle de HO⁻, soit $n_{H_3O^+} = n_{HO^-}$."*

La préférence accordée au saut de pH est du même ordre de grandeur pour les étudiants et les élèves (environ 1/3). Les justifications données (28 étudiants sur 40 et 11 élèves sur 17) peuvent être classées en trois catégories :

- Parce que l'on observe une brusque variation du pH (11 étudiants et 6 élèves).
- Parce que cela correspond au passage du caractère acide au caractère basique (10 étudiants) : *"Avant le point A, point de début de la réaction règne la forme acide, après le point B il y a uniquement la forme basique. Donc la réaction ne peut avoir lieu qu'entre A et B"*.
- Considérations diverses (7 étudiants et 5 élèves) ; deux étudiants parlent de vitesse de réaction et 4 élèves considèrent que c'est *"la partie d'équivalence"*.

Les pourcentages de réponses des élèves et des étudiants relatifs à la catégorie "Toute la courbe" sont sensiblement identiques (respectivement 16% et 20%). Les justifications sont alors principalement centrées sur le fait que la réaction se termine quand le pH devient constant.

De l'ordre de 15% d'élèves ou d'étudiants choisissent la catégorie de réponse « Depuis ou autour de la demi équivalence ». Deux types de justifications sont avancées par les étudiants : *"Parce que c'est au point de demi équivalence que débute la formation de la base CH₃COO⁻"* ; *"parce qu'autour de la demi équivalence le pH est constant et le milieu est acide, le dosage peut donc avoir lieu"*. Les élèves de terminale justifiant leur réponse se contentent de dire : *"le dosage débute au point de demi équivalence et finit après le point d'équivalence"*.

On constate donc que la mise en relation de la figuration numérique avec les éléments c, f et g de la syntaxe du modèle faisant intervenir les entités chimiques présentes en solution, n'est réalisée que par une faible proportion d'élèves et d'étudiants. Le saut de pH à l'équivalence (pour environ le 1/3 de chaque population) et la ½ équivalence (pour 15% d'entre eux) apparaissent comme des points ou des zones remarquables de la courbe induisant un choix.

Des justifications apportées au choix du "saut de pH" on peut en inférer deux types de raisonnements alternatifs possibles :

- à ceux qui mentionnent simplement le saut de pH dans leur justification, on peut associer un raisonnement sous-jacent de type "géométrique" (car uniquement lié à l'allure de

la courbe) pouvant être qualifié de causal : car à l'évènement perceptible "saut de pH" est associé une "cause", la réaction de titrage.

- pour ceux qui parlent du passage d'une forme acide prépondérante à une forme basique, on peut raisonnablement penser que le seul élément de la syntaxe du modèle sous-jacent à un tel raisonnement est l'élément e) relatif à l'équivalence. Lorsque le pH varie peu, rien ne se passe [69% des élèves interrogés par Sheppard (2006) disent qu'il n'y a pas de réaction dans la première partie de la courbe] et le simple "mélange" de la solution de base avec la solution d'acide conduit à une faible augmentation du pH, mais la forme acide prédomine. Comme après l'équivalence c'est la forme basique qui est prépondérante, ce n'est qu'à l'équivalence, lorsque l'acide et la soude sont mis en quantités égales que la réaction peut avoir lieu.

Les justifications apportées au choix "toute la courbe" semblent montrer la mise en œuvre d'un simple "raisonnement géométrique" : la réaction est terminée lorsque le pH devient constant.

On peut conclure que pour une grande majorité d'apprenants, ce qui fait défaut c'est un raisonnement prenant en compte, d'une part le changement de réactif limitant à l'équivalence (OH^- avant et AH après) (registre du modèle), d'autre part l'interprétation d'une réaction acide-base en terme d'équilibre chimique (domaine de la théorie).

• **Question 3 : « En quel(s) point(s) de la courbe peut-on dire qu'il y a un équilibre chimique ? Justifiez votre réponse. »**

Cette question a pour objectif d'évaluer si les élèves et les étudiants sont capables de mettre en relation une figuration numérique (objet du registre du modèle) avec le monde des théories (les équilibres chimiques) et les éléments a, c, d, f et g de la syntaxe du modèle. Nous avons regroupé les résultats concernant cette question suivant 8 catégories dans le tableau 26 :

Tableau 26 : Les points de la courbe où il y a un équilibre chimique

Catégories de réponses		Terminale		Université	
		N	%	N	%
Toute la courbe		0	0%	0	0%
En des points particuliers de la courbe	point d'équivalence	38	74%	72	57%
	point d'équivalence + point de ½ équivalence	7	14%	9	7%
	½ équivalence	2	4%	4	3%
	Total 1	47	92%	85	67%
En des zones particulières de la courbe	lorsque le pH varie peu	1	2%	18	14%
	saut de pH	0	0%	6	5%
	Total 2	1	2%	24	19%
Divers		0	0%	4	3%
pas de réponse		3	6%	13	11%
Total		51	100%	127	100%

La réponse attendue, "tous les points de la courbe", nécessite la prise en considération des différents équilibres chimiques susceptibles d'intervenir dans le système lorsque le volume de soude ajouté varie (cf la syntaxe du modèle). On constate qu'elle n'est donnée par aucun élève ou étudiant. Rappelons que seulement 19% des étudiants préparant le CAPES interrogés par Ganaras (1998) ont donné cette réponse.

Dans leur grande majorité (respectivement 74% et 57%) élèves et étudiants considèrent que c'est à l'équivalence que l'équilibre chimique se produit. Les justifications apportées par environ 55% des apprenants des deux échantillons montrent que l'état d'équilibre est associé :

- à l'égalité des quantités de matière d'acide et de base mises en présence (39% et 26%) : "*car à l'équivalence $n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$ " ou " $C_A V_A = C_B V_B$ "*;
- à la neutralité de la solution (pH = 7), même si la courbe montre que le pH est supérieur à 8, (8% et 17%) et donc en ce point " $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ " ;
- au passage de la solution du caractère acide au caractère basique (8% et 10%) ;
- à la coexistence en ce seul point des réactifs/espèces chimiques (3% des étudiants).

Au point d'équivalence est ajouté, par certains, le point de $\frac{1}{2}$ équivalence (respectivement 14% et 7%) avec comme justifications, pour le point d'équivalence, l'égalité des quantités de matière mises en présence et pour la $\frac{1}{2}$ équivalence : "*car $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$ (ou $n_{CH_3COOH} = n_{CH_3COO^-}$)" ou "*en ce point $pH = pK_A$* ".*

Des justifications identiques sont apportées par ceux qui considèrent que c'est seulement à la $\frac{1}{2}$ équivalence qu'il y a un équilibre chimique.

Pour un nombre non négligeable d'étudiants (19%) c'est en des zones particulières de la courbe que se produit l'équilibre. 14% disent que c'est lorsque le pH varie peu (avant et/ou après le point d'équivalence) et certains précisent "*entre les deux il y a perturbation de l'équilibre*". Enfin, lorsque l'état d'équilibre est associé au saut de pH, c'est parce que "*cela correspond à la zone où l'équilibre (la réaction) de dosage se produit*". On retrouve dans les deux cas le "raisonnement géométrique" signalé dans la question précédente.

Des justifications apportées il ressort que pour une grande majorité d'élèves et d'étudiants l'équilibre chimique est associé à une simple relation d'égalité entre quantités de matière ou concentrations, ou entre pH et pK_A , en des points particuliers de la courbe. Des constatations similaires ont été faites par d'autres auteurs (par exemple Hackling & Garnett,

1985 ou Ganaras, 1998). De plus, l'équivalence semble jouer un grand rôle dans le raisonnement des élèves et des étudiants.

On peut conclure que les élèves et les étudiants ne se sont appropriés ni le concept d'équilibre chimique, ni les éléments de la syntaxe du modèle faisant référence aux différents équilibres acide-base susceptibles d'intervenir en solution. Seuls les éléments e et d de la syntaxe du modèle semblent avoir retenu leur attention. La mise en relation de la figuration numérique avec le monde des théories et modèles n'est donc pas réalisée.

• **Question 4 :** « *On réalise maintenant le titrage de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration 0,01 mol. L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol.L⁻¹. La courbe de titrage obtenue et la courbe précédente :*

A : sont superposables B : n'ont aucun point commun C : passent par le même point d'équivalence D : passent par le même point de ½ équivalence E : Je ne sais pas répondre

Entourez la réponse correspondant à votre choix. Justifiez votre réponse. »

La formulation de la question est inspirée de celle proposée par Rabier et al. (2001). Elle a pour objectif d'évaluer si les élèves et les étudiants établissent une relation explicite entre les grandeurs caractérisant le référent empirique, les éléments c, d, f et g de la syntaxe du modèle et une "figuration numérique" (la courbe de suivi pH-métrique). L'acide éthanoïque est un acide faible et, pour les concentrations proposées dans la question, l'approximation acide faible est valable ($pK_A + \log C \geq 2$). On peut alors considérer que : $pH = pK_A$ à la ½ équivalence ; le pH de l'acide initial ainsi que le pH de sa base conjuguée à l'équivalence dépendent de la concentration par application des formules usuelles (variation d'une ½ u.pH). Après l'équivalence, le pH est fixé par la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium (- 1 u.pH). Seule la réponse D est donc valable

Nous avons regroupé les résultats concernant cette question dans le tableau 27

Tableau 27 : Effet de la dilution sur l'allure des courbes de titrage

Catégories de réponses	Terminale		Université	
	N	%	N	%
(A) sont superposables	11	21%	17	13%
(B) n'ont aucun point commun	0	0%	10	8%
(C) passent par le même point d'équivalence	10	20%	40	32%
(D) passent par le même point de ½ équivalence	20	39%	27	21%
(A+C)	1	2%	0	0%
(C+D)	8	16%	7	6%
(E) je ne sais pas répondre et non réponse	1	2%	26	20%
Total	51	100%	127	100%

La première constatation est que 1/5 des étudiants n'apportent aucune réponse à la question.

On notera ensuite que 39% des élèves et seulement 21% des étudiants choisissent la réponse D et que les élèves sont plus nombreux que les étudiants à apporter une justification à leur réponse (18 élèves sur 20 et 10 étudiants sur 27). Les justifications sont du type :

- $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence (7 élèves) ;
- Il s'agit du même acide et donc $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence, même si on change la concentration (8 élèves et 4 étudiants) ;
- C'est la même réaction, donc au point de $\frac{1}{2}$ équivalence $\text{pH} = \text{pK}_A$, mais le pH à l'équivalence change puisque la concentration change (2 élèves et 1 étudiant) ;
- Une identification du point de $\frac{1}{2}$ équivalence au volume à la $\frac{1}{2}$ équivalence apparaît en outre chez 3 étudiants et 1 élève (le pH n'est pas pris en considération).

Pour une proportion importante d'étudiants (environ 1/3) c'est le point équivalent qui est commun aux deux courbes et 28 étudiants (soit 70% de cette catégorie) donnent une justification à leur réponse. Le type de justification majoritaire est le suivant : il s'agit du titrage du même acide par la même base. Autrement dit la concentration n'a aucune influence sur la courbe et donc sur le pH du point équivalent (ce que précise un étudiant), et on peut supposer, comme l'indique explicitement deux d'entre eux, que ce pH est égal à 7. On peut expliquer ce type de réponse en disant que c'est, soit par analogie avec ce qui a été vu en terminale pour les courbes de titrage acide fort/base forte que les étudiants raisonnent, soit parce que le volume équivalent est le même. C'est la justification apportée explicitement, par application de la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$, par 6 d'entre eux qui semblent donc assimiler le point d'équivalence au volume équivalent. Les élèves sont moins nombreux que les étudiants à choisir cette réponse (20%) en la justifiant uniquement (5 sur 10) par un raisonnement s'articulant également autour de la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$.

Parmi ceux qui considèrent que les courbes sont superposables les justifications apportées (5 élèves et 5 étudiants) font référence au fait que c'est le même dosage. Il semble donc que pour cette catégorie la concentration des réactifs n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe. A l'inverse les étudiants qui choisissent la réponse A (aucun point commun) justifient leur choix par le changement des concentrations.

On retrouve dans les justifications apportées par les élèves ayant choisi la réponse C+D (6 sur 8) des considérations identiques aux précédentes : même point de $\frac{1}{2}$ équivalence

car $\text{pH} = \text{pK}_A$ en ce point et même point d'équivalence car le volume équivalent calculé est le même. L'un d'entre eux précise toutefois que les courbes ne sont pas superposables car comme les concentrations changent le pH initial et le pH final changent.

On constate que si le choix de la réponse attendue est, pour les deux populations, supérieur à celui signalé par Rabier et al. (2001), la quasi-totalité des élèves et des étudiants ayant choisi cette réponse ne raisonne pas en utilisant les divers éléments de la syntaxe du modèle relatifs aux calculs de pH. Ils se contentent de justifier le passage par le point $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence en se référant à une figuration numérique du registre du modèle valable en un point particulier de la courbe. Un autre point particulier retient l'attention des élèves et des étudiants : le point équivalent. Mais référence est faite à une seule coordonnée caractérisant ce point : le volume équivalent. Donc lorsqu'on dose un même acide par une même base, si le volume équivalent est le même, alors les deux courbes ont des points équivalents identiques (ou sont superposables pour certains). Ici, c'est l'élément e) de la syntaxe du modèle conduisant à la définition de l'équivalence en terminale, mais limité à sa forme $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$, qui est mobilisé

On peut donc conclure que la mise en relation de la "figuration numérique" (la courbe de suivi pH-métrique) avec les valeurs du pH en différents points de la courbe déduites de la syntaxe du modèle en tenant compte des grandeurs caractérisant le référent empirique (les concentrations des entités mises en présence) n'est pas réalisée par la quasi-totalité des élèves et des étudiants. Comme le signalent Rabier et al. (2001), ils ont tendance à privilégier la variable volume, avec ses valeurs particulières que sont le volume équivalent et le volume à la demi-équivalence, au détriment de la variable pH.

• **Question 5 :** « *On veut titrer 100 mL d'une solution d'acide éthanöïque de concentration 0,1 mol.L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de sodium. Il faudra pour atteindre le point d'équivalence :*

<i>A : moins de 0,01 mole d'hydroxyde de sodium</i>	<i>B : 0,01 mole d'hydroxyde de sodium</i>	<i>C : plus de 0,01 mole d'hydroxyde de sodium</i>	<i>D : je ne peux pas répondre car il manque des données</i>	<i>E : Je ne sais pas répondre</i>
---	--	--	--	------------------------------------

Entourez la réponse correspondant à votre choix. Justifiez votre réponse ».

La formulation de cette question est également très proche de celles figurant dans les études de Meyer et Doucet (1988) et de Rabier et al. (2001). Elle a pour objectif de déceler si

les élèves et les étudiants se contentent d'utiliser la formule $C_A V_A = C_B V_{B,E}$ (objet du modèle) ou utilisent l'élément e) de la syntaxe du modèle en raisonnant par rapport aux quantités de matière des réactifs mis en présence à l'équivalence. Les réponses des élèves et des étudiants sont rassemblées dans le tableau 28.

Tableau 28 : Détermination de la quantité de matière d'hydroxyde de sodium nécessaire pour atteindre l'équivalence

Catégories de réponses	Terminale		Université	
	N	%	N	%
(A) moins de 0,01 mole	1	2%	6	5%
(B) 0,01 mole	25	49%	39	31%
(C) plus de 0,01 mole	3	6%	15	12%
(D) il manque des données	15	29%	33	26%
(E) je ne sais pas répondre et pas de réponse	7	14%	34	26%
Total	51	100%	127	100%

Le taux de réponses attendues (31%) est identique à celui signalé dans les études précédentes pour les étudiants mais nettement supérieur (49%) pour les élèves de terminale. Les taux de justifications des élèves et des étudiants de cette catégorie sont élevés (voisins de 80%). 77% des étudiants relevant de cette catégorie et 48% des élèves justifient leur réponse en écrivant qu'à l'équivalence $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}} = 0,01$ mole et 32% des élèves de terminale justifient leur réponse, de façon correcte certes, mais en écrivant simplement qu'à l'équivalence $C_A V_A = C_B V_{B,E}$.

Si le pourcentage d'élèves et d'étudiants estimant qu'il manque des données (respectivement 29% et 26%) est inférieur à celui de l'étude de Rabier, les justifications apportées (taux de justification respectifs de 73% et 61%) sont les mêmes. Soit il manque le volume de la solution d'hydroxyde de sodium à l'équivalence (4 élèves et 12 étudiants), soit la concentration de cette solution (4 élèves et 7 étudiants), soit les deux (3 élèves).

Les justifications apportées aux autres catégories de réponses mettent en évidence, soit des erreurs dans la mise en relation des grandeurs quantité de matière et concentration, soit un raisonnement reposant uniquement sur les concentrations. Notons que pour les élèves de terminale, les autres catégories de réponses présentent un faible pourcentage par rapport à celui des étudiants.

Pour répondre à cette question, peu d'élèves et d'étudiants (approximativement le quart) sont capables de raisonner en utilisant l'élément e) de la syntaxe du modèle. Les autres ont, soit retenu un des objets du modèle, la formule "magique" $C_A V_A = C_B V_{B,E}$, sans la mettre en relation avec les quantités de matière mises en présence à l'équivalence, ce qui conduit

certaines à considérer qu'il manque des données, soit commis des erreurs de calcul, soit ne donnent pas de réponse.

• **Question 6 :** « *On veut titrer 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹. On ne dispose que d'indicateurs colorés. Parmi ceux figurant dans le tableau ci-dessous, lequel (ou lesquels choisiriez vous ? Justifiez votre choix. »*

Avec cette question nous avons cherché à évaluer si les élèves et les étudiants étaient capables de choisir un indicateur coloré convenable pour réaliser un titrage, en se référant au pH à l'équivalence déduit de la figuration numérique et au monde de la théorie (la zone de virage d'un indicateur) : compétence exigible pour les élèves de terminale et question posée en TP de première année à l'université. Les résultats concernant les réponses à cette question ont été regroupés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Choix d'un indicateur coloré convenable

Types de réponses	Terminale		Université	
	N	%	N	%
1 ou plusieurs indicateurs dont le pK _A est < à 7	1	2%	21	16%
Bleu de bromothymol : pK _A = 7	1	2%	5	4%
1 ou plusieurs indicateurs dont le pK _A est > à 7	28	55%	42	33%
BBT et 1 ou plusieurs indicateurs dont le pK _A est > à 7	6	12%	2	2%
divers	1	2%	6	5%
Pas de réponse	14	27%	51	40%
Total	51	100%	127	100%

Il convient tout d'abord de signaler que le taux de non réponse à cette question est important, aussi bien pour les étudiants (40%) que pour les élèves (27%). C'est le taux le plus important de toutes les questions.

La deuxième remarque est que les élèves de terminale sont nettement plus nombreux que les étudiants à avoir retenu que le choix d'un indicateur pour réaliser un titrage colorimétrique est conditionné par le fait que sa zone de virage doit contenir le pH à l'équivalence (respectivement 55% et 33%), ou du moins en être proche en ajoutant à la liste le bleu de bromothymol. Telles sont les justifications fournies par ceux qui ont choisi ces catégories de réponses. Nous avons d'autre part relevé que dans cette catégorie d'indicateurs, c'est la phénolphtaléine qui est préférée par les étudiants (23/42 ne citent qu'elle). Ce choix semble être dicté par l'habitude. Soit car pour un dosage acide faible/base forte ils ont toujours utilisés la phénolphtaléine, soit parce qu'ils ne connaissent pas les autres indicateurs : "je choisie la phénolphtaléine car on ne dispose pas des autres indicateurs". Les élèves quant à

eux préfèrent associer (16/28) à la phénolphtaléine un indicateur (le bleu de thymol, 2^{ème} acidité) dont la zone de virage encadre le pH à l'équivalence.

On remarque également qu'une proportion non négligeable d'étudiants a porté son choix sur des indicateurs dont le pK_A est inférieur à 7. Les justifications généralement données étant du type : *"car la zone de virage de l'indicateur est voisine du pK_A de l'acide"*. Pour ces étudiants, qui n'ont pas fait référence au pH à l'équivalence relevé sur la courbe, il semble qu'il y ait une confusion entre le pK_A de l'acide et le pK_A de l'indicateur.

Enfin, ceux qui choisissent uniquement le bleu de bromothymol, justifient leur choix par l'idée que le pH à l'équivalence étant égal à 7, il est inclus dans la zone de virage de l'indicateur : *"Le Bleu de Bromothymol car la zone de virage (6,0 ; 7,6) contient le point d'équivalence"*.

On notera que la mise en relation du changement de coloration d'un indicateur (événement du référent empirique) avec sa zone de virage (événement reconstruit du monde de la théorie) et le pH au point équivalent (grandeur du référent empirique) déduit de la lecture de la courbe de titrage (registre du modèle) est une compétence maîtrisée par environ 2/3 des élèves de terminale alors qu'ils ne sont plus que 1/3 en première année d'université. On peut en conclure que, pour cette compétence attendue en fin de terminale, la transition lycée-université est loin de conduire à une augmentation de sa maîtrise.

1.5. Discussion

La représentation à l'aide d'une courbe de suivi pH-métrique de l'évolution d'un système chimique lorsqu'on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium à une solution d'acide éthanóïque est un processus complexe nécessitant la mise en relation de nombreux objets de savoir appartenant aussi bien au référent empirique (nature des solutions mises en présence, entités qu'elles contiennent, leur concentration,...) qu'au monde des théories (équilibres chimiques, réactions acide-base selon Brønsted, constantes d'équilibre, ...) ou des modèles (la succession des différentes réactions chimiques susceptibles d'intervenir, leur symbolisation, la relation des constantes d'équilibre associées avec le pH, ...). Le nombre important d'éléments d'informations que les apprenants doivent mobiliser pour représenter ou interpréter une telle courbe est susceptible de conduire certains d'entre eux à un état de "surcharge mentale" (Johnstone, 1980, 2000) laissant présager des difficultés à traduire un événement du registre empirique en utilisant le monde des théories et modèles.

Quels "objets de savoir" se sont-ils appropriés pour modéliser le titrage d'un acide faible par une base forte ? Quels sont ceux qui font défaut pour une mise en relation correcte du registre empirique avec le monde des théories et modèles ? Quels sont les conceptions alternatives et/ou les modes de raisonnements identifiés ?

En ce qui concerne l'écriture de la réaction du titrage, souvent prise comme exemple dans l'enseignement, on peut dire qu'une grande majorité d'élèves de terminale est capable d'écrire une équation de réaction en utilisant les "règles grammaticales" du langage symbolique dans le cadre du formalisme de Brønsted. Par contre les étudiants semblent peu tenir compte de ce formalisme et sont moins nombreux à décrire un événement du registre empirique en utilisant correctement les objets et événements du registre des modèles.

L'analyse des réponses à la question 2 montre de plus que, en conformité avec les études antérieures réalisées sur le sujet, la modélisation de la transformation d'un système chimique par la symbolisation d'une réaction chimique n'est pas conceptualisée par un grand nombre d'élèves et d'étudiants. Ils sont peu nombreux à concevoir que les ions HO^- versés réagissent avec l'acide présent en solution tant que celui-ci n'est pas entièrement consommé. Ce qui semble donc leur faire défaut c'est la mise en relation du référent empirique avec le registre des modèles en utilisant un raisonnement prenant en compte le changement de réactif limitant. Pour interpréter les raisonnements alternatifs identifiés lors de l'analyse des résultats de la question 2, on peut faire l'hypothèse que, pour ces apprenants, l'écriture de l'équation de réaction sous entend qu'il y a toujours l'existence d'une réaction stœchiométrique (Carretto & Viovy, 1994) alors que la réaction se fait indépendamment de l'écriture avec laquelle on la symbolise. Il y a donc confusion entre le registre empirique et le registre des modèles (Larcher, 1994). Cette confusion ne peut qu'être renforcée par l'enseignement reçu. C'est pour déterminer la concentration de la solution titrée que l'on utilise, à l'équivalence, l'équation de réaction comme outil pour établir la relation $C_A V_A = C_B V_{B,E}$.

Les réponses données à la question 3 et leurs justifications mettent en évidence une non intégration conceptuelle de ce que représente un équilibre chimique ; ce qui confirme également les résultats des recherches antérieures. C'est en termes d'égalité (des quantités de matières mises en présence, entre pH et pK_A) ou de non évolution du système (le pH varie peu) que ce concept est interprété. Ce n'est pas un état d'équilibre dynamique où coexistent les réactifs et les produits dont les concentrations sont régies par une constante, c'est un état d'équilibre "mécanique" et statique associé aux idées de "autant que" (à l'équivalence) ou de "stabilité". De telles conceptions, déjà mises en évidence par plusieurs auteurs (Wheeler &

Kas, 1978 ; Meyer & Doucet, 1988 ; Gussarsky & Gorodetsky, 1988 ; Maskill & Cachapuz, 1989 ; De Buerger- Van der Borgh & Mabilie, 1989 ; Hameed et al., 1993, etc.), trouvent leur origine dans le langage de la vie quotidienne ou celui de la physique : quand il y a équilibre il y a absence de mouvement, il y a égalité des masses dans chaque plateau d'une balance, etc.

Le sens donné à l'équation de réaction et la non conceptualisation des équilibres chimiques en solution ne peut conduire qu'à des difficultés dans la mise en relation de la courbe de titrage avec les valeurs du pH en différents points de la courbe. En effet, seule la prise en considération des différents équilibres se succédant entre les entités chimiques présentes en solution (ce qui nécessite une bonne appropriation du modèle "réaction chimique") et de leurs constantes associées (conduisant aux calculs de pH) permet de justifier que les courbes ne sont pas superposables. Alors, les élèves et les étudiants qui donnent la réponse attendue se contentent de se référer à un objet du modèle qu'ils ont mémorisé ($\text{pH} = \text{pK}_A$ à la demi-équivalence) sans le mettre en relation avec la syntaxe qui le justifie. Comme pour la question 2, c'est le point équivalent, mais limité à une de ses coordonnées, le volume, qui retient l'attention des autres apprenants. Comme les solutions d'acide et de base sont "les mêmes" (la grandeur concentration les caractérisant n'est pas prise en compte) et que le volume de base versé à l'équivalence est le même, alors les courbes ont le même point équivalent. La variable quantité de matière entrant dans la définition de l'équivalence n'est pas prise en compte dans le raisonnement. La non caractérisation par de nombreux apprenants du point équivalent par les variables pH et quantité de matière semble indiquer une conception selon laquelle : point équivalent = équivalence = volume équivalent.

Le raisonnement en termes d'égalité des quantités de matière d'acide et d'ions HO^- à mettre en présence pour atteindre l'équivalence (question 5) n'apparaît explicitement que pour environ $\frac{1}{4}$ des apprenants des deux échantillons. A ce raisonnement reposant sur la compréhension de l'équation de la réaction de titrage, nombreux sont ceux qui y substituent un raisonnement (aboutissant parfois à la réponse attendue) reposant uniquement sur l'utilisation de la relation du registre des modèles qu'ils ont mémorisée : $C_A V_A = C_B V_{B,E}$. Ici encore apparaît la difficulté rencontrée par beaucoup d'apprenants à mettre en relation le registre empirique avec le registre des modèles.

C'est dans l'exploitation de la courbe dans le but de choisir un indicateur convenable pour la réalisation d'un titrage que la circulation entre le registre empirique et le monde des théories et modèles semble le mieux réalisée (mais plus par les élèves que par les étudiants).

Le fait que ce soit une compétence attendue en fin de terminale et que les enseignants reviennent sur cette justification en TP de première année d'université peut expliquer cela.

Il apparaît que la succession dans le savoir enseigné des modèles d'Arrhenius puis de Brønsted n'entraîne de confusions que dans l'esprit d'un nombre limité d'apprenants et notre crainte de voir les apprenants généraliser le formalisme d'Arrhenius ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$) pour représenter l'équation de la réaction de dosage est limitée à un faible pourcentage d'étudiants. Il convient cependant de noter que la référence au modèle d'Arrhenius apparaît plus fréquemment dans les justifications données à diverses réponses par certains étudiants que par les élèves de terminale.

Enfin, les taux de réponses attendues sont généralement plus élevés pour les élèves que pour les étudiants et ces derniers se sentent moins aptes que les premiers à répondre aux questions (taux de non réponses plus élevés). Cela peut s'interpréter en partie par le fait que les élèves de terminale interrogés étaient de bons élèves. On peut également ajouter que le fait que les étudiants de première année d'université n'arrivent pas à atteindre des taux de réponses attendus voisins ou supérieurs à ceux de "bons" élèves de terminale semble indiquer que la transition lycée-université ne remplit pas les conditions favorables à un approfondissement conceptuel des savoirs vus en terminale, elle permet tout au plus leur réappropriation par certains.¹⁴

2. A PROPOS DES CALCULS DE pH

Rappelons qu'une place importante est attribuée aux calculs de pH, aussi bien en quatrième année de l'enseignement secondaire qu'en première année d'université. Les expressions permettant de calculer le pH de solutions d'acides ou de bases, fort(e)s ou faibles, en fonction de la constante d'acidité du couple et de la concentration initiale en matière apportée sont établies en utilisant les règles d'électroneutralité et de conservation de la masse et les approximations usuelles. Les limites d'utilisation de ces "formules" sont précisées dès la terminale et des exemples de calculs avec des concentrations ne permettant pas de faire les approximations usuelles, et qui nécessitent donc l'établissement d'équations du second degré, sont présentés en premier cycle universitaire.

Méthodologie et questions de recherche

Un questionnaire papier/crayon a été soumis en 2004-2005 à 51 élèves de terminale du lycée de Bizerte (à la suite du questionnaire sur les dosages) et 127 étudiants de la 1^{ère} année SM

¹⁴ Fin de la reproduction de l'article. Sa conclusion sera reprise dans la conclusion du chapitre.

(sciences de la matière) de la Faculté des sciences de Tunis après enseignement (échantillon Université 1). Devant le faible taux de réponses et de justifications apportées à certaines questions par les étudiants de ce premier échantillon nous avons fait l'hypothèse que cela pouvait être dû à un effet de lassitude (les questions étant précédées du questionnaire sur les dosages). Aussi les questions concernant la partie « Calcul de pH » et la partie « Solutions tampon » (cf. Annexe 14) ont été soumises à un nouvel échantillon de 100 étudiants de la 1^{ère} année SM de la Faculté des sciences de Tunis, l'année universitaire 2006-2007 (échantillon Université 2). La comparaison des réponses de ces deux échantillons permettra non seulement de statuer sur notre hypothèse de l'effet de lassitude mais également de nous assurer que les réponses apportées par les étudiants ne dépendent pas d'une population particulière mais peuvent être généralisées aux étudiants de première année d'université. Le questionnaire "calcul de pH" est composé de quatre questions dont les objectifs seront précisés au fur et à mesure. Pour chaque question, les réponses apportées par les élèves et les étudiants ont été regroupées en différentes catégories.

Cette partie du questionnaire a pour finalité d'évaluer dans quelle mesure les élèves et les étudiants sont capables, non d'effectuer des calculs mais de raisonner logiquement face à quelques questions classiques relatives à la détermination du pH de solutions. Sont-ils capables de mettre en relation des éléments du registre empirique (valeur du pH, concentration, nature des espèces chimiques, ...) avec des éléments du registre de la théorie-modèles (K_A , pK_A , formules du pH, approximations, ...).

2.1. Analyse des réponses des étudiants

• **Question 1 :** « *Le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-7} mol.L⁻¹ a pour valeur :*

A : 7,0 B : 7,2 C : 6,0 D : 6,8 E : je ne sais pas répondre

Entourez votre réponse et justifiez-la. »

L'objectif de cette question est d'évaluer si les apprenants sont capables de reconnaître que la situation proposée se situe en dehors du champ de validité du modèle acide fort. En effet, l'application de la relation $\text{pH} = -\log C$ conduit à un pH égal à 7, or on est en présence d'une solution d'acide fort très dilué, donc son pH doit être acide (réponses A et B éliminées) et la valeur de 6,0 correspondant à une concentration de 10^{-6} mol.L⁻¹, la seule réponse possible est donc la réponse D.

Dans le tableau 30 sont rassemblés les nombres (N) et les pourcentages des différentes catégories de réponses à cette question (%) ainsi que le nombre (Nj) de justifications et le taux des justifications (Nj/N) données pour chacune d'entre elles.

Tableau 30 : pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-7} mol.L⁻¹

Réponses	Terminale				Université 1				Université 2			
	N	%	N,j	N,j/N	N	%	N,j	N,j/N	N	%	N,j	N,j/N
7	45	88%	45	1	78	61%	66	0,85	81	81%	71	0,88
7,2	2	4%	1	0,5	4	3%	1	0,25	3	3%	3	1
6,0	0	0%			11	9%	9	0,81	7	7%	6	0,85
6,8	0	0%			10	8%	8	0,8	8	8%	8	1
Divers	0	0%										
Non réponse	4	8%			24	19%			1	1%		
Total	51	100%	46	90%	127	100%	84	66%	100	100%	85	85%

On constate que le pourcentage de non-réponse est faible et que les taux de justification des réponses sont assez élevés (l'échantillon université-1 a toutefois un comportement différent des deux autres).

La réponse très majoritairement donnée (88%, 61% et 81%) est la réponse A : pH = 7. Les principales justifications apportées à cette réponse sont les suivantes :

- "*HCl est un acide fort, donc $pH = -\log C = 7$* " (respectivement 15, 10 et 18 justifications) ou simplement " *$pH = -\log C$ ou $C = 10^{pH}$* " (respectivement 7, 17 et 25 justifications) ;
- "*HCl est un acide fort, sa concentration est égale à $[H_3O^+]$ ou il s'ionise totalement dans l'eau (4 élèves et 1 étudiant), donc $[H_3O^+] = [HCl]$ et $pH = -\log C = 7$* " (respectivement 16, 21 et 12 justifications).
- " *$pH = -\log [H_3O^+] = 7$ ou $[H_3O^+] = 10^{pH}$ étant donné que HCl est un acide fort*" (respectivement 5, 14 et 15 justifications) ;

Les deux premières justifications traduisent une application systématique du modèle acide fort sans prise en considération des limites du modèle.

La justification traduite par la formule $pH = -\log [H_3O^+]$ correspond à la définition du pH d'une façon générale, valable quelle que soit la nature de la solution, elle traduit une confusion entre la formule de définition du pH et la relation syntaxique du modèle correspondant aux solutions aqueuses d'acides forts.

Peu d'élèves ou d'étudiants ont choisi la réponse B : pH = 7,2. La justification donnée par un élève de terminale est " *$[H_3O^+] = 10^{pH}$* " et celle donnée par un étudiant du 1^{er} échantillon et les 3 du deuxième est "*car HCl est un acide fort*". Pour ces derniers, on peut dire qu'une solution diluée d'acide n'a pas nécessairement un caractère acide ou qu'un acide fort a un pH élevé.

La réflexion sur le caractère acide d'une solution d'acide fort, même dilué, est par contre présente chez les quelques étudiants (17% et 15%) qui ont choisi les réponses C (pH = 6) et/ou D (pH = 6,8) (aucun élève n'a opté pour ces réponses). Pour la plupart des étudiants qui ont choisi ces réponses, HCl étant un acide fort, la valeur de son pH doit être inférieure à 7, comme sa concentration est très faible, on prend alors la valeur la plus faible du pH, soit 6, soit 6,8. Un seul étudiant de chaque échantillon a mis en œuvre le raisonnement logique proche du raisonnement attendu : *"le pH d'abord doit être acide c'est-à-dire $pH < 7$, donc les réponses A et B sont fausses et parce que cet acide a une concentration faible, je suppose que c'est la réponse D qui est juste"*. Il convient de signaler quelques justifications erronées pour le choix de pH = 6 données par les étudiants du deuxième échantillon : *"HCl est un acide faible, son pH est légèrement inférieur à 7"* (3 étudiants) et *" $pH = -\log c = 6$ "* (2 étudiants).

Notons que deux justifications apportées par les étudiants du 1^{er} échantillon aux réponses A et D font référence à l'équivalence, qui n'avait pas lieu d'être prise en considération pour cette question : *"l'acide chlorhydrique est un acide fort, hors à l'équivalence, son pH devient neutre donc $pH=7$ "* et *"Le pH a pour valeur 6,8, c'est le point d'équivalence"*.

Enfin 8% seulement des élèves de terminale et 1% des étudiants du deuxième échantillon n'ont pas répondu à cette question alors que c'est le cas pour 19% des étudiants du premier échantillon. Est-ce une confirmation de notre hypothèse sur l'effet de lassitude ou une caractéristique propre à la population interrogée ?

• **Question 2 :** *« La solution d'un acide a un pH égal à 2,5. On la dilue 10 fois. Le pH est alors égal à 3,5. On peut en déduire que :*

A : L'acide est fort B : L'acide est faible C : L'acide est un ampholyte D : On ne peut rien dire quant à la force de l'acide E : Je ne sais pas répondre

Entourez votre réponse et justifiez-la »

Cette question est destinée à évaluer si les apprenants sont capables de mobiliser l'expression adéquate donnant le pH, et donc de choisir entre les modèles "solution aqueuse d'acide fort" et "solution aqueuse d'acide faible", pour interpréter une variation de pH sous l'influence d'une dilution.

Seule la relation syntaxique correspondant au modèle d'acide fort interprète correctement les faits expérimentaux donnés. Soit un acide fort de concentration C_1 , son pH sera : $pH_1 = -\log C_1$. Si on le dilue 10 fois, son pH devient : $pH_2 = -\log C_2 = -\log C_1/10 = -\log C_1 + 1 = pH_1 + 1$. Donc, quand on dilue 10 fois un acide fort, son pH augmente d'une unité.

Nous présentons dans le tableau 31 les pourcentages de réponses à cette question.

Tableau 31 : Identification de la force d'un acide en fonction de la variation du pH de la solution sous l'influence d'une dilution

Réponses	Terminale				Université 1				Université 2			
	N	%	N.j	N.j/N	N	%	N.j	N.j°/N	N	%	N.j	N.j/N
acide fort	36	70%	32	0,89	40	31%	23	0,57	38	38%	29	0,76
acide faible	5	10%	5	1	35	28%	21	0,60	28	28%	17	0,63
ampholyte	0	0%	0		7	5%	4	0,57	4	4%	3	0,75
On ne peut rien dire	3	6%	2	0,66	21	17%	13	0,62	22	22%	14	0,64
Divers					1	1%			0	0%	0	
Non réponse	7	14%			23	18%			8	8%	0	
Total	51	100%	40	78%	127	100%	61	48%	100	100%	70	70%

La réponse correcte (acide fort) est choisie par 70% des élèves de terminale et seulement par approximativement le tiers des deux échantillons d'étudiants de première année d'université. Pour les élèves la justification majoritaire (15 élèves) repose sur le raisonnement attendu : "Dans le cas d'un acide fort de concentration c , son pH a pour expression $pH = -\log c$. Quand on dilue cet acide 10 fois, son pH devient : $pH' = -\log c'$, avec $c' = c/10 \Rightarrow pH' = -\log c/10 = -\log c + \log 10 = -\log c + 1 = pH + 1$. Quand on dilue 10 fois un acide fort, son pH augmente d'une unité". Ils ne sont que 3 étudiants de chaque échantillon à adopter ce raisonnement.

La deuxième justification avancée repose sur une généralisation d'une propriété vue lors de l'enseignement (une "règle" disent certains) : "Si l'acide est fort, la dilution augmente le pH d'une unité" (8 élèves, 7 étudiants du 1^{er} échantillon et 14 du deuxième) et certains précisent même "...pour un acide faible le pH augmente de 0,5".

On rencontre également des justifications du type (2 élèves, 7 étudiants du premier échantillon et 9 du deuxième) : "Lorsqu'on dilue la solution, la concentration de l'acide diminue. Lorsque la concentration diminue, le pH augmente (légèrement écrivent certains) donc l'acide est fort". Dans ce cas aucune prise en compte des données expérimentales ni aucune mobilisation du modèle acide fort n'est réalisée.

D'autres justifications mettent en évidence certaines conceptions alternatives relatives au pH, en relation avec la force d'un acide ("L'acide est fort car même quand on a dilué 10 fois son pH est très petit (varie peu)" ou "car quand le pH tend vers 7 il devient faible"), en relation avec la concentration en ions H_3O^+ ("pH de 2,5 à 3,5, cet acide a donné plus d'ions H_3O^+ , il est fort").

Seulement 10% des élèves de terminale mais 28% des étudiants considèrent que cette situation expérimentale correspond à un acide faible. Les justifications apportées reposent principalement sur le fait que comme le pH augmente (peu précisent certains) après dilution, l'acidité diminue (ou c'est un acide faible) (3 élèves, 11 étudiants du premier échantillon et 8

du deuxième). D'autres justifications font apparaître des conceptions alternatives : l'acide est faible car son pH est faible (4 étudiants du 1^{er} échantillon), car l'acide faible est celui qui a le pH le plus grand (4 étudiants du 2^{ème} échantillon) ou que pour un acide fort, la dilution, soit ne fait pas varier le pH (1 élève, 1 étudiant), soit doit faire diminuer le pH (1 étudiant). 5 étudiants du deuxième échantillon considèrent que l'augmentation du pH d'une unité suite à une dilution d'un facteur 10 est la caractéristique d'un acide faible, ce qui traduit une mauvaise mémorisation de la règle.

6 % des élèves de terminale et environ 20% des étudiants des deux échantillons estiment que l'on ne peut rien dire sur la force de l'acide. Deux types de justifications sont donnés. Soit "il manque des données" (concentration, K_A ou pK_A , et même le point d'équivalence) (1 élève, 4 étudiants du 1^{er} échantillon et 3 du deuxième), soit "il n'y a pas de relation entre la dilution et la force d'un acide" (4 étudiants du 1^{er} échantillon et 11 du deuxième). 4 étudiants du deuxième échantillon ajoutent que, en effet, la dilution faisant diminuer la concentration en ions H_3O^+ , elle conduit donc à une augmentation du pH. Une justification d'un étudiant fait apparaître une relation entre le pH et la force d'un acide : "un acide est fort si son pH est < 3,5, il est faible si son pH > 3,5, comme ici le pH = 3,5, on ne peut rien dire", à moins qu'il ne s'agisse d'une confusion entre pH et pK_A (en effet il est souvent dit que si $pK_A < 3$, l'acide est moyennement fort, alors qu'il est faible si $pK_A > 3$).

Enfin, seuls quelques étudiants choisissent la catégorie "ampholyte" avec des justifications diverses reposant sur la variation du pH.

● **Question 3** : « *On dispose de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque ($pK_A = 4,8$) de concentration 0,01 mol. L⁻¹. Comment peut-on connaître (sans effectuer de mesure) le pH de cette solution ?*

Justifiez votre raisonnement ».

L'objectif de cette question est d'évaluer si les élèves et les étudiants maîtrisent le modèle "solution aqueuse d'acide faible" et en particulier s'ils sont capables d'appliquer, ou de retrouver, la relation reliant le pH à la concentration en acide ($pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$) dans le cas où l'approximation acide faible est valable (soit lorsque $pK_A + \log C \geq 2$). Nous présentons dans le tableau 32 les nombres et pourcentages des catégories de réponses à cette question.

Le pourcentage de non réponse à cette question est élevé, ce qui semble vouloir dire que la maîtrise du modèle "solution aqueuse d'acide faible" est loin d'être effective. De plus, alors

que 41% des élèves de terminale donnent l'expression correcte du pH (et 16/21 sa valeur), le pourcentage d'étudiants des deux échantillons qui sont dans ce cas est faible (10% et 14% et

Tableau 32 : Détermination du pH d'une solution d'acide faible connaissant pK_A et C

Catégories de réponses		Terminale		Université 1		Université 2	
		N	%	N	%	N	%
Formules contenant pK_A et C	$pH = \frac{1}{2} (pK_A - \log C)$	21	41%	13	10%	14	14%
	Autres incorrectes	8	16%	13	10%	29	29%
Référence au seul pK_A	$pH = pK_A$	1	2%	8	6%	5	5%
	$pH_{\frac{1}{2} \text{équiv}} = pK_A$	2	4%	9	7%	7	7%
	$pH = 10^{-pK_A}$ ou $-\log K_A$			7	5%	4	4%
	Autres			4	3%		
Autres formules contenant pK_A		1	2%	3	2%	7	7%
$pH = -\log C$				4	3%	4	4%
Référence à indicateur/mesure/équivalence				5	4%	1	1%
Divers				1	1%	2	2%
Non réponse		18	35%	60	47%	27	27%
Total		51	100%	127		100	

moins de la moitié d'entre eux donnent la valeur du pH). Notons que deux élèves et un étudiant ont retrouvé l'expression du pH à partir de l'expression de la constante d'acidité en appliquant l'approximation acide faible.

Il apparaît bien une différence significative au niveau des pourcentages entre les élèves et les étudiants. Si l'on prend en considération les autres formules données par les élèves et les étudiants mettant en relation le pH avec le pK_A et la concentration, respectivement 57%, 20% et 46% des apprenants semblent se souvenir que ces grandeurs sont liées mais ne se rappellent pas toujours comment (la formule incorrecte la plus fréquente est : $\frac{1}{2} (pK_A + \log C)$), et surtout, ne savent pas retrouver l'expression correcte. Et pourtant, beaucoup de temps est consacré en TD de première année d'université à appliquer la succession de techniques (PCM, EN, approximations et vérification des approximations) pour calculer le pH d'une solution d'acide faible.

On notera par ailleurs que la référence au seul pK_A est assez fréquente chez les étudiants. Elle est souvent accompagnée de la précision : « pour un acide faible, $pH = pK_A$ à la demi équivalence ». Il semble que la représentation de la courbe de dosage pH-métrique (que l'on peut qualifier de modèle géométrique acide faible) induit certains automatismes au détriment d'un raisonnement mettant en jeu la relation syntaxique du modèle.

• **Question 4 :** « On mélange 5mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol. L⁻¹ à la solution précédente (celle de la question 3). Quel est le pH de la solution obtenue ?

Justifiez votre raisonnement »

L'objectif de cette question est de voir si les élèves et les étudiants se rendent compte de la particularité de la situation proposée. Elle correspond au mélange d'une quantité de matière d'acide avec une quantité de matière de base tel que $n_B = n_A/2$. Cela correspond à la demi équivalence lors d'un dosage : donc $pH = pK_A = 4,8$.

Les différentes réponses obtenues à cette question, leurs nombres et leurs pourcentages sont regroupés dans le tableau 33.

La première constatation que l'on peut faire est que le taux de non réponse est très élevé, quel que soit l'échantillon considéré. On peut supposer que comme il n'est pas fait référence à un dosage mais simplement à un mélange, le raisonnement sur les quantités de matière mises en présence (ou sur l'utilisation de la relation $C_B V_B = \frac{1}{2} C_A V_A$) est difficilement mobilisable.

Tableau 33 : détermination du pH d'un mélange correspondant à la $\frac{1}{2}$ équivalence

Catégories de réponses		Terminale		Etudiants 1		Etudiants 2	
		N	%	N	%	N	%
Référence à la $\frac{1}{2}$ équivalence	$pH = pK_A = 4,8$	8	16%			2	2%
	sans valeur de pH	2	4%	3	2%	1	1%
pH basique	=12 (sol; NaOH)	3	6%	1	1%	5	5%
	référence à l'équivalence			3	2%		
	car on ajoute une base	3	6%	1	1%	2	2%
	non justifié			1	1%		
pH acide	$= -\log C_B = 2$			4	3%	4	4%
	$= \frac{1}{2} pK_A = 2,4$			2	2%		
	le même que celui de la solution d'acide initiale			1	1%	4	4%
	non justifié					1	1%
pH = 7						3	3%
Tentative de calcul complet		2	4%	2	2%	2	2%
Application de formules inappropriées		1	2%	6	5%	8	8%
Pas de réponse		32	63%	103	81%	70	70%
Total		51	100%	127	100%	100	100%

La deuxième remarque est que le pourcentage d'élèves se rendant compte que la situation proposée se ramène au cas de la $\frac{1}{2}$ équivalence lors d'un dosage est nettement plus élevé que pour les étudiants (20% et 2 à 3%), et pourtant une question du même type que celle-ci figure dans les exercices proposés en TD (cf. Chapitre 4). Les justifications données par les élèves sont majoritairement du type : "D'après la courbe de dosage de la solution avec l'hydroxyde de sodium, le volume $v = 5$ ml correspond à la $\frac{1}{2}$ équivalence, donc $pH = pK_A = 4,8$ ".

Les propositions correspondant à un pH basique sont justifiées, soit en considérant que c'est la base forte qui fixe le pH ($pH = 12$), soit parce que l'ajout d'une base entraîne nécessairement une augmentation de pH.

Les justifications accompagnant les propositions de pH acide résultent, soit de l'application systématique de la relation $\text{pH} = -\log C$ à la solution de base ajoutée, soit d'un raisonnement considérant que l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium ne modifie pas (ou peu) le pH. On peut se demander si ce dernier type de raisonnement ne repose pas sur l'allure de la courbe de dosage pH-métrique avant l'équivalence ?

On peut en conclure que ces deux catégories de réponses reposent sur des raisonnements ne prenant pas en considération la réaction entre les espèces chimiques mises en présence.

La proposition $\text{pH} = 7$ peut être interprétée en considérant que ces étudiants pensent que toute réaction entre un acide et une base est une réaction de neutralisation.

2.2. Discussion

Ce questionnaire relatif aux pH, reposant plus sur la mise en œuvre de raisonnements logiques que sur de longs calculs de pH, a été mieux perçu par les élèves de terminale que par les étudiants (moins de non réponse et plus de réponses correctes).

Des réponses données par les deux catégories à la première question on peut en déduire un manque de réflexion quant au caractère nécessairement acide d'une solution d'acide fort. En conformité avec les résultats des études antérieures (Oversby & Spear, 1997 ; Besson, 1994 ; Rabier, 2000 ; Demerouti et al., 2004), les élèves et les étudiants font très majoritairement l'association directe entre la relation de définition du pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$) et la relation syntaxique du modèle acide fort ($\text{pH} = -\log C$). On se doit de signaler que la limite de validité de ce modèle est simplement signalée en remarque dans l'ouvrage de terminale et ne fait l'objet que d'un exercice résolu dans un document distribué aux étudiants en première année d'université.

Les élèves de terminale appréhendent mieux que les étudiants (70% contre 33%), soit par le calcul, soit par l'application d'une règle apprise, l'influence de la dilution sur le pH d'une solution d'acide. Il semble qu'ils aient moins de difficultés à mettre en relation des résultats expérimentaux avec le monde des théories et modèles (les formules classiques donnant le pH d'une solution d'acide). Cela résulte vraisemblablement d'une mémorisation plus importante de ces formules suite à l'enseignement reçu par les élèves que par les étudiants. Pour une proportion non négligeable de ces derniers, qui sont habitués à faire des calculs, il manque des données pour pouvoir conclure (pK_A et/ou concentration). On relève également dans les justifications données par certains étudiants une conception déjà relevée par d'autres auteurs

(Camacho & Good, 1989 ; Ross & Munby, 1991 ; Botton, 1995 ; Oversby & Spear, 1997) :
« *Les acides forts ont des pH élevés, alors que les acides faibles ont des pH faibles* ».

Pour répondre à la troisième question, il fallait être capable de mobiliser la relation syntaxique du modèle acide faible ($\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C)$) pour prévoir le pH d'une solution d'acide faible. Le pourcentage élevé de non réponse à cette question semble vouloir dire que la maîtrise du modèle "solution aqueuse d'acide faible" est loin d'être effective. En accord avec Camacho & Good (1989) de nombreux étudiants savent qu'il faut mettre en relation la constante K_A et la concentration initiale en matière apportée mais ils ne voient pas comment les relier. Le fait qu'une proportion plus importante d'élèves que d'étudiants soit capable de répondre correctement peut s'interpréter en considérant qu'en première année d'université les tâches à résoudre en TD sont focalisées sur la méthodologie générale à utiliser (PCM, EN, approximations et vérification de leur validité) pour calculer un pH et non sur la mémorisation des formules classiques en vue de leur application, comme c'est le cas en terminale. Peu sont donc enclin à utiliser sans vérification la formule donnant le pH lorsque les approximations sont valables et la mise en œuvre de la méthodologie générale étant longue et délicate en décourage certains et en conduit d'autres à ne pas aboutir dans leur démarche. Il conviendrait peut-être de consacrer moins de temps lors des TD à la mise en œuvre de la méthodologie générale de calcul des pH et d'utiliser la variante consistant à utiliser les formules et de vérifier ensuite si les approximations sont vérifiées dans le cas particulier abordé. La mémorisation de ces formules en serait vraisemblablement facilitée.

Le taux élevé de non réponse à la quatrième question et le faible pourcentage de réponses faisant référence à la $\frac{1}{2}$ équivalence montrent que la situation expérimentale présentée n'est pas identifiée à l'état du système où la quantité de matière n_B de base ajoutée a réagi avec la moitié de la quantité de matière initiale d'acide n_A . Quelle que soit l'interprétation que l'on peut donner de la difficulté rencontrée (non référence explicite à un dosage ou utilisation du terme mélange) on peut en conclure que leur connaissance de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la demi équivalence est plus facilement mobilisée lorsqu'une courbe de dosage leur est présentée (cf. paragraphe 1) que quand il faut raisonner en terme de transformation chimique entre un acide faible et une base forte. C'est ici aussi la mise en relation du référent empirique avec le registre des modèles en utilisant un raisonnement prenant en compte le changement de réactif limitant qui fait défaut.

En accord avec Zoller (1990) on peut conclure que pour de nombreux élèves et étudiants le concept de pH est « *utilisé et/ou manipulé de façon mécanique ou technique sans une*

compréhension réelle du concept » et ajouter que c'est la prise en compte de l'état du système chimique qui est à l'origine de bien des difficultés.

3. A PROPOS DES SOLUTIONS TAMPON

3.1. Analyse des réponses des étudiants

Etant donné que le caractère tampon d'une solution est uniquement introduit en terminale à partir de la courbe de suivi pH-métrique du dosage d'un acide faible alors que les solutions tampon sont étudiées en TD et en TP en première année d'université, seul les étudiants ont été interrogés sur ce thème. L'objectif de ce questionnaire est d'analyser dans quelle mesure les savoirs enseignés en TD et en TP ont été assimilés.

- **Question 1 : « Parmi les solutions aqueuses A, B, C, D suivantes contenant différentes espèces chimiques, indiquer celle(s) qui présentent un caractère tampon »**

Caractère « tampon » ?

Oui

A) 1 mole de CH_3CO_2Na + 1 mole de CH_3CO_2K par litre de solution

B) 1 mole de NH_4Cl + 1 mole de NH_3 par litre de solution

C) 1 mole de HCl + 1 mole de $NaCl$ par litre de solution

D) 1 mole de CH_3CO_2H + 0,5 mole de $NaOH$ par litre de solution

Pour répondre correctement à cette question, les étudiants doivent savoir qu'une solution tampon est constituée d'un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée en quantités voisines. Ils doivent donc identifier dans les propositions ci-dessus quels sont les couples acides faibles/bases faibles conjugués mis en présence (réponse B) ou déduire de la réaction entre un acide faible et une base forte que les quantités de base faible formée et d'acide faible conjugué restant sont identiques (réponse D).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 34.

Tableau 34 : identification des mélanges ayant un caractère tampon

Types de réponses	Université 1				Université 2			
	N	%	Nj	Nj/N	N	%	Nj	Nj/N
A	3	2%	2	0,66	2	2%	0	
B	14	11%	3	0,21	21	21%	13	0,61
C	7	6%	0		9	9%	2	0,22
D	22	17%	10	0,45	7	7%	0	
A+B	3	2%	2	0,66	6	6%	1	0,16
B+ C	6	5%	3	0,5	10	10%	2	0,2
A+ C	7	6%	2	0,28	5	5%	2	0,4
C+D	3	2%	2	0,66	2	2%	1	0,5
B+ D	15	12%	2	0,13	4	4%	0	
A+ D	7	6%	1	0,14	4	4%	2	0,5
A+ C+ D	2	1%	0		0	0%	0	
A+ B+ C	1	1%	0		5	5%	4	0,8

A+B+C+D	0	0%	0		1	1%	1	1
Pas de réponse	37	29%			24	24%		
Total	127	100%	27	21%	100	100%	26	26%

Les réponses correctes B, D et B + D ont été respectivement données par 40% et 32% des étudiants des deux échantillons. Peu de justifications sont apportées à ces réponses. Elles sont les suivantes :

- "*Une solution tampon est un mélange d'un acide et de sa base conjuguée*" (11 étudiants du deuxième échantillon pour la réponse B ; 1 étudiant du premier échantillon pour la réponse B ; 1 pour la réponse D et 2 pour la réponse B + D), dont trois ajoutent "*dont les concentrations molaires sont égales*".
- Deux justifications de la réponse B (Deuxième échantillon) se contentent de dire qu'une solution tampon est un mélange d'un acide et d'une base dont les concentrations sont égales.
- Les justifications apportées à la réponse D par les étudiants du premier échantillon, soit se réfèrent à la courbe de dosage en disant que "*pour une solution tampon le pH varie peu suite à l'ajout d'une base*" (4), soit se contentent de dire "*il faut en présence un acide et une base*" (5).

Les justifications fournies pour les autres catégories de réponse font référence au mélange d'un acide et d'une base mais sous des formes diverses :

- mélange entre un acide faible et sa base conjuguée (en quantités égales). La réponse A accompagne alors la réponse B, ce qui semble vouloir dire que les élèves n'ont pas identifié le caractère basique des deux espèces chimiques.
- mélange entre un acide et sa base conjuguée. Dans ce cas la réponse C est comprise dans les choix. En effet, Cl⁻ est la base conjuguée de l'acide fort HCl.
- mélange entre un acide et une base. C'est la justification fournie pour les réponses C + D.
- enfin, 7 justifications apportées pour différents choix par les étudiants sont du type : "*Dans une solution tampon il doit y avoir une égalité de concentration entre les composantes base et acide*". C'est l'égalité des quantités de matière et non la nature des espèces en présence qui a guidé leurs choix.

• **Question 2 : « Le pH d'une solution tampon dépend-il de la dilution modérée de celle-ci ? »**

Oui Non Je ne sais pas

L'objectif de cette question était de voir si les étudiants connaissaient une des propriétés des solutions tampon : l'influence de la dilution.

Les réponses obtenues à cette question sont regroupées dans le tableau 35 :

Tableau 35 : Influence de la dilution sur le pH d'une solution tampon

Catégories de réponses	Université 1		Université 2	
	N	%	N	%
Oui	29	23%	26	26%
Non	63	50%	58	58%
Je ne sais pas	14	11%	3	3%
Pas de réponse	21	16%	13	13%
Total	127	100%	100	100%

Le taux de bonnes réponses du deuxième échantillon (58%) est légèrement supérieur à celui du premier (50%) et environ le ¼ des étudiants des deux échantillons donnent une réponse incorrecte. Sachant que la réponse à ce type de question est parfois donnée au hasard, on peut dire que seulement environ la moitié des étudiants connaît cette propriété des solutions tampon.

• **Question 3 :** « *On désire préparer une solution tampon de $pH=3,75$. Pour cela, on dispose de solutions aqueuses de même concentration molaire*

A : acide chlorhydrique

B : ammoniacque

C : acide méthanoïque

D : hydroxyde de sodium

$pK_A=9,2$ pour NH_4^+ ; $pK_A=3,75$ pour l'acide méthanoïque.

Indiquez la nature des 2 solutions à employer pour préparer cette solution tampon »

L'objectif de cette question est d'évaluer si les étudiants savent comment préparer une solution tampon. Cette préparation nécessite de se référer à la relation entre le pH à obtenir et le pK_A du couple acide-base conjugué à utiliser : $pH = pK_A + \log ([A^-]/[AH])$. Ici le pK_A de l'acide méthanoïque étant égal au pH désiré, il faut le mélanger avec une quantité convenable d'hydroxyde de sodium de façon à obtenir une égalité des concentrations des formes acide et basique.

Le taux de réponse du deuxième échantillon est supérieur au premier mais la réponse correcte (C+D) n'est donnée que par 5 à 6% des étudiants. Les quelques justifications données pour ce choix sont du type : "on mélange un même volume de solution d'acide méthanoïque et d'hydroxyde de sodium" ; "Pour préparer cette solution tampon, on procède de la manière suivante : On choisit le couple acide/base dont le pK_A est le plus proche de la valeur de $pH \Rightarrow$ le couple le plus convenable est acide méthanoïque/méthanoate par l'hydroxyde de sodium (NaOH)" et "pour préparer une solution tampon il faut $pH = pK_A. \Rightarrow C + D$ ". Aucune justification ne reprend donc l'intégralité de la formulation attendue.

Tableau 36 : Choix des solutions convenables pour préparer une solution tampon

Catégories de réponses		Université 1		Université 2	
		N	%	N	%
Acide + Base	C+D	7	5%	6	6%
	B + C	9	7%	8	8%
	A + B	4	3%	4	4%
	A + D	4	3%	9	9%
A+C		1	1%	2	2%
B+D		2	2%	1	1%
Divers	C	7	5%	13	13%
	B	5	4%	4	4%
	A	1	1%	5	5%
	D	7	5%	1	1%
	Autres			1	1%
Pas de réponse		80	63%	46	46%
Total		127	100%	100	100%

Les justifications données lorsque seul l'acide méthanoïque est signalé reposent également sur la valeur du pK_A : "pour préparer une solution tampon de $pH = 3,75$ on doit choisir le couple qui a le pK_A le plus proche du pH , donc le couple acide méthanoïque/ ion méthanoate". Mais rien n'est dit sur la façon d'obtenir les deux espèces chimiques, en quantités équivalentes, dans la solution. Peut-être est-il supposé que ce soit déjà le cas dans la solution d'acide ou que la présence d'un acide faible et de sa base conjuguée suffit pour avoir une solution tampon ?

Le choix de l'ammoniac (B) et de son mélange avec l'acide chlorhydrique semble résulter d'une erreur de lecture des données. Il est en effet précisé dans les justifications (réponse B) que le couple choisi (NH_4^+/NH_3) a un pK_A proche du pH demandé ou (réponse A + B) "à la $\frac{1}{2}$ équivalence on a une solution tampon".

Les choix B + C sont justifiés en considérant qu'une solution tampon résulte du mélange d'un acide faible et d'une base faible.

Enfin quelques étudiants considèrent (réponse A + D) qu'une solution tampon résulte du mélange d'un acide fort et d'une base forte.

On notera que quelques étudiants considèrent qu'un acide fort (ou un mélange d'acides) ou une base forte (ou un mélange de bases) permet de préparer une solution tampon. Leurs réponses ne sont pas justifiées.

3.2. Discussion

La première question est en rapport avec la technique 016sup (Une solution tampon contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines) qui a été introduite en cours et utilisée en TD et en TP. Seulement 37% des étudiants interrogés sont capables de la mobiliser pour répondre à la question. Pour de nombreux étudiants il suffit d'avoir un mélange d'un

acide et de sa base conjuguée, sans précision sur la force de l'acide et les proportions des formes conjuguées à mettre en présence, pour que la solution puisse être une solution tampon. La réponse à la deuxième question nécessite la mise en œuvre de la technique 017TP dont l'étude expérimentale a été effectuée en TP (Le pH d'une solution tampon varie peu lors d'une dilution modérée). Cette propriété d'une solution tampon ne semble retenue que par un peu plus de la moitié des étudiants.

Enfin, la réponse à la troisième question nécessite la mise en œuvre de plusieurs techniques :
014TP- Pour préparer une solution tampon de pH donné il faut choisir le couple dont le pK_A est le plus proche de la valeur du pH désiré ;

031- Le pH du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée est donné par la relation :

$$pH = pK_A + \log \frac{[base_i]}{[acide_i]} ;$$

030- Lors du dosage d'un acide (une base) faible par une base (un acide) fort(e) : $pH = pK_A$ à la demi-équivalence.

Bien que la résolution de tâches du même type soit abordée en TD et en TP, peu d'étudiants se sentent capables de répondre, et parmi ceux qui le font, ils sont peu nombreux à envisager la réaction entre l'acide faible dont le pK_A est égal au pH demandé et une solution de base forte de façon à atteindre la $\frac{1}{2}$ équivalence. Certains se contentent de choisir la solution d'acide, d'autres envisagent le mélange d'un acide faible et d'une base faible appartenant à deux couples différents, ce qui traduit une méconnaissance de la nature d'une solution tampon. On rejoint là le faible pourcentage d'étudiants ayant choisi la réponse D à la première question, ce qui montre une nouvelle fois que, bien que les solutions tampon soient introduites à partir des courbes de suivi pH-métriques du dosage d'un acide faible par une base forte, en précisant que le pouvoir tampon est maximum à la $\frac{1}{2}$ équivalence lorsque $pH = pK_A$, les étudiants rencontrent des difficultés dans la mise en relation du registre empirique et du monde des théories et modèles.

Ces constatations sont à mettre en relation avec les quelques études antérieures qui montrent que les élèves et les étudiants ont des difficultés avec la notion de solution tampon (Niaz, 1995 ; Camacho & Good, 1989).

4. EVOLUTION DU RAPPORT AU SAVOIR RELATIF AUX DOSAGES ET AUX PH LORS DE LA TRANSITION LYCEE –UNIVERSITE

Dans le but de préciser certaines des observations faites dans les paragraphes précédents et surtout afin d'avoir une idée précise de cette évolution du rapport au savoir lors de la transition lycée-université nous avons procédé à des entretiens, au cours de l'année

universitaire 2005-2006, à l'entrée à l'université et 5 mois après enseignement des acides et des bases en cours, TD et TP, avec une même population d'étudiants : 10 étudiants ou étudiantes, choisis au hasard. La diversité de leurs lycées d'origine nous conduit à faire l'hypothèse qu'ils peuvent être considérés comme représentatifs de la population étudiante moyenne.

L'entretien repose sur un questionnaire accompagnant certaines réalisations expérimentales ou interprétations de résultats d'expériences (Annexe 15). Chaque entretien a été mené en salle de TP avec une durée moyenne de 40 mn. Les questions ont été posées et précisées en cas de besoin, les étudiants devaient répondre par écrit après échanges avec le chercheur (cf. tableau comparatif des entretiens : annexe 15)

Les réponses données par les étudiants seront classées en différentes catégories ad-hoc reportées dans un tableau. L'évolution conceptuelle entre ces catégories sera reportée dans ce tableau et visualisée par un graphe.

4.1. Analyse des réponses des étudiants

Les cinq premières questions reposent sur la situation expérimentale suivante décrite dans le questionnaire et dont le chercheur effectue un début de réalisation : « *Nous versons dans le bécher 10 ml de la solution d'acide éthanóique CH_3CO_2H 0,1 mol.L⁻¹ puis nous remplissons la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Nous nous proposons de suivre l'évolution du pH lorsqu'on ajoute progressivement la solution de soude (solution basique) à ce volume donné de la solution acide* ».

4.1.1- Objets de savoir relatifs aux dosages

• **Question 1** : « *A votre avis, quelles sont les entités chimiques présentes dans le bécher avant le dosage ?* »

Quelques études (Banerjee, 1991 ; Goffard, 1993 ; Nakhleh, 1994 ; Naija, 2004) ont signalé des difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants à identifier toutes les espèces en solution dans un système chimique impliquant des acides et des bases. L'objectif de cette question est d'évaluer dans qu'elle mesure cette identification est réalisée par nos étudiants et surtout comment elle évolue suite à l'enseignement reçu. Dans la solution d'acide éthanóique à laquelle se réfère le questionnement les entités chimiques présentes sont : l'eau (solvant), l'acide éthanóique, les ions H_3O^+ , CH_3COO^- et HO^- . Pour répondre à la question, deux réactions chimiques doivent être prises en considération. La réaction d'autoprotolyse de l'eau ($2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$) et celle entre l'acide éthanóique et l'eau ($CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons$

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$). Les réponses données par les étudiants ont été classées en 10 catégories se différenciant le plus souvent par les entités non présentes dans la solution (signalées par – le symbole de l'entité). L'évolution conceptuelle entre ces catégories est reportée dans le tableau 37 et visualisée dans la figure 12.

Tableau 37 : Les conceptions relatives à la solution aqueuse d'acide éthanóique

	Avant	Après
C1 : "Dissociation" partielle et prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau (- H_2O)		E9
C2 : "Dissociation" partielle dans l'eau (- OH^-)		E5
C3 : "Dissociation" partielle et non prise en compte de l'eau et de son autoprotolyse (- H_2O et HO^-)	E1	E10
C4 : Dissociation totale et prise en compte de l'eau et de son autoprotolyse (- CH_3COOH)	E7	E7
C5 : Dissociation totale dans l'eau et prise en compte de l'autoprotolyse (- CH_3COOH et H_2O)		E4
C6 : Dissociation totale dans l'eau et non prise en compte de l'eau et de son autoprotolyse (- CH_3COOH , H_2O et HO^-)	E5, E10	E1
C7 : Dissociation totale et non prise en compte de l'autoprotolyse de l'eau (- CH_3COOH et HO^-)	E4	
C8 : Entités chimiques neutres ou chargées imaginées à partir de la formule de l'acide (CH_3 , CO_2 , H , CO_2H ,...)	E3, E6, E9	E6
C9 : Confusion entité chimique/élément ou corps simples	E2	E2, E3
C10: non réponse ou réponse erronée	E8	E8

Si la totalité des entités chimiques présentes dans la solution n'apparaît dans aucune réponse, le fait que la solution soit acide entraîne que sept des dix conceptions mentionnent la présence des ions H_3O^+ (ou H^+) et des ions CH_3COO^- .

L'eau n'est pas prise en compte par les étudiants E1, E5 et E10 avant enseignement et par les étudiants E1, E4, E9 et E10 après enseignement. On peut supposer que comme l'eau est le solvant ce n'est pas une entité chimique comme les autres.

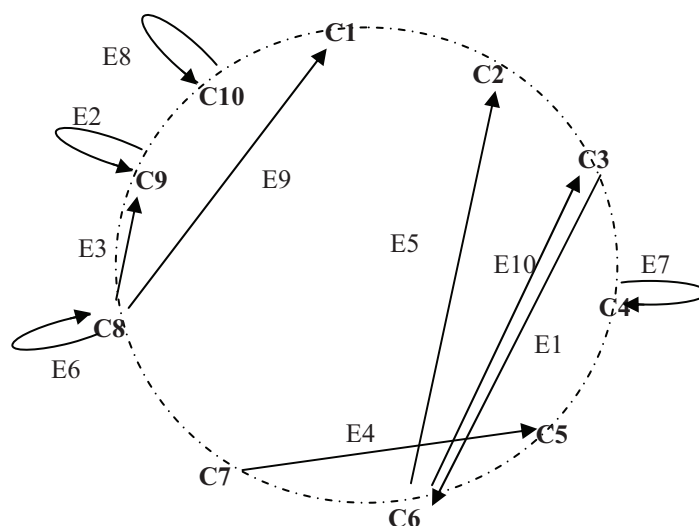
La présence des ions HO^- n'est pas mentionnée par les étudiants E1, E4, E5, et E10 avant enseignement et par les étudiants E1, E5 et E10 après. Ces étudiants ne prennent donc pas en cause l'autoprotolyse de l'eau (normal pour ceux qui lui attribuent uniquement un rôle de solvant) et semblent penser qu'une solution acide ne peut contenir des ions HO^- .

Certains étudiants considèrent que l'entité chimique CH_3COOH n'est pas présente en solution : E4, E5, E7, E10 avant enseignement et E1, E4, E7 après. Cela correspond à l'idée que l'acide est totalement « dissocié » en ses ions en solution aqueuse.

D'autres étudiants semblent avoir une conception additive d'une molécule avant enseignement (E3, E6 et E9) : CH_3COOH résulterait de l'association des fragments CH_3 (ou CH_3^+), CO_2 (ou CO_2^-) et H (ou H^+). L'étudiant E6 conserve cette conception après l'enseignement universitaire.

Enfin on observe une confusion entre les concepts d'entité chimique et d'élément chimique chez certains étudiants.

Figure 12: Evolution conceptuelle concernant les entités chimiques en solution



Nous constatons :

- une évolution conceptuelle positive suite à l'enseignement reçu pour les étudiants E5, E9, E10, même si l'eau et/ou son autoprotolyse n'est toujours pas prise en considération ;
- une légère évolution pour E4 qui tient compte après enseignement de l'autoprotolyse de l'eau ;
- une légère régression pour E1 qui passe d'une dissociation partielle (CH_3COOH , CH_3COO^- et H^+) à une dissociation totale (CH_3COO^- et H^+), toujours sans mentionner l'eau et les ions HO^- ;
- Une stagnation pour les étudiants E7, qui considère toujours une dissociation totale de l'acide dans l'eau, E2, E3, E6 et E8 qui sont incapables de donner les formules correctes des espèces présentes en solution.

Dans les commentaires faits par les étudiants, après enseignement, on relève certaines difficultés de compréhension du terme entité chimique pouvant conduire à des réponses erronées ou incomplètes :

- « Les entités chimiques forment la substance (par exemple H^+ et OH^-) pour E1 ou "sont les constituants de la molécule" pour E5 ;
- Confusion entité chimique/substance chimique ou corps pur : «Les entités chimiques sont les produits chimiques tels que NaOH ou HCl », (E2) ; "c'est tout ce qui est atome, molécule, ion; C'est la même chose qu'une substance chimique" (E6) ;

- Confusion entité chimique/corps simple : "le carbone (graphite), l'oxygène (O₂) et l'hydrogène (H₂) sont les entités chimiques présentes dans le bécher" (E2 et E3) ; "Une entité chimique correspond à un seul corps" (E3) ;
- Confusion macroscopique/microscopique : "Une substance chimique est une molécule ou un ion" (E5).

Ces commentaires sont à mettre en relation avec les études antérieures montrant que les élèves ont du mal à différencier substance et solution (Besson, 1994) ou à expliquer la différence entre atome, ions et molécules et à concevoir que les composés ioniques se dissocient en particules chargées de signes opposés en solution (Nakhleh, 1994 ; Nakhleh & Krajcik, 1994).

On peut conclure en disant que la technique « Identifier les entités chimiques présentes en solution », mise en œuvre non seulement lors des TD de première année d'université qu'en terminale, n'est pas maîtrisée par la majorité des étudiants interrogés.

• **Question 2 : « Ecrire la réaction qui se produit lors du dosage »**

Nous présentons dans le tableau 38 les différents types de réponses relatives à la question. L'évolution conceptuelle des étudiants est schématisée par la figure 13.

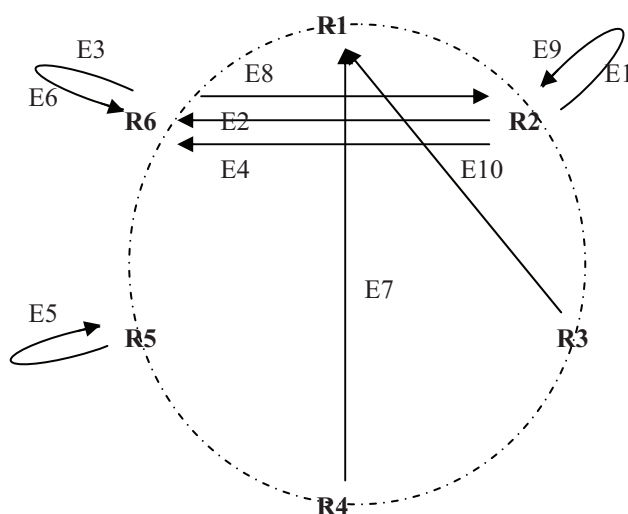
Tableau 38 : Ecriture de la réaction support du dosage

Type de réponses	Avant	Après
R1 : CH ₃ COOH + HO ⁻ → CH ₃ COO ⁻ + H ₂ O		E7, E10
R2 : CH ₃ COOH + NaOH ou (Na ⁺ + HO ⁻) → CH ₃ COO ⁻ + Na ⁺ + H ₂ O	E1, E2, E4, E9	E1, E8, E9
R3 : CH ₃ COO ⁻ + H ₃ O ⁺ + Na ⁺ + HO ⁻ → CH ₃ COONa + 2H ₂ O	E10	
R4 : H ₃ O ⁺ + HO ⁻ → 2 H ₂ O	E7	
R5 : CH ₃ COOH + NaOH → CH ₃ COO ⁻ + Na ⁺ + H ⁺ + HO ⁻	E5	E5
R6 : Erreur dans l'écriture des formules des produits	E3, E6, E8	E2, E3, E4, E6

On retrouve des écritures comparables à celles relevées dans le paragraphe 1.4. Peu d'étudiants sont capables de ne prendre en compte que les entités chimiques qui réagissent pour représenter la réaction chimique ; deux seulement après enseignement (E7 et E10). D'autres utilisent une représentation complète, du type acide + base → sel (formule brute ou état ionisé) + eau, pouvant être considérée comme acceptable bien qu'étant plus proche du modèle d'Arrhenius que de celui de Brønsted (E1, E2, E4, E9 avant enseignement et E1, E8, E9 après). Outre la difficulté que rencontrent élèves et étudiants à ne mettre en jeu que les seules entités chimiques impliquées dans la réaction, on doit signaler que c'est cette écriture qui est souvent utilisée par les enseignants en TD et TP.

Avant enseignement, 6 étudiants sur 10 ne donnent pas une écriture de réaction satisfaisante. L'écriture proposée par E10 revient à celle proposée par E7, c'est-à-dire l'équation simplifiée d'Arrhenius : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$. L'écriture de E5 ne représente pas une réaction chimique et les étudiants E3, E6 et E8 commettent des erreurs dans la symbolisation des produits de la réaction : par exemple CH_4 , COO^- et HO^- (E3) ; CH_3COOH se dissocie pour donner CH_3^+ , CO_2^- et H (E6). De telle écriture rencontrée également après enseignement est conforme à la conception additive signalée dans l'analyse des réponses à la première question.

Figure 13 : Evolution conceptuelle concernant l'écriture de l'équation de réaction



On constate une évolution conceptuelle très positive pour les étudiants E7 et E10 qui passent d'une écriture non acceptable à la représentation conforme au formalisme de Brønsted. L'étudiant E8 évolue également de façon positive d'une représentation ne respectant pas les règles "grammaticales" relatives à l'utilisation du langage symbolique à une représentation pouvant être considérée comme acceptable compte tenu de l'enseignement reçu et que continuent à utiliser les étudiants E1 et E9.

Par contre l'évolution conceptuelle des étudiants E2 et E4 est négative puisque d'une représentation acceptable ils passent à une représentation erronée. L'étudiant E2 semble confondre une réaction acide/base avec une réaction d'oxydoréduction. Il dit que Na^+ est un ion spectateur et CH_3COOH qui a un caractère acide peut céder des électrons qui vont être captés par la base. Afin de vérifier s'il n'y avait pas confusion entre proton et électron la question suivante a été posée : "êtes-vous sûr qu'il y a des électrons qui entrent en jeu ? " ; réponse : oui. Les produits sont alors CH_3CO_2^+ et HO^- . Pour l'étudiant E4, le produit de la réaction est $\text{CH}_3\text{CO}_2(\text{OH})_2$.

Enfin, les étudiants E3, E5 et E6 gardent leur écriture initiale. Stagnation résultant pour E3 et E6 de leur conception additive d'une molécule.

On constate donc que seulement la moitié des étudiants interrogés est capable, après l'enseignement de première année d'université, de donner une écriture convenable d'une réaction de dosage (technique repérée par le symbole 035 dans le chapitre 4).

• **Question 3 :** Une courbe de suivi pH-métrique du dosage décrit en début de paragraphe ayant été distribuée aux étudiants, il leur est demandé : « *Pouvez-vous m'indiquer sur la courbe le point du début de la réaction de dosage et le point de la fin de cette réaction ?* »

Cette question est identique à celle figurant dans le questionnaire (cf. § 1.4). Son objectif est d'identifier une éventuelle évolution conceptuelle concernant la mise en relation d'une figuration numérique (la courbe de dosage) avec les éléments de la syntaxe du modèle permettant son interprétation.

Dans le tableau 39 sont reportées les différentes catégories de réponses des étudiants.

Tableau 39 : Les conceptions des étudiants sur la relation transformation chimique-dosage

Catégories de réponses	Avant	Après
début courbe → équivalence		
saut de pH	E9	E5
début courbe/V= 1 ou 2 mL → fin du saut de pH	E3, E4, E8	E9
début courbe/V= 1 ou 2 mL → fin du tracé de la courbe	E2	E2, E3
toute la courbe	E1, E5, E6, E7, E10	E1, E4, E6, E7, E8, E10

Rappelons que la réponse attendue est « le point A correspondant au début de la réaction de titrage doit être placé au début de la courbe, le point B indiquant la fin du titrage est le point équivalent ». Elle n'est donnée par aucun étudiant ni avant, ni après enseignement.

La réponse fortement majoritaire mentionne, avec une légère variante, l'intégralité de la courbe. Peu de justifications sont données à cette réponse avant enseignement. Pour certains la réaction de dosage ne commence que lorsqu'un certain volume de la solution d'hydroxyde de sodium, généralement celui correspondant au premier point de la courbe, a été versé (E2, E3, E4) et s'arrête lorsqu'on ne verse plus de solution de base (fin de la courbe) (E2 et E10). Il y a là une assimilation du registre empirique (suivi pH-métrique du dosage qui commence effectivement lorsqu'on verse le premier volume de soude et se termine lorsqu'on arrête d'en ajouter à la solution) avec la réaction de dosage proprement dite (monde des théories et modèles). Notons cependant que seul E2 distingue clairement le volume initial ($V = 0$ mL) du volume où débute la réaction : « *Au point A commence la réaction parce que lorsque le volume de la base=0, le dosage n'a pas commencé. Au premier volume de NaOH, commence*

le dosage ». D'autres (E1, E2, E3, E4, E6, E7) considèrent que la réaction s'arrête lorsque le pH devient constant. Cela correspond à la mise en œuvre d'un simple "raisonnement géométrique". Comme cela a été signalé dans l'analyse des réponses au questionnaire (§1.4) c'est la mise en relation de la figuration numérique avec les éléments c, f et g de la syntaxe du modèle faisant intervenir les entités chimiques présentes en solution qui n'est pas réalisée : le point d'équivalence n'est pas assimilé comme correspondant à l'arrêt de la transformation chimique par consommation totale du réactif limitant. On relève également quelques conceptions alternatives chez certains d'entre eux : pour E1, au point A où commence la réaction de dosage, ($V = 0$) $\text{pH} = \text{pK}_A$; pour E8, "Au point B la réaction devient constante, c'est-à-dire qu'on a équilibre".

L'association de la réaction chimique au saut de pH est justifiée par E5 de la façon suivante : "Au point A (début du saut), les OH^- vont attaquer les H_3O^+ provenant de la dissociation de CH_3COOH jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de H_3O^+ . Au point A il y a variation brusque du pH, au point B (fin du saut), il n'y a plus de H_3O^+ ". Apparaît ici la conception selon laquelle la réaction ne met en jeu que les ions H_3O^+ et OH^- et ne se produit qu'au voisinage de l'équivalence, lors du passage d'un pH acide à un pH basique. On peut également remarquer que pour cet étudiant une solution basique ne peut contenir d'ions H_3O^+ .

L'étudiant E9 justifie son choix (saut de pH avant ou début courbe - fin du saut de pH après) par le passage d'un pH acide à un pH basique : "J'ai choisi le point A ($V = 2$ mL) du début de la réaction parce que son pH est < 5, donc on est dans la zone acide et le point B je l'ai choisi de telle sorte que le pH corresponde à un milieu basique". On peut associer ce raisonnement à une conception de type mélange (avant le saut la forme acide prédomine et le pH augmente légèrement car on ajoute de la soude, après le saut c'est la forme basique qui prédomine) car il ne fait référence à aucune réaction chimique.

• **Question 4** : « Cette courbe qui donne la variation du pH en fonction du volume de base ajouté présente quelques points particuliers. Lesquels d'après vous ? »

L'objectif de cette question assez ouverte est d'identifier quels sont les objets de savoir mobilisés par les étudiants pour décrire une telle courbe : point d'inflexion, équivalence et demi-équivalence, pH en ces points particuliers, méthode graphique pour les déterminer. Rappelons (cf. Chapitre 4) que les objets de savoir (ou les techniques) dont il est question sont connus depuis la terminale et ont été objet d'enseignement en TD et TP lors de la première année d'université. Les objets de savoir cités par différents étudiants avant et après enseignement universitaire ont été reportés dans le tableau 40.

Il convient de remarquer que le point correspondant à $V = 0$ mL, pour lequel seule la solution aqueuse de l'acide éthanoïque est à prendre en considération, n'est pas considéré comme un point particulier.

Si le point d'équivalence est cité par tous et caractérisé de diverses manières, aussi bien avant qu'après enseignement, le point de $\frac{1}{2}$ équivalence semble être l'objet de moins d'intérêt et n'est même pas pris en considération par l'étudiant E5 aussi bien avant qu'après enseignement : « *acide faible par base forte donc pas de $\frac{1}{2}$ équivalence* ».

Pour beaucoup d'étudiants (E4, E7, E8, E9) le discours utilisé pour caractériser ces points est essentiellement technique : « *le point d'équivalence, on le détermine par la méthode des tangentes. Pour le point de $\frac{1}{2}$ équivalence, on projette le point d'équivalence pour savoir le volume correspondant=10 ml donc le volume correspondant à la $\frac{1}{2}$ équivalence=5 ml. On projette sur la courbe et on détermine le point de $\frac{1}{2}$ équivalence* » (E9). Quasiment tous indiquent sur la courbe une valeur du volume équivalent correct, soit en utilisant la méthode des tangentes (principalement après enseignement) soit simplement en se plaçant au point d'inflexion. Une exception, l'étudiant E7, considérant avant enseignement que le pH au point équivalent est égal à 7, trouve donc à partir de la courbe un volume légèrement inférieur.

Objets de savoir repérés		Avant enseignement										Après enseignement									
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10
Méthode tangentes	citée	x		x	x	x			x												
	utilisée					x			x												
Point équivalent	V_{eq} correct	x	x	x	x	x			x												
	= 7			dit				x													
pH	voisin de 9 (courbe)	x	x	x	x	x			x												
	$n_{acide} = n_{base}$																				
Définition équivalence	point d'inflexion		x																		
	$V_{eq}/2$	x		x	x	x			x												
Point de 1/2 équivalence	1 ^{er} point d'inflexion		x																		
	pH signalé	x							x												

Tableau 40 : Les objets de savoir relatifs à des points particuliers de la courbe mentionnés par les étudiants

- Les objets de savoir explicitement repérés dans le discours des étudiants sont signalés par x
- Ceux qui sont cités mais en contradiction avec le graphe pour un point particulier par « dit »
- Ceux pour qui la valeur ou la relation n'est pas donnée mais qui correspondent à un discours plus ou moins acceptable par ±
- Ceux qui utilisent un discours voisin mais de façon incorrecte ou donnent une valeur erronée par –

Le point équivalent n'est caractérisé par certains (E6 et E10 avant et après enseignement) que par la coordonnée V_{eq} , aucune indication n'est fournie, ni dans leur discours ni sur la courbe, sur la valeur du pH. D'autres font référence au pH (en général seulement sur la courbe) en ce point mais, soit indiquent sur la courbe que $pH_{eq} = 7$ (E7 avant, E1 après), soit disent que $pH = 7$ à l'équivalence bien qu'ils fassent figurer une valeur convenable pour le pH du point dit équivalent (E3 avant et après ; E2 après : « *Dans cette zone c'est à dire au point d'équivalence, on a milieu neutre c'est à dire $pH=7$* »)

Avant enseignement, on ne trouve comme définition de l'équivalence que la notion de point d'inflexion de la courbe (E2 et E6). Après enseignement, généralement suite aux échanges avec le chercheur, apparaissent quelques tentatives de définition de l'équivalence. Elles peuvent être acceptables (E1 : « *A l'équivalence, on a nombre de CH_3CO_2H =nombre de $NaOH$* »), critiquables car considérant que la réaction de dosage a lieu entre les ions H_3O^+ et OH^- (E5 : « *au point équivalent $n_{OH^-} = n_{H_3O^+}$* ») ou laissent apparaître quelques confusions :

- Par exemple pour E6 : « *On est à l'équivalence lorsque la réaction de dosage est équilibrée c'est à dire lorsque le réactif en excès est terminé, il s'est transformé totalement en produit* ».

Apparaît bien une définition proche « du changement de réactif limitant » mais associée à une formulation incorrecte associant réaction équilibrée et transformation totale.

- De son côté, E10 mélange des formulations pouvant être considérées convenables à des considérations non correctes (soulignées) : « *équivalence veut dire nombre de base ajouté=nombre d'acide présent dans la solution.* ». « Nombre de quoi ? » demande le chercheur : « *Nombre de H_3O^+ . L'acide présent dans la solution c'est H_3O^+ parce que $CH_3CO_2^-$ est une base. Autrement dit l'équivalence veut dire nombre de moles d'acide présent dans la solution=nombre de moles de base ajoutée.* ». Donc à un énoncé correct de la définition correspond une confusion sur la nature de l'acide et de la base mis en jeu.

Concernant le point de $\frac{1}{2}$ équivalence, il n'est caractérisé que par son volume égal à $V_{eq}/2$ par la majorité des étudiants aussi bien avant qu'après enseignement. Sa valeur apparaissant sur les courbes est généralement correcte, sauf pour l'étudiant E8 qui utilise la méthode des tangentes pour déterminer ses coordonnées, méthode peu appropriée en ce point où la courbe est loin d'être symétrique. La coordonnée pH de ce point apparaît quelquefois sur la courbe (E1 et E7 avant et E1, E2, E7, E8 après). Seul l'étudiant E8 associe après enseignement le pH de ce point au pK_A . Par contre pour l'étudiant E2 le pH à la demi-équivalence est égal à $\frac{1}{2}$ du pH à l'équivalence.

Peu d'évolutions conceptuelles ont été identifiées : utilisation de la méthode des tangentes (positive pour E3, E4, E6, E7 et E10) ; pH à l'équivalence (positive pour E5 et E7, négative pour E2) ; définition de l'équivalence (positive pour E1 et E6) et enfin identification de la valeur du pH à la $\frac{1}{2}$ équivalence à pK_A par E8.

• **Question 5** : « *Parmi les indicateurs colorés donnés ci-dessous quel est d'après vous le plus approprié pour ce dosage acide-base ?* ». Les étudiants disposent d'un tableau donnant la zone de virage de différents indicateurs et de la courbe de suivi pH-métrique du dosage.

L'objectif de cette question est d'évaluer si les élèves et les étudiants étaient capables d'appliquer le critère de choix d'un indicateur coloré convenable pour réaliser un titrage en se référant au pH à l'équivalence déduit de la figuration numérique : compétence exigible pour les élèves de terminale et question posée en TD et TP de première année à l'université.

Les réponses données par les étudiants ont été regroupées dans le tableau 41. Les réponses attendues compte tenu des données dont ils disposent sont celles surlignées en gris.

Tous les étudiants, sauf E3 énoncent plus ou moins correctement le critère de choix avant enseignement : « *Il faut que le pH de l'équivalence soit inclus dans la zone de virage* » (E2) ; « *Phénophtaléine parce qu'il est dans la zone de virage où il y a équivalence* » (E6) ; « *Parce que sa zone de virage contient le pH de l'équivalence* » (E7).

Tableau 41 : Choix d'un indicateur coloré convenable pour effectuer un dosage

	Avant	Après
Enonce correctement le critère de choix	E1, E2, E4, E5, E6, E7, E8, E9, E10	E1, E3, E4, E5, E6, E7, E8?, E9, E10
Se réfère au $pH_{\text{équivalent}}$ lu sur la courbe	E2, E3, E4, E5, E6, E8, E9, E10	E1, E3, E4, E5, E6, E7, E8, E9, E10
Confusion pK_A acide et pK_{indic}		E2
Phénophtaléine	E2, E4, E5, E6?, E8, E9?, E10	E3?, E4, E5, E7, E8, E9, E10
Bleu de thymol (2 ^{ème} acidité)	E1, E4, E6, E8, E9	E3, E5, E6, E8
Rouge de phénol	E7?	E1
BBT	E3, E7?	
Hélianthine		E2
Bleu de thymol (1 ^{ère} acidité)		E2?

Par contre la justification « *Lorsque le numéro d'un étudiant est suivi de ?, c'est parce que certaines hésitations apparaissent* » donnée par E3 fait apparaître quelques difficultés de compréhension de la part des étudiants : « *Le Bleu de bromothymol* ». Pourquoi ? « *Le point d'équivalence appartient à cet indicateur* ». C'est-à-dire ? « *Cet indicateur change de l'acide vers la base ou de la base vers l'acide.* ». C'est l'indicateur qui change ? « *Non, la couleur de la solution qui change* ». Cela montre que la définition d'un indicateur et de sa zone de virage n'est pas clairement assimilée. Après enseignement il énonce correctement le critère de choix.

Après enseignement l'étudiant E2 justifie ses choix en se référant au pK_A de l'acide, ce qui montre une confusion entre le pK_A de l'indicateur et le pK_A de l'acide dosé. Une telle confusion apparaît également chez l'étudiant E8 mais elle est rapidement rectifiée et il précise même les raisons de sa préférence entre la phénolphtaléine et le bleu de thymol (2^{ème} acidité) : « *Le plus précis est le bleu de thymol parce que la largeur de sa zone de virage 1,6 est plus petite que 1,8, en plus le centre de la zone de virage est égal à 8,8, c'est proche du pH à l'équivalence* ».

L'indicateur le plus souvent choisi en premier est la phénolphtaléine, vraisemblablement parce que c'est celui que les étudiants ont utilisé au cours de leurs enseignements. Il est parfois associé ou remplacé par le bleu de thymol (2^{ème} acidité). Lorsque ce dernier est préféré c'est de façon fort pertinente : « *parce que le centre de sa zone de virage est 8,8, donc c'est lui le plus approprié.* » (Par exemple E3 après enseignement)

On observe une certaine évolution conceptuelle pour les étudiants E3 et E6 et une régression pour E2. Les autres étudiants donnent des réponses convenables avant et après enseignement universitaire.

4.1.2- Objets de savoir relatifs au pH

• **Question 6 :** « *On dispose de 10 ml d'une solution d'acide éthanoïque ($pK_A=4,8$) de concentration $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Comment pouvez-vous connaître (sans effectuer de mesure) le pH de cette solution ?* »

Cette question est identique à celle figurant dans le questionnaire (cf. § 2.1). Son objectif est d'identifier une éventuelle évolution conceptuelle concernant la maîtrise du modèle "solution aqueuse d'acide faible".

Les différents types de réponses ont été regroupés dans le tableau 42.

Avant enseignement, seul l'étudiant E10 donne la formule permettant de connaître le pH d'une solution aqueuse d'acide faible à partir des informations fournies (qui était pour nous la réponse attendue). Les autres étudiants, soit n'ont pas d'idée (E3 et E7), soit proposent une formule faisant référence au seul pK_A de l'acide.

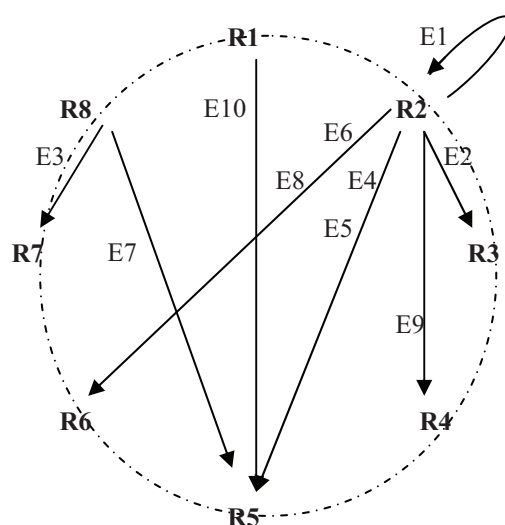
Tableau 42: prévision du pH d'une solution aqueuse d'acide faible

Type de réponses		Avant	Après
Application d'une formule	R1 : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_A - \log C)$	E10	
	R2 : autres	10^{-pK_A}	E1, E4, E9
		pK_A	E2, E5, E6, E8
Référence à la méthodologie	R3 : simple discours		E2
	R4 : mise en œuvre non aboutie		E9
	R5 : mise en œuvre aboutie		E4, E5, E7, E10
Référence à la force de l'acide	R6 : acide fort et formule incorrecte		E6, E8
	R7 : acide faible mais formule oubliée		E3
R8 : Pas d'idée		E3, E7	

Après enseignement, conformément à l'enseignement reçu, c'est à la suite des techniques à mettre en œuvre pour calculer un pH qu'il est fait référence. E2 se contente de les énoncer dans leur intégralité : « $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ est un acide faible, donc on écrit les équations de réactions, le principe d'électroneutralité, le principe de conservation de la matière, la loi d'action de masse puis les approximations. Ainsi on aura l'expression du pH. Je vérifie les approximations, sinon je résous une équation du second degré pour déterminer la valeur du pH ». D'autres les mettent en œuvre. E9 se trompe lors du passage de l'expression correcte $\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2 (\log K_A + \log C_0)$ à l'expression donnant le pH ($\text{pH} = 1/2(\text{pK}_A + \log C_0)$). Les étudiants E4, E5 et E10 arrivent par contre à l'expression de la bonne formule. E7 la retrouve après l'avoir simplement énoncée mais termine par une phrase faisant apparaître une certaine confusion : « Autrement dit c'est comme si on a fait le dosage par la base ».

L'étudiant E1 persiste dans son erreur ; E3 indique simplement que c'est le pH d'un acide faible mais qu'il a oublié la formule ; pour E6 et E8, CH_3COOH est un acide fort et la formule donnée pour le pH est incorrecte : $\frac{1}{2} \text{pK}_A + C$ pour E6 et 10^{-pK_A} pour E8.

Figure 14 : Evolution conceptuelle concernant le calcul du pH d'un acide faible



On constate une évolution conceptuelle très positive pour les étudiants E4, E5, E7 et E10 qui arrivent à retrouver la formule correcte donnant le pH d'un acide faible, positive pour E9 qui passe de la proposition d'une formule incorrecte à l'application de la méthodologie de calcul de pH presque achevée. E2 se contente de dire comment il faudrait procéder mais ne le fait pas et on observe une stagnation dans l'erreur pour E1, E3, E6, E8 bien que ces 3 derniers changent de discours.

• **Question 7 : « On mélange 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol.L⁻¹ avec la solution précédente. D'après vous quel est le pH de la solution obtenue ? »**

L'objectif de cette question est d'évaluer si les étudiants évoluent dans leur perception de la situation proposée : mélange d'une quantité de matière d'acide avec une quantité de matière de base tel que $n_B = n_A/2$, ce qui correspond, soit à la demi-équivalence lors d'un dosage, soit à la préparation d'une solution tampon et donc $pH = pK_A$. Les différentes catégories de réponses sont regroupées dans le tableau 43 et les évolutions conceptuelles visualisées par la figure 15.

Tableau 43 : valeur du pH lors du mélange d'un acide faible et d'une base forte dans le cas où $n_B = n_A/2$

		Avant	Après
R1 : Pas d'idée ou évoque la nécessité de calculs		E1, E6	E3, E6
R2 : Fait référence à un dosage, à une réaction		E7, E9	E1, (E7), E9
R3 : Evoque pK_A (dans un raisonnement non abouti)		E5, E8	
R4 : Tentative d'application d'une formule		E3	E4, E8
R5 : Tentative d'application de la technique de calcul du pH			E5, E7
R6 : pH	reste le même (acide)	E4, (E5)	E10
	devient basique	E2, (E7)	E2
	= somme des pH des deux solutions	E10	

Entre () sont signalées les explications secondaires accompagnant la justification principale

Aucun étudiant, avant ou après enseignement, n'a utilisé les données fournies pour calculer les quantités respectives d'acide et de base mises en présence ($n_i = C_i.V_i$) et aucun n'a donné la réponse attendue. Cela semble confirmer que lorsqu'il n'est pas fait explicitement référence à une situation de dosage, cette relation, connue depuis la classe de deuxième année du lycée, n'est pas mobilisée. Certains étudiants (E1 et E9 avant ; E1, E7 et E10 après) ont bien repéré le rapport avec un dosage (par exemple E1 après : *C'est comme si on a un dosage, non on n'a pas dosé, on a ajouté la solution*) mais n'ayant pas effectué de calcul sur les quantités de matière d'acide et de base mises en présence ils sont dans l'impossibilité d'en conclure que l'état du système chimique est identique à la ½ équivalence. Après enseignement, E9 semble se rendre compte qu'il faudrait prendre en compte une réaction chimique, mais ne se souvient

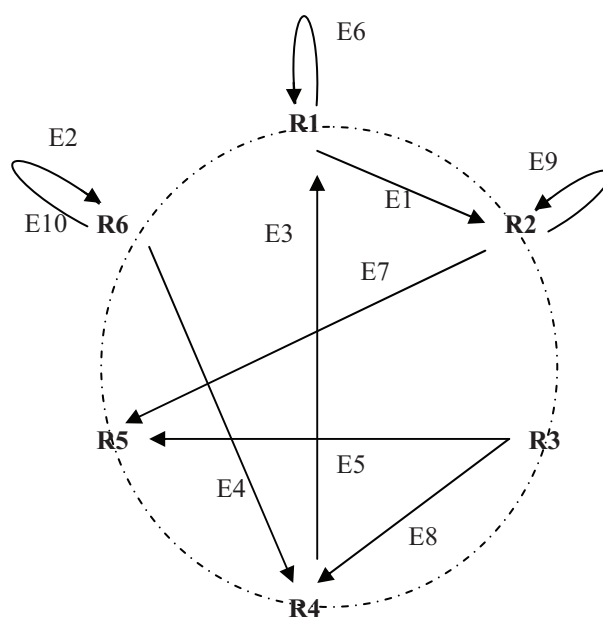
pas comment procéder : « *On a fait un exemple de ce type en TD. (Elle met un temps de réflexion. Elle n'est pas sûre d'elle-même). On détermine le réactif en défaut* ». Rappelons qu'effectivement une tâche de ce type a été proposée dans divers exercices en TD (tâche TC6, tableau 6 ch. 4) mais également en TP pour la préparation d'une solution tampon (tâche M4, tableau 9, ch. 4).

La référence au pK_A de l'acide éthanoïque apparaît uniquement pour justifier le point de vue selon lequel le pH ne varie pas (E5 avant : *Il reste le même. Pourquoi ? Elle met un temps de réflexion...parce que $pH=pK_A$ de l'acide éthanoïque*) ou pour s'interroger sur la formule à utiliser (E8 avant : *En principe, elle a une formule, déjà le pH de la 1^{ère} solution c'est pK_A et puisqu'on a les concentrations et le volume, il y a une formule bien déterminée pour savoir le pH de cette solution.*).

C'est par l'application ou la recherche d'une formule générale donnant le pH en appliquant la méthodologie vue en TD que certains étudiants (E3 avant ; E4, E8, E5 et E7 après) cherchent la réponse à la question. Aucun ne propose ou n'arrive à retrouver la seule formule qui, même si elle n'est pas utile, permettrait de répondre : $pH = pK_A + \log [A^-]/[AH]$. La suite des opérations mises en œuvre par E5 et E7 est la même que celle qu'ils avaient adopté pour répondre à la question précédente et qui conduit à la formule du pH d'un acide faible.

D'autres raisonnements reposent uniquement sur le pH. Pour E4 (avant) le pH reste le même car on a « *les mêmes concentrations* », pour E2, aussi bien avant qu'après enseignement le pH devient > 7 : (après) « *Son pH > 7 il va prendre le caractère basique parce que NaOH est une base forte* » et pour E10, avant enseignement, « *je pense que le pH de cette solution est la somme des deux pH des deux solutions* » et après enseignement « *Nombre de moles d'acide $>$ nombre de moles de la base signifie que le pH de ce mélange n'est autre que le pH de l'acide* ». De tels raisonnements ne prenant aucunement en compte une réaction chimique traduisent une conception de type mélange.

Figure 15 : Evolution conceptuelle concernant la détermination du pH lors du mélange d'un acide faible et d'une base forte



Les changements de catégories observés pour certains étudiants ne traduisent pas nécessairement une évolution conceptuelle importante.

On observe en réalité une stagnation conceptuelle pour sept étudiants :

- E6 n'a toujours pas d'idée ; il en est de même pour E3 qui passe de la simple proposition d'une formule inappropriée à l'idée qu'il faut faire des calculs ;
- E2 et E10 restent dans une conception de type mélange ne faisant pas intervenir de réaction chimique ;
- E4 passe de l'idée que le pH est constant à la proposition d'une formule, celle de l'acide faible ;
- E8 essaie toujours de se remémorer une formule permettant de déterminer le pH ;
- E9 se contente de passer de l'idée de dosage à l'idée de transformation chimique mettant en jeu un réactif en défaut sans la concrétiser.

Pour les étudiants E5 et E7, bien que la procédure utilisée après enseignement soit inappropriée puisque identique à celle mise en œuvre pour répondre à la question précédente, on peut parler de légère évolution.

• **Question 8 :** « *Le pH de la solution S_1 d'acide éthanóique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ avant le début du dosage est égal à 2,90. A l'aide d'une pipette et d'une fiole jaugée appropriée, diluer 10 fois cette solution S_1 et mesurer le pH de la solution S_1' ainsi obtenue. Pouvez-vous prévoir quel serait le pH d'une solution S_1'' obtenue en diluant 10 fois la solution S_1' ? »*

Les étudiants disposaient de la solution diluée S'_1 ainsi que du matériel pour en mesurer le pH.

Pour répondre, les étudiants pouvaient, soit adopter la voie expérimentale figurant dans l'énoncé de la question et en déduire que la différence entre pH_1 et pH'_1 (mesuré) est la même qu'entre pH'_1 et pH''_1 puisque le facteur de dilution est le même pour passer de S'_1 à S''_1 que pour passer de S_1 à S'_1 , soit utiliser la formule donnant le pH d'un acide faible en tenant compte des facteurs de dilution successifs (03sup : diluer une solution de concentration C , n fois veut dire qu'on obtient une nouvelle solution de concentration $C' = C/n$). Rappelons que cette deuxième façon de procéder a été utilisée en TD.

Dans le tableau 44 sont reportés les différents types de réponses des étudiants :

Avant enseignement, quatre étudiants (E3, E9, E1 et E2) semblent avoir compris qu'il fallait mettre en relation le registre empirique (mesure du pH et dilution) avec le monde des théories et modèles (valeurs du pH en fonction de la dilution). Cependant seuls E3 et E9 résolvent correctement la tâche en donnant une valeur acceptable pour pH''_1 . E1 et E2 annoncent une différence mesurée entre pH_1 et pH'_1 erronée (1,4) et donc aboutissent à une valeur incorrecte

Tableau 44 : Déduction du pH d'une solution obtenue par dilution

	Avant	Après
R1 : Pas d'idée ou évoque la nécessité d'utiliser une formule	E4, E8, E10	
R2 : Comme c diminue beaucoup le pH devient neutre		E4
R3 : Tentative d'application d'une formule incorrecte	E5	E9
R4 : Application d'une règle apprise prenant en compte les dilutions	E6	E6
R5 : Déduction par analogie après mesure de pH'_1 : La différence entre pH''_1 et pH'_1 est la même que celle mesurée entre pH'_1 et pH_1	Valeur correcte	E3, E9
	R'5 : simple discours	E8
	R''5 : valeur incorrecte	E1, E2
R6 : Valeur déduite de l'application de la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$	E7	E7

de pH''_1 . De plus le raisonnement conduisant à cette valeur utilisé par E2 fait apparaître une incompréhension de la signification des dilutions successives : « De pH_1 à pH''_1 on a fait 20 fois la dilution donc la différence entre pH_1 et pH'_1 est 1,4. De pH_1 à pH'_1 , le pH a augmenté de 1,4 et de pH'_1 à pH''_1 le pH a augmenté de 2,8 parce que la dilution est 2 fois. Donc $pH''_1 = 3,5 + 2,8 = 6,3$. »

Les étudiants E5 et E7 ont cherché à résoudre la tâche en remplaçant dans la formule donnant le pH d'un acide faible C par $C/10$ pour interpréter la différence entre pH_1 et pH'_1 . Cependant, la formule utilisée par E5 est incorrecte et le raisonnement de E7 n'est pas complètement maîtrisé : « On remplace c par c' donc pH d'une nouvelle solution : $pH' = \frac{1}{2}(pK_A - \log$

$C/10)=\frac{1}{2}(pK_A-\log C+\log 10)$. pH''_1 augmente mais pas de la même manière que l'augmentation de pH'_1 par rapport à pH_1 parce que le pH dépend de la concentration. »

L'étudiant E6 propose une réponse découlant de la mémorisation d'une règle apprise mais mal assimilée : « Acide faible dilué 10 fois, son pH augmente de 0,5...je ne sais pas ou diminue. Dilué 10 fois, son pH augmente de 0,5, donc le pH de la solution S''_1 va augmenter soit de 1 soit de 0,5. Alors il va devenir 4,2 ou 3,7. »

Après enseignement les étudiants E1 et E2 ont rectifié leurs erreurs, E5 a changé de raisonnement, E6 applique correctement la règle apprise en terminale (« Au bac, on nous a dit que lorsque l'acide est faible, sa dilution 10 fois fait augmenter le pH de 0,5. Si l'acide est fort, sa dilution 10 fois fait augmenter le pH d'1 unité. ») et E8 semble avoir compris comment procéder pour résoudre la tâche mais ne conduit pas son raisonnement jusqu'au bout : « C'est comme si on a fait une dilution de S_1 100 fois pour obtenir S''_1 . Dilution 10 fois c'est à dire on prend 10 ml de S_1 dans une fiole de 100 ml puis on ajoute de l'eau. On cherche la différence entre pH'_1 et pH_1 , $pH_1-pH'_1=x$, donc on trouvera la même différence entre pH'_1 et pH''_1 et comme ça on tire la valeur de pH''_1 ». L'étudiant E7 a progressé dans son raisonnement, sans toutefois aboutir à la valeur de pH''_1 : « La solution S'_1 a pour concentration $c'_1=c_1/10$, de même la solution S''_1 a pour concentration $c''_1=c'_1/10=c_1/100$. D'où $pH''_1=1/2(pK_A-\log C''_1)=1/2(pK_A-\log C_1/100)$ ». Quant à l'étudiant E9, il a changé de mode de raisonnement en essayant de se remémorer ce qu'il a retenu de l'enseignement reçu. Cela le conduit à des conclusions erronées et contradictoires : « On a $pH_1=1/2(pK_A + \log C)$, la concentration de S'_1 est $C'_1=C_1/10$ donc $pH'_1=1/2(pK_A + \log C'_1)=1/2(pK_A + \log C_1/10)$. La concentration a diminué donc le pH diminue. Le pH va varier, je ne suis pas sûre s'il va augmenter ou diminuer. Une fois qu'on dilue S'_1 , le pH va varier. Je pense que la dilution n'influe pas sur le pH. Il y a une remarque qui a été donnée en TP (solutions tampon) : Le pH ne s'influence pas par la dilution ou bien autre chose...je ne me rappelle pas très bien. ». Enfin, l'étudiant E4, bien qu'ayant déterminé correctement la valeur du pH de la solution S'_1 , pense que le pH d'une solution d'acide faible de faible concentration est égal à 7 : « alors la solution S'_1 a un $pH'_1=3,5$. Il répète l'énoncé pour justifier sa réponse. Une fois qu'on a dilué 10 fois S'_1 , on est en milieu neutre. Pourquoi d'après vous on est en présence d'un milieu neutre ? Puisqu'on a fait deux fois la dilution de S_1 donc sa concentration devient faible alors la solution devient pratiquement de l'eau et $pH''_1=7$. »

On peut conclure que les étudiants E1, E2, E3, E5, E6 et E10 arrivent à donner une valeur correcte du pH après enseignement, que l'étudiant E7, bien que ne proposant pas de valeur

numérique, progresse dans la maîtrise de son raisonnement reposant sur la formule donnant le pH d'un acide faible et que l'étudiant E8 progresse dans la compréhension de la tâche à réaliser. Par contre l'étudiant E9 régresse en essayant de s'appuyer sur des connaissances enseignées non correctement assimilées et qu'apparaît chez l'étudiant E4 une conception alternative selon laquelle une solution « très » diluée d'acide doit avoir un pH neutre, il n'évolue pas conceptuellement.

4.2. Discussion :

Ont été reportées dans le tableau 45 les différentes évolutions conceptuelles qui ont pu être recensées pour les différents étudiants dans différents domaines.

	Entités en solution	équation	points particuliers	choix indicateur	pH solution acide faible	pH mélange acide/base	pH dilution
E1	↘	=	±	= A	=	=	↗
E2	=	↘	↘	↘	±	=	±
E3	=	=	±	↗	=	=	=
E4	±	↘	↗	= A	↗	=	↘
E5	↗	=	±	= A	↗	±	↗
E6	=	=	↗	±	=	=	=
E7	±	↗	±	= A	↗	±	↗
E8	=	↗	±	±	=	±	±
E9	↗	= A	= A	= A	±	±	↘
E10	↗	↗	+/-	= A	↗	=	↗

↗ : évolution ; ↘ : régression ; ± : évolution partielle ; (=) : aucune évolution mais réponse acceptable : A

Tableau 45 : Les évolutions conceptuelles des différents étudiants

A partir des résultats précédents, nous pouvons conclure que :

- Seuls les étudiants E5, E7 et E10 ont évolué de façon perceptible suite à l'enseignement reçu en première année d'université.
- L'étudiant E9 dont les connaissances étaient déjà acceptables a légèrement progressé, sauf pour la prévision du pH lors de dilutions successives où il essaie d'utiliser un savoir enseigné qu'il ne maîtrise pas complètement.
- L'étudiant E8, bien qu'évoluant légèrement, conserve certaines lacunes importantes quant à l'identification des entités chimiques présentes en solution et la détermination du pH d'une solution d'acide faible.
- Les évolutions constatées pour E4 sont contrastées. Il régresse dans l'écriture de l'équation de la réaction support du dosage et se construit une conception erronée du pH d'une solution diluée d'acide faible.
- Pour les étudiants E1, E3 et E6 l'enseignement reçu en première année d'université semble sans effet, ils persistent généralement dans leurs erreurs. E6 précise pour expliquer ses

hésitations ou ses erreurs : « *A titre de remarque, j'ai voulu vous dire que je prépare l'examen la veille. A l'examen, on nous donne des examens type TD. Peut être que je prépare bêtement, j'apprends les exercices et les méthodes. On a beaucoup de matières, on n'a pas le temps de comprendre* ».

- Enfin, pour E2, c'est plutôt une régression qui est observée. Elle en est parfaitement consciente puisqu'à la fin de l'entretien elle précise : « *Je me suis rendue compte que tout ce que j'ai dans ma tête provient du Bac, je n'ai rien oublié du Bac alors que du 1er semestre, je n'ai rien retenu.* » C'est le changement de rapport entre enseignants et étudiants qu'elle met en cause : « *Le prof du lycée a des connaissances limitées et il arrive bien à nous faire comprendre. Le prof du lycée est plus proche de nous. A la fac, j'ai honte de poser des questions.* »

Cette étude relative à une même population d'étudiants confirme ce qui avait été observé à partir des réponses aux questionnaires : la transition lycée-université ne remplit pas les conditions favorables à un approfondissement conceptuel des savoirs vus en terminale, elle permet tout au plus leur réappropriation par certains.

5. CONCLUSION

Plusieurs conceptions alternatives viennent d'être identifiées. Certaines, déjà signalées par d'autres auteurs, apparaissent chez un nombre limité d'élèves ou d'étudiants, d'autres par contre ont été identifiées chez un nombre non négligeable d'apprenants et pour chacune d'elle a été proposée une origine possible :

- La conception de l'équilibre en termes d'égalité de quantités de matière ou concentrations, pH et pK_A pourrait trouver son origine dans le langage de la vie quotidienne ou de la physique.
- Celle selon laquelle c'est lors du saut de pH que se produit la réaction chimique a été attribuée à la mise en œuvre d'un raisonnement causal.
- La conception de type mélange avant l'équivalence, sans prise en considération d'une réaction chimique, reposerait sur un raisonnement sous-jacent de type "géométrique" (car uniquement lié à l'allure de la courbe) : lorsque le pH est constant, rien ne se passe.
- La conception selon laquelle le point équivalent = l'équivalence = le volume équivalent découlerait de l'enseignement reçu qui se focalise essentiellement sur l'utilisation du volume équivalent lors des dosages.

L'enseignement peut également expliquer (cf. Chapitre 4) une apparition plus fréquente de termes du modèle d'Arrhenius dans les justifications données à diverses réponses par certains étudiants que par les élèves de terminale.

Mais ce sont surtout des difficultés et des raisonnements alternatifs découlant d'une compréhension incomplète des objets de savoir enseignés qui ont été mis en évidence.

Dans le cas des dosages, on observe que les étudiants, plus que les élèves de terminale, ont des difficultés à décrire un évènement du registre empirique (réaction de dosage) en utilisant correctement les règles et les lois du langage de la chimie. Pour certains, l'écriture de l'équation de réaction sous entend qu'il y a toujours l'existence d'une réaction stœchiométrique, ce qui indique une confusion entre le registre empirique et le registre des modèles. N'ayant pas une conception claire de ce que représente l'équation d'une réaction chimique et ne maîtrisant pas le concept d'équilibre chimique, ils ont des difficultés à prendre en considération les entités chimiques présentes dans le système étudié et l'évolution de leur concentration lors d'un titrage. Cela les conduit à être dans l'incapacité de mettre en relation le référent empirique avec le monde des théories et modèles pour interpréter l'allure d'une courbe de titrage pH-métrique. Pour répondre à nos questions ils utilisent alors des "extraits" du monde des théories et modèles qu'ils ont mémorisés sans véritable compréhension mais qui ont montré une certaine efficacité lors des enseignements reçus :

- le point équivalent est atteint lorsque $C_A V_A = C_B V_{B,E}$;

- $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la demi-équivalence ;

- le saut de pH caractérise le moment où la réaction de titrage est terminée.

Il semble que la représentation de la courbe de dosage pH-métrique (que l'on peut qualifier de modèle géométrique acide faible) induise certains automatismes au détriment d'un raisonnement mettant en jeu la relation syntaxique du modèle. De plus, comme le fait remarquer Naija (2004), l'équivalence (nous ajouterons la $\frac{1}{2}$ équivalence) occupe une place importante dans les problèmes relatifs aux acides et aux bases qu'ils ont rencontrés. Par exemple, les courbes de suivi pH-métriques d'un titrage sont généralement utilisées comme outils pour déterminer le volume équivalent, déterminer le pK_A du couple acide-base à la demi-équivalence ou pour justifier le choix d'un indicateur coloré pour déterminer le volume équivalent lors d'un titrage colorimétrique. Il n'est donc pas étonnant que l'équivalence, généralement limitée à son volume, et la demi équivalence occupent une place importante dans le raisonnement de nombreux apprenants. Pour eux, c'est à l'équivalence, ou à la $\frac{1}{2}$ équivalence, que se produit la réaction/l'équilibre de dosage ; lors de la dilution des solutions

d'acide et de base dans les mêmes proportions, c'est le point équivalent ou/et le point de demi-équivalence qui est commun aux deux courbes ; c'est à l'équivalence que $C_A V_A = C_B V_{B,E}$, formule souvent utilisée comme base de raisonnement dans diverses justifications ; c'est à la $\frac{1}{2}$ équivalence que $\text{pH} = \text{p}K_A$.

Il est clair que la mise en relation de tous les points de la courbe de titrage d'un acide faible avec des états d'équilibres obtenus par déplacements successifs n'est pas réalisée par les apprenants des deux groupes interrogés. Cela peut paraître paradoxal étant donné que le concept d'équilibre chimique est introduit à l'aide des réactions acide-base et que l'établissement des formules reliant le pH à la constante d'acidité et à la concentration, ainsi que l'interprétation de l'évolution du pH en fonction du volume de base forte ajouté à une solution d'acide sont des compétences exigibles en fin de terminale.

Dans le cas du pH on constate que la difficulté à décrire l'état d'un système chimique par la nature des entités chimiques présentes en solution ne permet pas à de nombreux élèves et étudiants d'utiliser un raisonnement logique pour mettre en relation des éléments du registre empirique (valeur du pH, concentration, nature des espèces chimiques, ...) avec des éléments du registre de la théorie-modèles (K_A , $\text{p}K_A$, formules du pH, ...). En ce qui concerne la mobilisation des modèles numériques, ils ont tendance à réaliser une association directe entre la relation de définition du pH ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$) et la relation syntaxique du modèle acide fort ($\text{pH} = -\log C$), sans se préoccuper de l'état du système (solution d'acide fort de faible concentration initiale) ; ils ont des difficultés à mobiliser la relation syntaxique du modèle acide faible ($\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A - \log C)$) pour prévoir le pH d'une solution d'acide faible ou pour interpréter une variation de pH suite à une dilution. Ils sont de plus peu nombreux à être capables de traduire un événement du registre empirique (mélange d'un acide faible et d'une base forte) en termes d'évènement du registre des modèles (réaction chimique) et d'utiliser un raisonnement prenant en compte le réactif limitant. Il en résulte que lorsqu'il n'est pas explicitement fait référence à un dosage, le raisonnement sur les quantités de matière mises en présence (ou sur l'utilisation de la relation $C_B V_B = \frac{1}{2} C_A V_A$) est difficilement mobilisable ainsi que la relation bien connue, $\text{pH} = \text{p}K_A$ à la demi-équivalence. C'est ce que l'on observe également dans le cas des solutions tampon.

La plus grande difficulté rencontrée par les étudiants par rapport aux élèves de terminale pour répondre, pratiquement « sans faire de calculs », peut s'interpréter en considérant qu'en première année d'université les tâches à résoudre en TD sont focalisées sur la méthodologie générale à utiliser pour calculer un pH. Les étudiants n'ont alors pas tendance à mémoriser les

formules classiques en vue de leur application et hésitent à entreprendre de longs calculs qu'ils ne sont pas sûrs de savoir mener à terme.

Nous avons signalés à plusieurs reprises que la transition lycée-université ne remplit pas les conditions favorables à un approfondissement conceptuel des savoirs vus en terminale. Quelles propositions peut-on faire pour changer les choses ? Puisque les apprenants ont des difficultés à mettre en relation le registre empirique avec le monde des théories et modèles il faut mettre en place un apprentissage favorisant la circulation entre ces mondes. Dans l'enseignement tunisien, nous avons observé que ces différents mondes se succèdent généralement sans différenciation explicite et sans interactions ou liens. Par exemple, la courbe de titrage pH-métrique est rarement discutée en terme d'équilibre entre les entités chimiques présentes dans le " bécher", elle est présentée en fin d'enseignement comme aboutissement de ce qui vient d'être enseigné afin de pouvoir l'utiliser comme outil pour les titrages. Pourquoi, après l'introduction des concepts d'équilibre et de pH (monde de la théorie), ne pas utiliser une telle courbe obtenue expérimentalement comme objet de référence du champ empirique pour amener les apprenants à établir les expressions du pH du registre du modèle afin de retrouver par le calcul la courbe, cette fois en tant que "figuration numérique" du registre du modèle ? Cela les conduirait, en circulant entre le référent empirique, le monde des théories et le registre du modèle à se construire les éléments de la syntaxe du modèle qui leur font défaut.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons cherché dans ce travail à réaliser une étude détaillée de la transposition didactique relative au champ conceptuel des acides et des bases, du lycée à la première année d'université. Une revue de littérature nous a conduit à formuler nos questions et hypothèses de recherche. Dans cette conclusion nous allons reprendre, en essayant de les présenter de façon synthétique, les réponses aux questions qui ont été données dans les conclusions des différents chapitres et nous examinerons la validité de nos hypothèses.

Questions relatives au savoir à enseigner : *Quel est le savoir à enseigner aux divers niveaux d'apprentissages des concepts d'acide et de base et comment est-il traduit dans les ouvrages et dans les activités proposées aux élèves et aux étudiants ? Est-il en adéquation avec le savoir de référence (spécialisé ou historique) ? Quelles connaissances disciplinaires et didactiques ont réellement les enseignants (nous nous sommes limités à l'université) du savoir à enseigner ?*

Au cours des différents niveaux d'enseignement on passe du modèle d'Arrhenius en deuxième année au modèle de Brønsted en quatrième année (introduit actuellement en troisième année) puis en première année d'université où est également présenté le modèle de Lewis. Mais les raisons de ces changements de modèles ne sont pas toujours explicitées de façon claire et une attention insuffisante semble apportée à ce qui les différencie. Il en résulte un manque de rigueur dans l'utilisation du vocabulaire et/ou du formalisme conduisant parfois à la présentation de modèles hybrides susceptibles d'induire chez les élèves ou les étudiants des conceptions alternatives ou de conduire à des difficultés de compréhension.

Depuis la deuxième année de l'enseignement secondaire, on parle du produit ionique de l'eau, de la force respective des acides et des bases, du pH d'une solution, de la réaction entre un acide et une base forte, du dosage d'une solution d'acide (de base) par une solution de base (d'acide) fort(e) en vue de déterminer la concentration initiale C_A (C_B) de cette solution et de la notion d'équivalence qui lui est associée. En quatrième année et à l'université, de nouveaux objets de savoir relatifs au modèle de Brønsted sont enseignés : les constantes d'équilibre des réactions entre l'acide et l'eau (K_A) ou entre un monoacide et une monobase, le comportement acide des indicateurs colorés caractérisés par une constante $K_{A,ind}$ et une zone de virage, l'expression donnant le pH d'une solution en fonction de la concentration en matière apportée (C_A ou C_B) et, dans le cas d'un acide ou d'une base faible, en fonction de la constante K_A du couple, le suivi pH-métrique d'un dosage en traçant la courbe $pH = f(V_{titrant})$, la valeur particulière du pH à la $\frac{1}{2}$ équivalence lors du dosage d'un acide (une base) faible par une base (acide) fort(e) et le caractère tampon de la solution au voisinage de la $\frac{1}{2}$ équivalence. En première année d'université apparaissent de nouveaux contenus d'enseignement : l'influence

de la dilution sur le taux d'avancement de la réaction entre l'acide et l'eau, la prise en compte des approximations lors des calculs de pH, l'étude des solutions tampon (pouvoir tampon en particulier) et les dosages des polyacides et des polybases.

L'analyse des entretiens avec des enseignants universitaires intervenant en première année en TD et en TP montre que ces enseignants sont loin de posséder toutes les connaissances disciplinaires et didactiques du savoir à enseigner qui leur seraient nécessaires.

Questions relatives au savoir enseigné : *Quel est le savoir réellement enseigné en terminale et en première année d'université ? Quelles sont les tâches proposées aux élèves et aux étudiants et les techniques enseignées pour les résoudre ? Retrouve-t-on des tâches et des techniques identiques d'une année sur l'autre ? Existe-t-il des continuités ou des ruptures dans l'évolution du savoir enseigné susceptible d'éclairer les difficultés rencontrées par les étudiants ?*

En terminale, on a constaté que le contenu du savoir enseigné est très proche des instructions officielles et du contenu de l'ouvrage d'enseignement.

En première année d'université, la succession des lieux où sont introduits les objets de savoir (cours, TD et TP) et la multiplication des enseignants entraînent que les étudiants reçoivent des enseignements différents. En cours, les objets de savoir relatifs au modèle de Brønsted sont l'objet d'une présentation plus scientifique qu'en terminale en faisant appel aux concepts de la thermodynamique. Mais on constate que le discours théorique justifiant les techniques à utiliser pour la résolution des tâches qui seront proposées aux étudiants n'est pas abordé de façon identique par les enseignants et que certains domaines (par exemple le dosage des polyacides et des polybases) sont négligés. En TD, une importance prépondérante est accordée aux tâches relatives aux calculs de pH, mais ici aussi la présentation des techniques à mettre en œuvre pour les résoudre diffère d'un enseignant à l'autre. Enfin l'étude des dosages des polyacides et des polybases et l'interprétation des courbes de suivi pH-métriques de tels dosages relèvent exclusivement des TP. Dans ces deux lieux d'enseignement (salles de TD et de TP) on se préoccupe donc d'objets de savoir spécifiques qui ne se recoupent pratiquement pas.

Nous avons mis en évidence qu'un certain nombre de tâches et de techniques identiques se répètent au cours des différents niveaux d'enseignement. Ce sont principalement les tâches et les techniques concernant la détermination des quantités de matière ou des concentrations d'entités chimiques en solution. Tâches qui en terminale et en première année d'université occupent une place importante dans les activités relatives aux calculs de pH et aux dosages.

Dans le savoir enseigné nous avons repéré quelques incorrections pouvant être à l'origine de certaines difficultés ou conceptions alternatives :

- Il apparaît une conception dans l'esprit de beaucoup d'enseignants, que ce soit en terminale ou à l'université, selon laquelle toute réaction entre un acide (fort ou faible) et une base forte résulte toujours de la réaction entre les ions OH^- versés et les ions H_3O^+ en solution. Comment peut-on alors interpréter l'allure de la courbe de suivi pH-métrique du dosage en utilisant cette représentation de la réaction support du dosage et comment peut-on expliquer que le pH à l'équivalence est > 7 ? ;

- Alors que dans l'enseignement secondaire le terme de « neutralisation » issu du modèle d'Arrhenius n'est jamais utilisé, il réapparaît dans l'enseignement universitaire aussi bien en TD qu'en TP avec des sens différents. Comment s'étonner alors que les étudiants puissent considérer que « *Toute réaction entre un acide et une base est une réaction de neutralisation* » ou que « *La réaction de neutralisation (sous entendu de dosage) ne se produit qu'à l'équivalence* » ? ;

- On trouve dans le discours de certains enseignants universitaires ou dans le fascicule de TP de nombreuses utilisations de termes ou expressions plus conformes au modèle d'Arrhenius que de Brønsted : neutralisation, salification, hydrolyse, coefficient de dissociation, etc. Ce qui ne favorise pas la distinction entre les deux modèles. De même certaines formulations accompagnant la description de la courbe de suivi pH-métrique d'un dosage, « *le pH augmente jusqu'à un 1^{er} saut d'où neutralisation de la 1^{ère} acidité* », ne peut que conforter une conception erronée dans l'esprit des étudiants : l'augmentation du pH dans la première partie de la courbe est uniquement due à l'ajout de la solution de soude sans qu'une succession de transformations chimiques se produisent (conception de type mélange), la transformation n'a lieu que durant le saut de pH ;

- Concernant le symbolisme, nous avons également relevé des écritures non en totale conformité avec le modèle de Brønsted. Par exemple, la représentation de la réaction entre un acide et une base par une équation de réaction complète (entre substances) du type « acide + base \rightarrow sel + eau », ne peut que conduire les étudiants à utiliser cette symbolisation pour représenter la réaction du dosage. De même la représentation de la réaction entre un polyacide (une polybase) et l'eau par une équation bilan, du style $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ou $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^-$ est susceptible d'amener les étudiants à des conceptions erronées ou à des difficultés de compréhension de la composition réelle des solutions aqueuses. Apparaissent également quelques insuffisances concernant l'enseignement de certains objets de savoir :

- les notations C_X pour la concentration initiale (ou en matière apportée) de l'entité X et $[X]$ pour la concentration réelle en solution de cette même entité ne sont pas clairement différenciées ;
- la validité de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la demi-équivalence n'est pas remise en question ;
- dans le cas des polyacides aucune référence théorique ne permet aux étudiants de comprendre pourquoi, dans un cas des acidités peuvent être dosées séparément alors que dans d'autres cas ce n'est pas possible ;
- aucune tâche relative au calcul de pH d'une entité chimique amphotère en solution n'est proposée bien que cette expression du pH soit utile pour les TP.

Questions relatives au savoir appris : *Comment évolue au cours de la scolarité la modélisation des concepts d'acide et de base réalisée par les élèves du lycée puis les étudiants de première année universitaire suite à l'enseignement reçu ? Sont-ils capables de circuler entre le registre empirique et le monde des théories et modèles ? Dans quelle mesure sont-ils capables de mettre en relation les différentes figurations symboliques du champ conceptuel des acides et des bases avec les règles, les lois et les théories du langage de la chimie ? Quelles conceptions alternatives se construisent-ils ? Comment évolue la conceptualisation dans le temps ?*

Concernant l'évolution du savoir appris suite aux enseignements reçus, on peut dire que :

- en accord avec ce qu'écrivent Mercier et Buty (2004) : « *Ce qui n'est plus enseigné et qui n'est plus utilisé est de moins en moins connu (les savoirs s'affaiblissent avec le temps)* » ;
- l'enseignement relatif aux concepts d'acide et de base de la deuxième année de l'enseignement secondaire à la première année de l'enseignement supérieur conduit progressivement au passage d'un « modèle phénoménologique » à un modèle « symbolique » puis à ce que Lin et Chiu (2007) appellent « *pithy formula model* » (modèle à formulation lapidaire), mais très peu aux modèles scientifiques ;
- lors de la transition lycée-université, l'évolution des étudiants vers l'appropriation du modèle scientifique de Brønsted, n'est que de faible importance ;
- l'enseignement du modèle d'Arrhenius conduit bien à la construction de modèles mixtes/hybrides par les élèves et les étudiants, construction qui ne peut être que renforcée par l'enseignement reçu qui ne présente pas toujours une différenciation claire entre les deux modèles.

Notre première hypothèse semble donc validée : « ***La succession dans l'enseignement des modèles d'Arrhenius et de Brønsted, sans tenir compte de façon explicite des spécificités qui les différencient, peut conduire à la construction de modèles mixtes/hybrides par les élèves et les étudiants.*** »

En ce qui concerne la circulation entre le registre empirique et le monde des théories et modèles, diverses constatations ont été faites. On retrouve les difficultés déjà signalées dans la littérature à utiliser le registre des modèles pour caractériser les entités chimiques en solution et à percevoir les entités chimiques qui réagissent et les équations mises en jeu lors des différentes étapes d'un dosage. Certains ont des difficultés à décrire un évènement du registre empirique (réaction de dosage) en utilisant correctement les règles et les lois du langage de la chimie. Pour d'autres, l'écriture de l'équation de réaction sous entend qu'il y a toujours l'existence d'une réaction stœchiométrique, ce qui indique une confusion entre le registre empirique avec le registre des modèles. La difficulté à mettre en relation ces deux mondes a également été relevée à diverses reprises :

- pour traduire un évènement du registre empirique (mélange d'un acide faible et d'une base forte) en termes d'évènement du registre des modèles (réaction chimique) et utiliser un raisonnement prenant en compte le réactif limitant ;
- pour interpréter l'allure d'une courbe de titrage pH-métrique ils utilisent des "extraits" du monde des théories et modèles qu'ils ont mémorisés sans véritable compréhension au lieu de considérer l'évolution de la concentration des espèces chimiques en solution ;
- dans le cas du pH c'est la difficulté à décrire l'état d'un système chimique par la nature des entités chimiques présentes en solution qui ne leur permet pas d'utiliser un raisonnement logique pour mettre en relation des éléments du registre empirique (valeur du pH, concentration, nature des espèces chimiques, ...) avec des éléments du registre de la théorie-modèles (K_A , pK_A , formules du pH, ...);
- etc.

Notre troisième hypothèse semble donc validée : « *C'est dans la difficulté à mettre en relation les trois registres de la chimie, macroscopique, microscopique et symbolique que réside les principales difficultés rencontrées par les élèves et les étudiants et leur tendance à se réfugier dans la mise en œuvre de raisonnements alternatifs.* »

Plusieurs conceptions alternatives ont été identifiées aux divers niveaux d'enseignement. Certaines, déjà signalées par d'autres auteurs, apparaissent chez un nombre limité d'élèves ou d'étudiants, d'autres par contre ont été mises en évidence chez un nombre non négligeable d'apprenants et pour chacune d'elle a été proposée une origine possible :

- La conception de l'équilibre en termes d'égalité de quantités de matière ou concentrations, pH et pK_A pourrait trouver son origine dans le langage de la vie quotidienne ou de la physique ;

- Celle selon laquelle c'est lors du saut de pH que se produit la réaction chimique a été attribuée à la mise en œuvre d'un raisonnement causal, pouvant être renforcé par l'enseignement reçu ;

- La conception de type mélange avant l'équivalence, sans prise en considération d'une réaction chimique, reposerait sur un raisonnement uniquement lié à l'allure de la courbe : lorsque le pH est constant, rien ne se passe. Il semble en effet que la représentation de la courbe de dosage pH-métrique (que l'on peut qualifier de modèle géométrique acide faible) induise certains automatismes au détriment d'un raisonnement mettant en jeu la relation syntaxique du modèle ;

- La conception selon laquelle le point équivalent = l'équivalence = le volume équivalent découlerait de l'enseignement reçu qui se focalise essentiellement sur l'utilisation du volume équivalent lors des dosages. D'où une utilisation de la figuration numérique $C_A V_A = C_B V_{B,E}$, comme base de raisonnement dans diverses justifications ;

Enfin, l'enseignement reçu peut également expliquer une apparition plus fréquente de termes du modèle d'Arrhenius dans les justifications données à diverses réponses par certains étudiants que par les élèves de terminale.

A ce stade nous pouvons conclure que notre deuxième hypothèse de recherche est validée :
« Un certain nombre de conceptions alternatives et de difficultés résultent d'un manque de rigueur dans la présentation des contenus du savoir enseigné et dans la non mise en relation claire et explicite par les enseignants des trois registres de la chimie. »

Si l'on considère l'évolution conceptuelle lors de la transition lycée-université, nous avons mis en évidence que cette transition ne remplit pas les conditions favorables à un approfondissement conceptuel des savoirs vus en terminale, elle permet tout au plus leur réappropriation par certains. Certes les élèves de terminale interrogés étaient de bons élèves mais on peut incriminer pour interpréter cette non évolution positive de l'intégration des objets de savoir relatifs au modèle de Brønsted la nature des tâches à résoudre proposées aux étudiants.

Propositions pour l'enseignement

Quelles conséquences peut-on tirer de ce travail pour l'enseignement ?

• *Pour éviter que le modèle d'Arrhenius ne conduise à la construction de modèles hybrides.*

Dans l'hypothèse où la structuration dans le temps de l'enseignement des acides et des bases respecte l'organisation actuelle, qui est adoptée par divers pays, (Arrhenius puis Brønsted), il conviendrait que les auteurs de manuels et les enseignants fassent preuve d'une plus grande

rigueur dans le langage et la symbolisation et, ce qui n'est pas le cas actuellement, passent du temps à discuter des limites du modèle d'Arrhenius, justifient la nécessité du changement de modèle et se préoccupent des conceptions qu'ont élèves et étudiants des modèles qui vont leur être enseignés. Mais on peut s'interroger sur la pertinence de maintenir cet enseignement des deux modèles. En quoi l'apprentissage du modèle d'Arrhenius se justifie-t-il en deuxième année de l'enseignement secondaire ? Compte tenu des difficultés rencontrées par les élèves avec la modélisation des solutions ioniques il ne paraît pas plus facile à maîtriser que celui de Brønsted ; il ne constitue pas une modélisation préalable nécessaire à l'introduction de ce dernier. Ne peut-on se demander s'il ne serait pas souhaitable, comme cela est le cas dans d'autres pays, de n'introduire qu'un seul modèle, celui de Brønsted.

• *Pour favoriser l'intégration conceptuelle du modèle de Brønsted.*

- Tout d'abord, les enseignants devraient tenir compte des conceptions initiales ou des difficultés susceptibles d'être rencontrées par les élèves ou les étudiants pour organiser leurs enseignements ;

- Il conviendrait ensuite qu'ils montrent plus de rigueur dans l'utilisation du vocabulaire ou du formalisme de façon à ne pas renforcer par l'enseignement certaines conceptions alternatives ;

- Dans le cas des calculs de pH, nous pensons que la mise en œuvre de la procédure complète, longue et fastidieuse, de calcul de pH devrait se limiter à quelques exemples types afin de donner, dans le temps imparti, comme finalité aux calculs de pH l'interprétation de l'allure de courbes de suivi pH métriques de dosage et de discuter de certaines limites d'application de la relation $\text{pH} = \text{pK}_A$ à la $\frac{1}{2}$ équivalence ;

- Dans le but de favoriser la mise en relation du registre empirique et du domaine des théories et modèles dans le cas du dosage des polyacides ou des polybases en TP, il nous semblerait pertinent d'aborder l'étude des courbes de suivi pH-métrique de tels dosages en d'autres lieux (cours et TD), en favorisant leur mise en relation avec les diagrammes de variation des pourcentages des espèces en solution pour leur interprétation.

• *Pour favoriser la mise en relation du référent empirique et du monde des théories et modèles.*

Il conviendrait de mettre en place un apprentissage favorisant la circulation entre ces mondes. Dans l'enseignement tunisien, nous avons observé que ces différents mondes se succèdent généralement sans différenciation explicite et sans interactions ou liens. Par exemple, la courbe de titrage pH-métrique est rarement discutée en terme d'équilibre entre les entités chimiques présentes dans le " bécher", elle est présentée en fin d'enseignement comme aboutissement de ce qui vient d'être enseigné afin de pouvoir l'utiliser comme outil pour les

titrages. Pourquoi, après l'introduction des concepts d'équilibre et de pH (monde de la théorie), ne pas utiliser une telle courbe obtenue expérimentalement comme objet de référence du champ empirique pour amener les apprenants à établir les expressions du pH du registre du modèle afin de retrouver par le calcul la courbe, cette fois en tant que "figuration numérique" du registre du modèle ? Cela les conduirait, en circulant entre le référent empirique, le monde des théories et le registre du modèle à se construire les éléments de la syntaxe du modèle qui leur font défaut.

Perspectives

Dans un proche avenir, nous nous proposons de continuer ce travail en concevant et expérimentant des séquences d'enseignement de travaux pratiques ayant pour objectif de favoriser l'intégration des objets de savoir relatifs aux acides et aux bases lors de la transition lycée université.

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE HISTORIQUE

Certaines des références sont accessibles en ligne. Elles seront accompagnées des indicateurs : (Gallica) pour le site de la Bibliothèque Nationale de France : <http://gallica.bnf.fr> (mode image); (Giunta) pour le site du College Lemoyne, à Syracuse (USA) : <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/> (mode texte, en anglais) et (Nobel) pour le site de la Fondation Nobel : <http://nobel.se/>

Arrhenius, S. (1887), On the dissociation of substances dissolved in water, *Zeitschrift für physikalische chemie*, **1**, p. 631. (Giunta).

Arrhenius, S. (1902), *Discours Nobel* (<http://nobelprize.org/>).

Bernard, M. (1988), *Les définitions des acides et des bases dans l'enseignement, Documents didactiques de base*, Publication du Service Enseignements Supérieurs, Didactique de la Chimie, Université de Poitier.

Berthollet, C.L. (1785), Mémoire sur l'acide marin déphlogistiqué, *Mémoire de l'Académie Royale des sciences*, pp. 276-295 (Gallica).

Berthollet, C.L., (1803), *Essai de statique chimique*, Firmin Didot, Paris, (Gallica).

Bianco, P. (1998), *De la pile de Volta à la conquête de l'espace*, Publications de l'Université de Provence, Aix-en-Provence.

Boerhaave, H. (1732), *Eléments de chimie*, traduction française d'Allamant, Paris, 1754, cité par Mezger

Brande, W. T. (1821), A manual of chemistry containing the principal facts of the science arranged in the order in which they are discussed and illustrated in the lectures at the Royal Institution of great Britain, 3 volumes, London, John Murray, (Gallica).

Brønsted, J.N. (1923), Some remarks on the Concept of Acids and Bases, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **42**, pp. 718-728, (Giunta)

Clausius, R. (1857), Ueber die elektrizitätsleitung in electrolyten, *Annalen der Physik und Chemie*, **101** p. 338,

Davy, H. (1806), On some chemical agencies of electricity, in *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1807, **97**, pp.1-56. (Gallica)

Davy, H. (1808a), On some new phenomena of chemical changes produced by electricity, particularly the decomposition of fixed alkalies, and the exhibition of a new substances which constitute their bases, and on the general nature of alkaline bodies, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, pp. 1-44.

- Davy, H. (1810), Research on the oxymuriatic acid, its nature and combination, and on the elements of the muriatic acid, with some experiments on sulphur and phosphorous, in *Philosophical Transactions of the Royal Society*, pp. 231-257.
- Davy H. (1812), *Elements of Chemical Philosophy*, vol.1, part.1, London, J. Johnson and Co. (Gallica).
- De Berg, K. C. (2003), The development of the theory of electrolytic dissociation, *Science & Education*, vol. 12, p. 397.
- De Vos, W. & Pilot, A. (2001), Acids and bases in layers: the stratal structure of an ancient topic, *Journal of Chemical Education*, vol. 78, n° 4, p. 494.
- Diderot, D. et D'Alembert (1751), *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, Reproduction de l'édition de Pris, chez Biasson et al., (Gallica).
- Dulong, P.L. (1815), *Mémoires de l'Académie des Sciences*, (1813-1815), cité par Ladenburg, p. 78.
- Dumas, J.B. & Liebig, J. (1837), Notes sur la constitution de quelques acides, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **5**, pp.863-866.
- Faraday, M. (1839, 1844, 1855), *Experimental Researches in Electricity*, 3 vol., B. Quaritch et R. Taylor, Londres, (Gallica).
- Fourcroy, A.F. (1800), *Système des connaissances chimiques*, T.1, chez Baudouin Imprimeur, Paris, p. 85. (Gallica).
- Gay Lussac, L.J. (1814), Mémoire sur l'iode, *Annales de Chimie*, 91, pp. 5-160.
- Gay Lussac, L.J. (1815), Recherches sur l'acide prussique, *Annales de Chimie*, 95, pp. 136-231.
- Gay Lussac, L.J. & Thenard, L.J. (1808), Sur la décomposition de la potasse et de la soude, *Annales de Chimie*, 65, pp. 325-326 et "Sur les métaux de la potasse et de la soude", *Annales de Chimie*, 6-, pp. 205-217
- Geoffroy, E.F. (1718), « *Table des différents Rapports observés en Chimie entre différentes substances* », Académie des Sciences, 1718, série Histoires p. 35-37 et série Mémoires p. 202 – 212.
- Gerhardt, C. (1844), *Précis de chimie organique*, Chez Fortin, Masson et C^{ie}, Libraires, Paris, p. 70 (Gallica).
- Goupil, M. (1991), *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, édition du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris.

- Guyton de Morveau, L.B. (1786)- *Encyclopédie Méthodique*, chimie, Ed. Panckouke, (cité par M. Goupil, 1991)
- Hoefler, F. (1842-1843), *Histoire de la chimie depuis les temps les plus reculés jusqu'à notre époque*, Librairie Hachette, Paris (Gallica).
- Hoefler, F. (1865), *La chimie enseignée par la biographie de ses fondateurs*, Librairie Hacette, Paris, (Gallica).
- Jagnaux, R. (1891), *Histoire de la chimie*, Librairie polytechnique Baudry et C^{ie}, Paris, (Gallica).
- Jensen, W. B. (2004), The symbol for pH, *Journal of Chemical Education*, vol. 81, n° 2, p. 21.
- Kohlrausch, F. (1875), Ueber das elektrische leitungsvermögen des wassers und einiger anderer schelchter leiter, *Annalen der Physik und Chemie*, VIII, pp. 1-16 (Gallica).
- Ladenburg, A. (1909), *Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, Librairie Hermann, Paris, (Gallica)
- Laurent, A. (1854)- *Méthode de chimie*, Mallet et Bachelier, Paris.(Gallica), p. 365
- Lavoisier, A.L. (1774)- *Opuscules physiques et chimiques*, seconde édition, Deterville, Paris, 1801
- Lavoisier, A.L. (1777), "Mémoire sur la combustion en général", *Mémoire de l'Académie des sciences* (Gallica).
- Lavoisier, A.L. (1779), "Considérations générales sur la nature des acides et les principes dont ils sont composés", in *Mémoire de l'Académie des sciences*, année 1778 (Gallica)
- Lavoisier, A.L. (1789), *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, Paris, reproduction de l'édition originale de 1789, Culture et Civilisation, Bruxelles, Librairie Blanchard, Paris, 1965, (également disponible sur Gallica).
- Lecourt, D. (1999), *Dictionnaire d'histoire et de philosophie des sciences*, PUF, Paris.
- Lémery, N. (1756), *Cours de Chymie*. Nouvelle édition (de celle de 1675)- revue par M. Baron, Paris, (Gallica).
- Lewis, G.N. (1923), "*La valence et la structure des atomes et des molécules*", New York, The Chemical Catalog Company) pp 50, 165 et 1966, New York:
- Liebig, J. (1838), Lettre de Mr Liebig à Mr le Président, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 6, 823-829.
- Lowry; T.M. (1923), *Chemistry & Industry*, 42, 43
- Metzger, H. (1969), *Les doctrines chimiques en France du début du XVII^{ème} à la fin du XVIII^{ème}*

- Metzger, H. (1974), *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, nouveau tirage de l'édition de 1930, Librairie Blanchard, Paris.
- Newton I. (1722), *Traité d'optique, Question XXXI*, Reproduction en fac-similé de l'édition originale de 1722, Librairie Blanchard, Paris, 1955. (également disponible sur Gallica).
- Ostwald, W. (1903), *Les principes scientifiques de la chimie analytique*, C. Naud, éd., Paris, (Gallica).
- Oversby, J.(2000), Models in explanation of chemistry: the case of acidity, in J. K. Gilbert et C.J. Boulter (eds.), *Developing models in science education*, Kluwer Academic Publishers, p. 227.
- Rouelle G.F. (1744-1745)- Mémoire sur les sels neutres et la cristallisation du sel marin, *Mémoires de*
- Rouelle, G.F. (1754), Mémoire sur les sels neutres, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, pp. 572-588, Paris, (gallica).
- Sörensen, S.P.L. (1909), Enzyme studies II. The measurement and meaning of hydrogen ion concentration in enzymatic processes, *Biochemische Zeitschrift*, **21**, pp. 131-200, (Giunta).
- Thenard, L.J. & Gay Lussac J.L. (1809), Des propriétés de l'acide fluorique, *Mémoire de la société d'Arcueil* pp. 317-331 et "De la nature et des propriétés de l'acide muriatique et de l'acide muriatique oxygéné", *Mémoire de la société d'Arcueil* pp. 339-358

BIBLIOGRAPHIE GENERALE

- Astolfi, J.P., Darot, E., Ginsburger-Vogel, Y. & Toussaint, J. (1997). *Mots-clés de la didactique des sciences*. De Boeck, Paris-Bruxelles.
- Banerjee, A.C. (1991). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, *13*(4), 487-94.
- Barker, V & Millar, R (1999). Students' reasoning about chemical reactions: what changes occur during a context-based post-16 chemistry course? *International Journal of Science Education*, *21*, 6, 645-665.
- Bécu-Robinault, K. (2005). Connaissances mises en œuvre par les enseignants de sciences physiques pour la préparation d'un cours. In *Actes des 4èmes rencontres de l'ARDIST*, Lyon, INRP (Ed), 45-52.

- Besson M-A. (1994). Les acides et les bases : substances ou solutions? Un obstacle à la prise en compte des équilibres en solution aqueuse. *Actes du 4^{ème} séminaire de Didactique des sciences Physiques*, Amiens.
- Botton C. (1995). Collaborative concept mapping and formative assessment key stage 3: understanding of acids and bases. *School Science Review*, 77(279), 124-130.
- Brousseau, G. (1998). *Théorie des situations didactiques*. La pensée sauvage, Grenoble.
- Caillot, M. (1992), Vers une didactique cognitive, *Intellectica*, 1/2, 13-14, 273-289.
- Camacho, M. & Good, R. (1989). Problem solving and chemical equilibrium: successful versus unsuccessful performance. *Journal of Research in Science Teaching*, 26(3), 251-272.
- Caretto J. & Viovy R. (1994). Relevé de quelques obstacles épistémologiques dans l'apprentissage du concept de réaction chimique. *ASTER*, 18, p. 11-26.
- Carr, M. (1984). Model confusion in chemistry. *Research in Science Education*, 14, 97-103.
- Chappet Pariès, M. (2004). Comparaison de pratiques d'enseignement de mathématiques. Relations entre discours des professeurs et des activités potentielles des élèves. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, vol. 24, n° 2-3, 251-284.
- Charlot B. (1997). *Du rapport au savoir : éléments pour une théorie*. Paris : Anthropos.
- Chevallard, Y. (1985), *La transposition didactique, du savoir savant au savoir enseigné*, La pensée sauvage, Grenoble.
- Chevallard, Y. (1989). Le concept de rapport au savoir, in *Séminaire de didactique des mathématiques et de l'informatique*, LSD-IMAG, Institut Fourier (Ed), Grenoble, p. 211- 235.
- Chevallard, Y. (1999). L'analyse des pratiques enseignantes en théorie anthropologique du didactique. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 19, 2, 221-266.
- Chevallard, Y. (2003). *Approche anthropologique du rapport au savoir et didactique des mathématiques*. In S. Maury et M. Caillot (sous la direction de), *Rapport au savoir et didactiques*, Education et sciences, Paris : Fabert, p. 81-104.
- Chinn, C.A. & Brewer, W.F. (1993). The role of anomalous data in knowledge acquisition: a theoretical framework and implications for science education. *Review of Educational Research*, 63, 1-49. (cite par Duit & Treagust, 2003).
- Cissé, Z. (1988), *Connaissances scolaires et compétences professionnelles : Le cas des acides et des bases en agriculture*. Diplôme d'Etudes Approfondies de didactique des disciplines scientifiques, Université Claude Bernard Lyon 1.

- Cros, D., Fayol, M, Maurin, M., Chastrette, M., Amouroux, R. & Leber, J. (1984). Atome, acides-bases, équilibre, quelles idées s'en font les étudiants arrivant à l'université, *Revue Française de Pédagogie*, 68, 49-60.
- Cros, D., Maurin, M., Amouroux, R., Chastrette, M. & Fayol, M. (1986). Conceptions of first-year university students of the constituents of matter and the notions of acids and bases. *European Journal of Science Education*, 8(3), 305-313.
- Cros, D., Chastrette, M. & Fayol, M. (1988). Conceptions of second year university students of some fundamental notions in chemistry. *International Journal of Science Education*, 10(3), 331-36.
- De Bueger-Van der Borgh, C. & Mabile, A. (1989). The evolution in the meanings given by Belgian secondary school pupils to biological and chemical terms. *International Journal of Science Education*, 11(3), 347-62.
- De Jong, O. & Van Driel, J. (2004). Exploring the development of student teachers' PCK of the multiple meaning of topics. *International Journal of Science and Mathematics Education*, 2, 477-491.
- De Vos, W. & Pilot, A. (2001). Acids and bases in layer: the stratal structure of an ancient topic. *Journal of Chemical Education*, 78 (4), 494-499.
- Demerouti, M., Kousathana, M. & Tsaparlis, G. (2004). Acid-base equilibria. Part I. Upper secondary students' misconceptions and difficulties. *The Chemical Educator*, 9, 122-131.
- Demerouti, M., Kousathana, M & Tsaparlis, G. (2004). Acid-base equilibria. Part II. Effect of developmental level and disembedding ability on students' conceptual understanding and problem solving ability. *The Chemical Educator*, 9, 132-137.
- Desautels, J. & Larochelle, M. (1989). *Qu'est-ce que le savoir scientifique ?* Les Presses de l'Université Laval, Québec
- Develay, M. (1992). *De l'apprentissage à l'enseignement, pour une épistémologie scolaire.* Collection pédagogies, E.S.F. éditeurs, Paris.
- Develay, M ; (1994). *Peut-on former les enseignants ?* ESF, Paris.
- Dhindsa, H. (2002). Preservice science teachers' conceptions of pH, *Australian Journal of Education in Chemistry*, 60, 19-23.
- Dori, Y & Hameiri, M. (2003). Multidimensional analysis system for quantitative chemistry problem: symbol, macro, micro and process aspects. *Journal of Research in Science Teaching*, 40 (3), 278-302.

- Dreschler, M. & Schmidt, H-J. (2005). Textbooks' and teachers' understanding of acid-base models used in chemistry teaching. *Chemistry Education Research and Practice*, 6 (1), 19-35.
- Driver, R (1983). *The pupil as scientist?* Milton Keynes, Open University Press.
- Driver, R. (1989). Students' conceptions and learning of science. *International Journal of Science Education*, 11, p. 481-490.
- Driver, R. & Easley, J. (1978). Pupils and paradigms: a review of literature related to concept development in adolescent science students. *Studies in Science Education*, 5, 61-84.
- Driver, R., Squire, A., Rushworth, P & Wood-Robinson, V. (1994). *Making sense of secondary science*. London: Routledge.
- Duit, R. & Treagust, D.F. (2003), Conceptual change: a powerful framework for improving science teaching and learning, *International Journal of Science Education*, 25, 6, 671-688.
- Duit, R. & Treagust, D.F. (2003). Conceptual change: a powerful framework for improving science teaching and learning. *International Journal of Science Education*. 25(6), 671-688.
- Dumas Carré, A. & Goffard, M. (1998). Objectivation des pratiques de tutelle d'un enseignant au cours de séances de résolution de problèmes en physique. In *Tutelle et médiation dans l'éducation scientifique*, A. Dumas Carré & A. Weil-Barais (Eds), Peter Lang, Bern, 145-155.
- Dumon, A. & Laugier, A. (2004). L'équation de réaction : approche historique et didactique de la modélisation de la transformation chimique. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 98, (juillet-août-septembre), 1131-1144..
- Ebenezer J.V. & Gaskell P.J. (1995), Relational conceptual change in solution chemistry, *Science Education*, 79 (1), 1-17.
- Furio-Mas, C., Catalayud, M-L. & Barcenas, S.L. (2007). Surveying students' conceptual and procedural knowledge of acid-base behavior of substances. *Journal of Chemical Education*, 84(2), 1717-1724.
- Ganaras, K. (1998). La conceptualisation des équilibres chimiques. *Thèse de doctorat de l'ENS Cachan*, INRP.
- Garnett, P.J., Garnett, P.J. & Hackling, M.W. (1995); Students ' Alternative Conceptions in Chemistry: A review of Research and Implications for Teaching and Learning. *Studies in Science Education*, 25, 69-95.
- Gentner D. & Stevens A.L. (Eds.). (1983). *Mental models*. Hillsdale, NJ: Erlbaum.

- Gilbert, J. K., Osborne, R. & Fensham, P. (1982). Children's science and its consequences for teaching. *Science Education*, 66, 623-633.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998a). Learning science through models and modelling. In B. J. Fraser and K. G. Tobin (eds), *International Handbook of Science Education* (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers), 53-66.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998b). Models in explanations, Part 1: Horses for courses? *International Journal of Science Education*, 20, 1, 83-97.
- Gilbert, J.K. & Boulter, C. (1998c). Models in explanations, Part 2: Whose voice? Whose ears? *International Journal of Science Education*, 20, 2, 187-203.
- Giordan, A. & De Vecchi, G. (1987). *Les origines du savoir*. Neuchâtel- Paris : Delachaux et Niestlé.
- Giordan, A. (1989). Vers un modèle didactique d'apprentissage allostérique. In *Construction des savoirs, Obstacles & conflits*, Cirade, Ottova, 240-257.
- Giordan, A. (1999), Apprendre : Une alchimie complexe. Apprendre autrement aujourd'hui? In *10^e Entretiens de la Villette*. Le texte est accessible en ligne : <http://www.unige.ch/fapse/SSE/teachers/giordan/LDES/publi/rech/concep/concep.htm>
- Giordan, A. & de Vecchi, G. (1987). *Les origines du savoir*. Delachaux et Niestlé, Neuchâtel-Paris.
- Goffard, M. (1993). Réflexions post-bac. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87, 759, 1593-1604.
- Goffard, M. & Dumas Carré, A. (1998). Résolution de problème de physique et interactions professeur-élèves. In *Tutelle et médiation dans l'éducation scientifique*, A. Dumas Carré & A. Weil-Barais (Eds), Peter Lang, Bern, 157-175.
- Gussarsky, E. & Gorodetsky, M. (1990). On the concept "chemical equilibrium": the associative framework. *Journal of Research in Science Teaching*, 27, 197-204.
- Hackling M-W. & Garnett P-J. (1985). Misconceptions of chemical equilibrium. *European Journal of Science Education*, vol. 7, p. 205-214.
- Hafner, R. & Steward, J. (1995). Revising explanatory models to accommodate genetic phenomena: Problem solving in the "context of discovery. *Science Education*, 79, 2, 111-146.
- Hameed, H., Hackling, M. W. & Garnett P. J. (1993). Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy. *International Journal of Science Education*, 15, 221-230.
- Hand, B. (1989). Student understandings of acids and bases: a two year study. *Research in*

- Science Education*, 19, 133-44.
- Hand, B. & Treagust, D.F. (1988). Application of a conceptual conflict teaching strategy to enhance student learning of acids and bases. *Research in Science Education*, 18, 53-63.
- Harrison, A. G. & Treagust, D. F. (2000). Learning about atoms, molecules, and chemical bonds: A case study of multiple-model use in grade 11 chemistry. *Science Education*, 84(3), 352-381.
- Hawkes, S-J. (1992). Arrhenius confuses students. *Journal of Chemical Education*. 69 (7), 542-543.
- Hewson, P. V. (1981). A conceptual change approach to learning science. *European Journal of Science Education*, 3(4), 383-396.
- Hewson, P. V. (1982). A case study of conceptual change in special relativity: The influence of prior knowledge in learning. *European Journal of Science Education*, 4(1), 61-78.
- Hewson, P. V. (1985). Diagnosis and remediation of an alternative conception of velocity using a microcomputer program. *American Journal of Physics*, 53 (7), 684-690.
- Ho, A.S.P. (2000). A conceptual change approach to staff development: A model for programme design. *International Journal for Academic Development*, 5 (1), 30-41.
- Jacob, C. (2001). Analysis and synthesis: interdependent operation in chemical language and practice, *Hyle*, 7 (1), 31-50.
- Johnson-Laird, P.N. (1983). *Mental models* (Cambridge University Press).
- Johnstone, A.H. (1980). Chemical education research: facts, findings and consequences. *Nyholm Lecture. Chemical Society Reviews*, 9 (3), 365-380.
- Johnstone, A.H. (1991), Thinking about thinking, *International Newsletter of Chemical Education*, 36, 7-11.
- Johnstone, A.H. (2000). Teaching of chemistry: logical or psychological? *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, 1, 9-15.
- Johsua, S. & Dupin, J-J. (1993). *Introduction à la didactique des sciences et des mathématiques*. Puf, Paris.
- Josse, E. & Robert, A. (1993). Introduction à l'homothétie en seconde, analyse de deux discours de professeurs. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 13 (1-2), 119-154.
- Kabapinar, F., Leach, J. & Scott, P. (2004). The design and evaluation of a teaching-learning sequence addressing the solubility concept with Turkish secondary school students. *International Journal of Science Education*, 26 (5), 635-652.

- Langlois, F., Raulin, P. & Chastrette, M. (1994). Une activité pour les modules : la construction de cartes conceptuelles. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 88, 69-83.
- Larcher, C. (1994). Point de vue à propos des équilibres chimiques. *Aster*, 18, p. 57-62.
- Laugier, A & Dumon, A. (2004). Des situations problèmes pour l'approche de la stœchiométrie en classe de seconde. *Didaskalia* ; 25, 91-115.
- Le Marechal, J.-F. (1999). Modelling student's cognitive activity during the resolution of problems based on experimental facts in chemical education. In J., Leach, et A.C., Paulsen, (Éds). *Practical Work in Science Education*, p.195-209.
- Le Maréchal, J.F., Barbe, E., Roux, M., Jean-Marie, O., Roux, B. & Vincent, D. (2004). Difficultés des élèves sur l'utilisation des ions dans le cadre des nouveaux programmes. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 98, octobre, 1399-1410.
- Leplat, J. (1997), *Regards sur l'activité en situation de travail*, PUF, Paris (cité par Rogalski, 2003),
- Lin, J-W. & Chiu, M-H. (2007). Exploring the characteristics and diverse sources of students' mental models of acids and bases. *International Journal of Science Education*, 29, p. 771-803.
- Liu, X. & Ebenezer, J. (2002). Descriptive categories and structural characteristics of students' conceptions: an explanation of relationship. *Research in Science & Technological Education*, 20 (1), 111- 132.
- Martinand, J.L. (1986). *Connaître et transformer la matière*. Peter Lang, Berne.
- Martinand, J.L. (1992). *Education and learning of the modelling in sciences*. Paris, Institut National de Recherche Pédagogique / LIREST.
- Martinand, J.L. (1993), Organisation et mise en œuvre des contenus d'enseignement, Colloque INRP, Paris.
- Martinand, J.-L. (1995). *Introduction à la modélisation*, in *Didactiques des Disciplines Techniques*, Cachan 1994-95 : Lirest, 126-138.
- Martinand, J.-L., Astolfi, J.-P., Chomat, A., Drouin, A.-M., Genzling, J.-C., Larcher, C., Lemeignan, G., Meheut, M., Rumelhard, G. & Weil-Barais, A. (1992). Enseignement et apprentissage de la modélisation en science. INRP, Paris.
- Martinand, J.-L., Genzling, J.-C., Pierrard, M.-A, Larcher, C., Orange, C., Rumelhard, G., Weil-Barais, A. & Lemeignan, G. (1994). Nouveaux regards sur l'enseignement et l'apprentissage de la modélisation en sciences. INRP, Paris.

- Maskill, R. & Cachapuz, A.F.C. (1989). Learning about the chemistry topic of equilibrium: The use of word-association tests to detect developing conceptualisations. *International Journal of Science Education*, 11, 57-69.
- Mercier, A. (2002), L'observation du travail des élèves. Quels en sont les objets élémentaires et comment peut-on les produire?, in *Etude des pratiques effectives : apport des didactiques*, P. Venturini, C. Amade-Escot & Terrisse A. (Eds), La pensée sauvage, 147-173.
- Mercier, A. & Buty, Y. (2004). Evaluer et comprendre les effets de l'enseignement sur les apprentissages des élèves: problématiques et méthodes en didactique des mathématiques et des sciences. *Revue française de pédagogie*, 148, 47-59.
- Mey, M., Balas A. & Plouin D. (1994). Essai sur la maîtrise de l'équation bilan à l'entrée à l'université. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 766, 1131- 1150.
- Meyer, R. & Doucet, J. (1988). Un équilibre très instable. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 708, 1211-1220.
- Morge, L. (2001), Caractérisation des phases de conclusion dans l'enseignement scientifique, *Didaskalia*, 18, 99-120
- Murphy, B. (2001). Balancing chemical equation using a problem solving approach helps undergraduates understand chemical equations. *Education in Chemistry*, January,. 21-23.
- Naija, R. (2004). *Apprentissage des réactions acido-basiques: mise en évidence et remédiation des difficultés des étudiants lors d'une séquence d'enseignement expérimental*, Thèse de l'Université Lumière, Lyon 2.
- Nakhleh, M-B. (1994). Chemical Education Research in the Laboratory Environment. *Journal of Chemical Education*, 71(3), 201-205.
- Nakhleh, M-B. (1994). Students' Models of matter in the context of acid-base chemistry. *Journal of Chemical Education* , 71(6), 495-99.
- Nakhleh, M-B. & Krajcik, J-S. (1993). A protocol analysis of the influence of technology on students' actions, verbal commentary, and through process during the performance of acide-base titrations. *Journal of Research in Science Teaching*, 30 (9), 1149-1168.
- Nakhleh, M-B. & Krajcik, J-S. (1994). Influence of levels of information as presented by different technologies of students' understanding of acid, base and pH concepts. *Journal of Research in Science Teaching*, 31 (10), 1077-1096.

- Niaz, M. (1995). Relationship between student performance on conceptual and computational problems of chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*, 17(3), 343-355.
- Niedderer, H., Budde, M., Givry, D., Psillos D., Tiberghien A. & Malardalens H. (2005). Learning process studies. In R. Pinto & D. Couso (Eds), Proceeding of the fifth international ESERA conference on contribution of research to enhancing students' interest in learning science, (p. 451-453), Barcelona, Spain.
- Norman, D.N. (1983), Some observations on mental models. In D. Genter & Stevens, A.L. (Eds.) *Mental models* (pp. 7-14). Hillsdale, NJ: Erlbaum.
- Nusirjan & Fensham, P. (1987. Description and frameworks of solutions and reactions in solutions, *Research in Science Teaching*, 17, 139-148.
- Orange, C. (2002). Apprentissages scientifiques et problématisation. *Les Sciences de l'Education pour l'ère Nouvelle*, 1, 25-42.
- Ouertatani, L., Trabelsi-Ayadi, M., Dumon, A. & Soudani, M.L. (2005). Les acides et les bases : de la perception commune aux modèles scientifiques chez les élèves tunisiens. In INRP (Ed), *Actes des Quatrièmes rencontres de l'ARDIST*, Lyon, France, 273-276.
- Ouertatani, L., Dumon, A. & Trabelsi-Ayadi, M. (2006). Transition lycée - université : étude des connaissances des concepts d'acide et de base chez les étudiants de première année universitaire. XXIIIème Congrès de l'AIPU, Monastir (Tunisie).15 - 18 mai 2006
- Ouertatani, L., Dumon, A., Trabelsi-Ayadi, M. & Soudani, M. (2007). Acids and bases: the appropriation of the Arrhenius model by Tunisians grade 10 students. *International Journal of Science and Mathematics Education*. 5 (3), 483-506.
- Ouertatani, L. & Dumon, A. (2007). Evolution historique des concepts d'acide et de base. *L'Actualité Chimique*. N° 306, 40-48.
- Ouertatani, L. & Dumon, A. (2007). Analyse comparative du contenu des ouvrages d'enseignement de deuxième année et de terminale scientifique de l'enseignement secondaire tunisien : Cas des concepts d'acide et de base. Meeting International « Analyse critique des manuels scolaires de sciences » IOSTE (International Organisation for Science and Technology Education). Hammamet (Tunisie), 7-10 février 2007
- Ouertatani, L. & Dumon, A.L. (2008). L'appropriation des objets de savoir relatifs aux titrages acide-base par les élèves et les étudiants tunisiens. *Didaskalia* , 32, 9-40.
- Oversby, J. (2000). Models in explanations of chemistry: the case of acidity. In Gilbert J.K.

- and Boulter C.J. (Ed.), *Developing Models in Science Education*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Oversby, J & Spear, M. (1997). Progression in understanding of pH at secondary school: A study of a whole school. *4th ECRICE Conference*, York, UK, September 9-12.
- Pines, A.L & West, L.H. (1986). Conceptual understanding and science learning: an interpretation of research within a sources-of-knowledge framework. *Science Education*, 70 (5), 583-604.
- Pope, M., & Gilbert, J. (1983), Personal experience and the construction of knowledge in science, *Science Education*, 67 (2), 193-203.
- Posner, G., Strike, K., Hewson, P. & Hartzog, W. (1982), Accommodation of a scientific conception: Toward a theory of conceptual change, *Science Education*, 66, 211-227.
- Rabier, A. (2000). Acides et bases en solution aqueuse: des modèles mal maîtrisés. *Mémoire de DEA*, Université Toulouse le Mirail.
- Rabier, A., Venturini, P. & Terrisse, A. (2001). Etude didactique sur l'utilisation des modèles d'acido-basicité par les étudiants et les élèves de terminales. In *Skholê*, n° hors série, IUFM de Marseille.
- Ragsdale, R.O & Zipp, A.P. (1992). Helping students to improve their approach to predicting the products of chemical reactions. *Journal of Chemical Education*, 69, 390-392.
- Rajonson L. (1988). *L'analyse écologique des conditions et des contraintes dans l'étude des phénomènes de transposition didactique*, Thèse de doctorat de troisième cycle, Université d'Aix-Marseille II.
- Robardet, G. & Guillaud, J. C. (1994). *Eléments d'épistémologie et de didactique des sciences physiques, De la recherche à la pratique*, Tome 1, Publication de l'IUFM de Grenoble.
- Robert, A. (2001). Les recherches sur les pratiques des enseignants et les contraintes de l'exercice du métier d'enseignant. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 21, (12), 57-80.
- Rogalski, J. (2003). Y a-t-il un pilote dans la classe ? Une analyse de l'activité enseignante comme gestion d'environnement ouvert. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 23 (3), 343-388.
- Ross, B. & Munby, H. (1991). Concept mapping and misconceptions: a study of high-school students understanding of acids and bases. *International Journal of Science Education*, 13(1), 11-23.

- Sammis, C-S. (1942). High-School Chemistry. How Annabella learned the facts about pH. *Journal of Chemical Education*, 490-94.
- Schmidt, H-J. (1991). A label as a hidden persuader: chemists' neutralization concept. *International Journal of Science Education*, 13(4), 459-471.
- Schmidt, H-J. (1995). Applying the concept of conjugation to the Bronsted theory of acid-base reactions by senior high school students from Germany. *International Journal of Science Education*, 17(6), 733-741.
- Sheppard, K. (2006). High school students' understanding of titrations and related acid-base phenomena. *Chemistry Education: Research and Practice*, 7(1), 32-45.
- Shulman, L.S. (1986). Those who understand: knowledge growth in teaching. *Educational Researcher*, 15, 4-14. (cité par De Jong et Van Driel, 2004)
- Smith, K.J. & Metz, P.A. (1996). Evaluating student understanding of solution chemistry through microscopic representations. *Journal of Chemical Education*, 73(3), 233-235.
- Sumfleth, E. (1987), *Naturwissen-schaften im Unterricht*, 35, 29-35 (cité par Demerouti et al. 2004)
- Taber, K.S. (1999). Alternative frameworks in chemistry, *Education in Chemistry*, 36 (5), 135-137.
- Taber, K.S. (2000). Multiple frameworks,?: Evidence of manifold conceptions in individual cognitive structure. *International Journal of Science Education*, 22 (4), 399-417.
- Taber, K.S. (2001). The mismatch between assumed prior knowledge and the learner's conceptions: a typology of learning impediments. *Educational Studies*, 27, 159-171.
- Taber, K. (2001). Building the structural concepts of chemistry: some considerations from educational research. *Chemistry Education: Research and Practice In Europe*, 2 (2), 123-158.
- Taber, K.S. (2004). Learning quanta: barriers to stimulating transitions in student understanding of orbital ideas. *Science Education*, 89, p. 94-116.
- Taber, K.S. (2005). Conceptual integration and science learners - do we expect too much? *Invited seminar paper presented at the Centre for Studies in Science and Mathematics Education*, University of Leeds, February 2005
- Tiberghien, A. (1994). Modeling as a basis for analysing teaching-learning situations. *Learning and Instruction*, 4, 71-87.
- Toplis, R. (1998). Ideas about acids and alkalis. *School Science Review*, 80(291), 67-70.
- Van Driel, J.H., Verloop, N. & de Vos, W. (1998). Developing science teachers' Pedagogical Content Knowledge. *Journal of Research in Science Teaching*, 35 (6), 673-695.

- Vidyapati, T & Radhakrishna, P.M. (1994). Students' understanding of redox reactions. *School Science Review*, 75 (273), 76-77.
- Vidyapati, T.J. & Seetharamappa, J. (1995). Higher secondary school students' concepts of acids and bases. *School Science Review*, 77(278), 82-84
- Vinner, S. (1997). The pseudo-conceptual and the pseudo-analytical thought processes in mathematics learning. *Educational Studies in Mathematics*, 34, 97-129.
- Vosniadou, S. (1994). Capturing and modelling the process of conceptual change. *Learning and Instruction*, 4, 45-69.
- Walliser, B. (1977). *Systèmes et modèles, introduction critique à l'analyse de systèmes*, Paris, Seuil.
- Wheeler A.E. & Kass H. (1978). Student misconception in chemical equilibrium, *Science Education*, 62, 223-232.
- Zoller, U. (1990). Students' misunderstandings and misconceptions in college freshman chemistry (General and organic). *Journal of Research in Science Teaching*, 27(10), 1053-1065.

MANUELS TUNISIENS ET OUVRAGES FRANCAIS

- Jguirim, M.H., Toumi, A., Sidhom, F., Benna, D. & Hadj Amor, R. (2000). *Sciences physiques. Deuxième année de l'enseignement secondaire*. C.N.P., Tunis.
- Boujlel, K., Daoud, F. & Mandhouj, S. (non daté). *Chimie. Troisième année de l'enseignement secondaire*. Section : Mathématiques, sciences expérimentales et techniques. C.N.P., Tunis.
- Boujlel, K., Dachraoui, M., Debbabi, M. & Mandhouj, S. (2002). *Chimie. Quatrième année de l'enseignement secondaire*. C.N.P., Tunis.
- Ardhaoui, A., Khélifi, H., Khemira, S. & Benletaif, B. (non daté). *Chimie. Deuxième année de l'enseignement secondaire*. Sciences. C.N.P., Tunis.
- Boujlel, K., Dhaha, F., Kerrou, M. & Hmadi, H. (non daté). *Chimie. Mathématiques, sciences expérimentales et sciences techniques. Troisième année de l'enseignement secondaire*. C.N.P., Tunis.
- Boujlel, K., Daoud, F., Maddouri, H., Mimouni, S. & Boudriga, I. (2007). *Chimie. 4^{ème} année de l'enseignement secondaire. Mathématiques-Sciences expérimentales- Sciences techniques*. C.N.P., Tunis.
- Cachau-Herreillat, D. (2005). *Des expériences de la famille acide-base*. De Boeck, Bruxelles.

Durupthy, A., Casalot, A., Jaubert, A. & Mesnil, C. (1996). *H. Prépa, Chimie II*, Hachette Supérieur, Paris

THESE

pour le

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE BORDEAUX 2 ET DE
L'UNIVERSITE DE TUNIS**

Mention : Sciences de l'Education et
Didactique des disciplines

ANNEXES

Présentée et soutenue publiquement

Le 05/12/2009).....
Par ... **OUERTATANI Latifa**.....

Titre de la Thèse

**L'ENSEIGNEMENT-APPRENTISSAGE DES ACIDES ET DES
BASES EN TUNISIE : UNE ETUDE TRANSVERSALE DU LYCÉE À
LA PREMIÈRE ANNÉE D'UNIVERSITÉ**

Membres du Jury

(Nom et titres)

<i>Mr Habib Batis, Professeur</i>	<i>Président</i>
<i>Mme Michèle KIRCH, Professeur</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mr Ismail KHATTECH, Professeur</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme Françoise Rouquerol</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Alain DUMON, Professeur</i>	<i>Directeur</i>
<i>Mme Malika TRABELSI-AYADI, Professeur</i>	<i>Directeur</i>

ANNEXES

Annexe 1 : Instructions officielles 2002/2003 pour la classe de terminale

Annexe 2 : Tâches et techniques repérées dans les exercices des ouvrages du secondaire

Annexe 3 : Activités expérimentales en terminale

Annexe 4 : Le contenu des cours de deux enseignants

Annexe 5 : Tâches et techniques repérées dans les exercices de TD de première année d'université

Annexe 6 : Transcription des interventions de deux enseignants de première année de la faculté des sciences de Tunis lors de la correction des TD

Annexe 7 - Les textes des manipulations de TP relatives aux acides et aux bases

Annexe 8 : Notes prises lors de l'observation de deux séances de TP

Annexe 9 : Tâches et techniques repérées dans les TP de première année d'université

Annexe 10 : Courbes de suivi pH-métrique du dosage de l'acide phosphorique

Annexe 11 : Entretiens avec des enseignants universitaires

Annexe 12 : Questionnaires soumis aux élèves de deuxième et troisième année de l'enseignement secondaire

Annexe 13 : Test soumis avant et après enseignement universitaire

Annexe 14 : Questionnaire soumis aux élèves de terminale et aux étudiants de 1^{ère} année d'université après enseignement

Annexe 15 : Interviews d'une même population d'étudiants de 1^{ère} année SM avant et après enseignement

Annexe 1 : Instructions officielles 2002/2003 pour la classe de terminale

CAPACITES DEMANDEES				
CONTENU DU PROGRAMME	PREREQUIS	Capacité A ₁ (Est-ce que je connais?)	Capacité A ₂ (Est-ce que je sais appliquer?)	Capacité C (Est-ce que je sais raisonner?)
LES REACTIONS ACIDE - BASE				
I. définition des acides et des bases selon Brönsted I.1. Réactions acide-base I.2. Couples acide-base	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définition usuelle des acides et des bases ▪ Ionisation propre de l'eau ▪ Ion hydraté ▪ Entité ampholyte 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définir un acide et une base selon Brönsted. ▪ Définir une réaction acide-base ▪ Définir un couple acide-base ▪ Citer des exemples de couples acide-base ▪ Connaître les deux couples de l'eau ▪ Connaître le caractère amphotère de l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Identifier un acide ▪ Identifier une base ▪ Reconnaître une réaction acide-base ▪ Ecrire l'équation d'une réaction acide-base ▪ Ecrire la formule d'un acide connaissant celle de sa base conjuguée et inversement ▪ Ecrire le symbole d'un couple acide-base et l'équation chimique qui lui est associée. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Dégager les couples mis en jeu dans une réaction acide-base
II- Loi d'action de masse pour les réactions acide-base.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Calcul des molarités ▪ Fonction des concentrations ▪ Loi d'action de masse ▪ Conditions d'évolution spontanée 		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Appliquer la loi d'action de masse et prévoir le sens d'évolution spontanée du système 	
III. Classification des acides et des bases : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Forts, faibles et indifférents dans l'eau ▪ Choix d'un couple de référence 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Acide fort. -Acide faible. -Base forte ▪ Base faible. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reconnaître une base ou un acide indifférent dans l'eau ▪ Définir le couple de référence ▪ Définir la constante d'acidité K_a et la constante de basicité K_b ▪ Définir le pK_a et le pK_b d'un couple acide-base ▪ Retenir que pour tout couple acide-base, on a $K_a K_b = K_e$ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ecrire l'équation de la réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau ▪ Comparer un couple acide-base par rapport au couple de référence. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Classer les acides et les bases en fonction de : <ul style="list-style-type: none"> - leur constante d'acidité ou de basicité - leur pK_a ou pK_b

CAPACITES DEMANDEES	
CONTENU DU PROGRAMME	PREREQUIS
IV. pH des solutions aqueuses	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Notion de pH ▪ Mesure de pH ▪ Echelle de pH et caractère acido-basique d'un milieu
<p>Capacité A₁ (Est-ce que je connais?)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Exprimer le pH d'une solution aqueuse : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ ▪ Enoncer le principe d'électroneutralité ▪ Enoncer le principe de la conservation de la matière ▪ Ecrire les relations : <ul style="list-style-type: none"> ✓ $\text{pH} = -\log C$ pour une solution aqueuse d'acide fort ✓ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$ pour une solution d'acide faible ✓ $\text{pH} = 14 + \log C$ pour une solution de base forte ✓ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_e + \text{pK}_a + \log C)$ pour une solution de base faible ▪ définir le coefficient d'ionisation d'un acide ou d'une base faible 	<p>Capacité A₂ (Est-ce que je sais appliquer?)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Appliquer le principe d'électroneutralité et le principe de conservation de la matière au calcul de concentrations molaires tout en faisant les approximations adéquates <ul style="list-style-type: none"> ▪ Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte en fonction de sa concentration initiale ▪ Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide faible ou de base faible en fonction de sa concentration initiale et de la constante d'acidité ▪ Déterminer la force d'un acide ou d'une base à partir de la valeur du pH et de la concentration initiale de la solution ▪ Calculer la concentration initiale d'une solution aqueuse d'acide ou de base à partir de la valeur de son pH.
	<p>Capacité C (Est-ce que je sais raisonner?)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Comparer les forces d'acides ou de bases à partir des valeurs des pH de leurs solutions équimolaires <ul style="list-style-type: none"> ▪ Comparer les forces d'acides ou de bases à partir des valeurs des concentrations initiales de leurs solutions aqueuses de pH égaux ▪ Déterminer la force d'un acide ou d'une base à partir de la variation de pH accompagnant la dilution de la solution aqueuse de l'entité considérée ▪ Déterminer l'influence de la dilution sur le pH d'une solution aqueuse d'acide (ou de base) faible et sur le coefficient d'ionisation de l'entité dissoute ▪ Déterminer les concentrations initiales de solutions aqueuses d'acides ou basiques par recours à l'expression de leur pH

CAPACITES DEMANDEES				
CONTENU DU PROGRAMME	PREREQUIS	CAPACITES DEMANDEES		
		Capacité A ₁ (Est-ce que je connais?)	Capacité A ₂ (Est-ce que je sais appliquer?)	Capacité C (Est-ce que je sais raisonner?)
V. Indicateur coloré de pH. Zone de virage et pK _a de l'indicateur. Teinte sensible	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Action d'un acide ou d'une base sur le bleu de bromothymol 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définir un indicateur coloré ▪ Définir la zone de virage et la teinte sensible d'un indicateur coloré ▪ Citer quelques exemples d'indicateurs colorés ▪ Préciser le rôle d'un indicateur coloré. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déterminer expérimentalement la zone de virage de l'indicateur coloré ▪ Déterminer approximativement le pH d'une solution aqueuse (l'encadrer) en utilisant des indicateurs colorés. 	
VI. Variation du pH au cours des dosages acide-base <ul style="list-style-type: none"> ▪ pH au point d'équivalence ; ▪ Choix de l'indicateur à utiliser 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilisation du pH-mètre ▪ Dosage acide-base ▪ Equivalence acido-basique 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Définir le point de demi-équivalence. ▪ Définir la solution tampon 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réaliser des expériences de dosage acide-base ▪ Tracer et interpréter la courbe d'évolution du pH en fonction du volume de la solution aqueuse de base forte (ou d'acide fort) ajoutée à une solution aqueuse d'acide (ou de base) ▪ Déterminer graphiquement : <ul style="list-style-type: none"> - le point d'équivalence ; - le caractère (acide, basique ou neutre) de la solution au point d'équivalence ; - le point de demi-équivalence. ▪ Choisir, d'après la courbe de variation du pH, l'indicateur coloré le plus approprié ▪ Reconnaître la solution tampon 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ A l'aide de la courbe de variation du pH au cours d'un dosage acide-base, déterminer la force de l'acide (ou de la base) dosé ainsi que sa concentration initiale.

Annexe 2 : Tâches et techniques repérées dans les exercices des ouvrages du secondaire

1. Dans l'ouvrage de deuxième année

Les objectifs figurant dans les instructions officielles (programme 2006)

- O1- Reconnaître d'après ses propriétés une solution acide
- O2- Reconnaître d'après ses propriétés une solution de base
- O3- Ecrire l'équation d'ionisation des acides courants
- O4- Ecrire l'équation d'ionisation des bases courantes
- O5- Reconnaître une solution acide ou basique d'après la valeur de $[H^+]$ ($[H_3O^+]$ en 2006) ou $[OH^-]$
- O6- Déterminer le pH d'une solution à l'aide d'un papier pH ou d'un pH-mètre
- O7- Distinguer un acide fort d'un acide faible et une base forte d'une base faible (à partir de la mesure du pH de solutions aqueuses)
- O8- Utiliser un indicateur coloré
- O9- Déterminer la concentration molaire d'après le résultat d'un dosage (acide fort – base forte)

Chapitre "Les solutions aqueuses d'acide"

Les exercices

E1 : On fait dissoudre un gaz G dans de l'eau distillée. On obtient une solution S. Pour identifier S, on fait deux tests : l'un avec le BBT on obtient une coloration jaune, l'autre avec une solution de nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc. Donner le nom de la solution S. En déduire la formule et le nom du gaz G. Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau

E2 : Quel volume de chlorure d'hydrogène faut-il dissoudre dans l'eau pure pour obtenir 200 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique $0,2 \text{ M}$?

E3 : En dissolvant $0,24 \text{ L}$ de chlorure d'hydrogène dans de l'eau, on obtient 500 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique. 1) Calculer la molarité de la solution. 2) Quelle est la quantité de matière d'ions H^+ contenue dans 100 cm^3 de solution ?

E4 : On dispose d'une solution aqueuse S d'acide nitrique (acide fort) $0,1 \text{ M}$. On prélève 20 cm^3 de S et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à avoir 200 cm^3 de solution S'. 1) Quelle est la concentration de la solution S' obtenue ? 2) Quelle est alors la quantité de matière d'ions H^+ présents dans S' ?

E5 : Soit une solution S1 d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On veut préparer à partir de S1 une solution S2 de concentration $c_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Comment doit-on opérer?

E9- Une solution S de chlorure d'hydrogène est obtenue en dissolvant $0,73 \text{ g}$ de chlorure d'hydrogène dans 100 cm^3 d'eau distillée. 1) Quelle est la molarité en ions H^+ de cette solution ? 2) On prélève 10 cm^3 de la solution S et on complète avec de l'eau distillée jusqu'à avoir 100 cm^3 de solution S'. Calculer la molarité en ions H^+ de la solution ainsi obtenue. 3) Quel volume d'une solution de nitrate d'argent 10^{-2} M faut-il ajouter à 10 cm^3 de la solution S' pour avoir Ag^+ et a^- en proportions stœchiométriques?

Les exercices suivants concernent) le traitement quantitatif de réactions entre l'acide chlorhydrique et le carbonate de calcium (écriture des équations de réaction, calculs de n, m, V_{gaz}) (E6, E7, E10) ou une solution de nitrate d'argent (E8)

E11 : On prépare deux solutions S1 et S2 d'acide chlorhydrique:

- pour S1: on dissout un certain volume V de chlorure d'hydrogène dans l'eau distillée de façon à obtenir 250 cm^3 de solution;

- pour S2 : on introduit 20 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M dans une fiole jaugée et on complète avec de l'eau distillée de façon à obtenir 0,5 L. On obtient ainsi deux solutions de concentrations égales. 1) Quelle est leur concentration commune? 2) Quel est le volume V de chlorure d'hydrogène dissous dans S1
 E12 : L'acide nitrique est un acide fort. 1) Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau. 2) Dans 0,5 L d'eau distillée, on dissout 10^{-3} mol de chlorure d'hydrogène et $2 \cdot 10^{-3}$ mol de HNO_3 . Calculer les molarités des ions présents dans la solution obtenue

Les types de tâches

- TS1-** Identifier la présence d'ions H^+ en solution en utilisant le BBT (E1)
TS2- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau d'acides forts (HCl , HNO_3) (E1, E12)
TS3- Calculer les concentrations molaires d'acides pour des solutions obtenues par dissolution (d'une masse ou d'un volume V_g de gaz) ou par dilution dans un certain volume d'eau (V_f), d'un volume V_a d'acide de concentration connue c_a . (E3, E4, E9, E11)
TC1- Calculer le volume de chlorure d'hydrogène à dissoudre dans un volume V d'eau pour obtenir une solution d'acide chlorhydrique de concentration donnée (ou calculée). (E2, E8, E11)
TC2- Calculer la concentration molaire/la quantité de matière en ions hydrogène présents dans les solutions obtenues par dissolution, dilution ou mélange de deux acides. (E3, E4, E8, E12)
TC3- Proposer un mode opératoire pour préparer une solution de concentration donnée c_a à partir d'une solution de concentration c_i . (E5)

D'autres tâches, non spécifiques aux solutions aqueuses d'acides, s'ajoutent aux précédentes. Elles portent sur le traitement quantitatif de réactions entre des solutions d'acide chlorhydrique et le carbonate de calcium (écriture des équations de réaction, calculs de n, m, V_{gaz}) (E8, E10) ou une solution de nitrate d'argent (E8)

Les techniques

- TS1-** "Le bleu de bromothymol vire au jaune en présence d'acides. Il est bleu en milieu basique"
TS2- "On peut écrire l'équation d'ionisation du chlorure d'hydrogène dans l'eau : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ". "De façon générale on notera un acide par la formule HA ; il s'ionise dans l'eau selon l'équation $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ ".
TS3- La technique consiste à déterminer la concentration molaire en utilisant la relation : $c_a = n_{a,i}/V_f$. Par dissolution $n_{a,i} = m/M$ ou V_g/V_M ; par dilution $n_{a,i} = c_{a,i} \cdot V_a$
TC1- Concentrations molaires après dissolution $c'_a = n_{a,i}/V_f = (V_g/V_M)/V_f$
 - Volume de HCl (g) à dissoudre : $V_g = c'_a \cdot V_f \cdot V_M$
TC2- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau des acides forts
 - Par dissolution $n_{\text{H}^+} = n_{a,i} = m/M$ ou V_g/V_M ; par dilution $n_{\text{H}^+} = n_{a,i} = c_a \cdot V_a$; par mélange $n_{\text{H}^+} = n_{a,1} + n_{a,2} = c_{a,1} \cdot V_{a,1} + c_{a,2} \cdot V_{a,2}$
TC3- Ecrire l'égalité des quantités de matière de l'acide dans la solution initiale et dans la solution finale $n_{a,i} = n_{a,f}$ soit $c_{a,i} \cdot V_{a,i} = c_{a,f} \cdot V_{a,f}$
 - En déduire la dilution à effectuer : $V_{a,i}/V_{a,f} = c_{a,f}/c_{a,i}$ et donc la verrerie à utiliser

Chapitre "Les solutions aqueuses de bases"

Les exercices

- E1 : On abandonne quelques pastilles de soude dans un bécher vide. Après quelques heures, les pastilles deviennent "liquides". Pourquoi ?
 E2 : Que se passe-t-il si on met une pastille de soude entre les doigts ?
 E3 Comment faire pour préparer 250 cm^3 d'une solution de soude 0,5 M à partir des pastilles d'hydroxyde de sodium pur?

E5 : On veut préparer, à partir d'une solution de soude de concentration égale à 10 mol.L^{-1} deux solutions de concentrations $c_2 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $c_3 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. On dispose à cet effet de pipettes de 10 et de 5 ml et de fioles jaugées de 100 ml et de 250 ml. Quel mode opératoire propose-t-on ?

E6 : 1) Quelle masse de soude solide faut-il dissoudre dans 1 litre d'eau pour obtenir une solution (S) dont la concentration molaire c soit supérieure ou égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$? 2) En réalité la mesure montre que la solution (S) préparée a une concentration molaire $c = 0,105 \text{ mol.L}^{-1}$. Quelle manipulation faut-il effectuer pour ramener cette solution à la concentration molaire $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$?

Les exercices suivants concernent l'étude de réactions chimiques entre une solution de soude et une solution de sulfate de cuivre (E7) ou de chlorure de fer III (E8).

E9 : On prépare 125 cm^3 d'une solution en mélangeant dans l'eau 1,4g de soude pure et 1,4g de potasse pure KOH. 1) Ecrire les équations de dissociation de la soude et de la potasse dans l'eau. 2) Calculer les molarités des différents ions présents dans la solution obtenue

Les types de tâches

TS1- Ecrire les équations de dissociation de bases fortes (soude et potasse) dans l'eau. (E1, E2, E7, E9)

TS2- Calculer la masse d'hydroxyde de sodium à dissoudre dans un volume V d'eau pour obtenir une solution de soude de concentration donnée. (E3, E6)

TS3- Calculer la concentration molaire d'une solution de base forte obtenue par dissolution d'une masse connue de solide. (E7)

TS4- Calculer la quantité de matière en ions OH^- contenue dans un volume V_b de base forte de concentration connue c_b (ou calculée) (E7, E8)

TC1- Proposer un mode opératoire pour préparer une solution de concentration donnée c_b à partir d'une solution de concentration c_i . (E5, E6)

- Ecrire l'égalité des quantités de matière de la base dans la solution initiale et dans la solution finale $n_{b,i} = n_{b,f}$ soit $c_{b,i} \cdot V_{b,i} = c_{b,f} \cdot V_{b,f}$

- En déduire la dilution à effectuer : $V_{b,i} / V_{b,f} = c_{b,f} / c_{b,i}$ et donc la verrerie à utiliser

TC2- Calculer les molarités des différents ions (en particulier OH^-) présents dans une solution obtenue par dissolution, dilution ou mélange de deux bases fortes. (E9)

- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau d'une base forte

- Par dissolution $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{OH}^-} = n_{b,i} = m/M$; par dilution $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{OH}^-} = n_{b,i} = c_b \cdot V_b$; par mélange $n_{\text{OH}^-} = n_{b,1} + n_{b,2} = c_{b,1} \cdot V_{b,1} + c_{b,2} \cdot V_{b,2}$; $n_{\text{Na}^+} = n_{b,1}$ et $n_{\text{K}^+} = n_{b,2}$

- Concentrations molaires après dissolution, dilution ou mélange $[\text{OH}^-] = n_{\text{OH}^-} / V_f$

D'autres tâches, non spécifiques aux solutions aqueuses de base, s'ajoutent aux précédentes. Elles portent sur le traitement quantitatif de réactions de précipitation mettant en jeu la soude et des solutions de nitrate de cuivre (E7) ou de chlorure de fer III. (E8)

Les techniques

TS1- "On peut écrire l'équation de dissociation ionique de la soude dans l'eau : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ".

TS2- Calculer la quantité de matière de base dans le volume V : $c_b \cdot V = n_b$ et en déduire $m = n_b \cdot M_b$

TS3- Concentrations molaires après dissolution $c_b = n_{b,i} / V$, avec $n_{b,i} = m / M$

TS4- Une base forte est complètement dissociée en solution, donc $n_{\text{OH}^-} = n_b = c_b \cdot V_b$

TC1- Ecrire l'égalité des quantités de matière de la base dans la solution initiale et dans la solution finale $n_{b,i} = n_{b,f}$ soit $c_{b,i} \cdot V_{b,i} = c_{b,f} \cdot V_{b,f}$

- En déduire la dilution à effectuer : $V_{b,i} / V_{b,f} = c_{b,f} / c_{b,i}$ et donc la verrerie à utiliser

TC2- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau d'une base forte

- Par dissolution $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{OH}^-} = n_{\text{b},i} = m/M$; par dilution $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{OH}^-} = n_{\text{b},i} = c_{\text{b}} \cdot V_{\text{b}}$; par mélange $n_{\text{OH}^-} = n_{\text{b},1} + n_{\text{b},2} = c_{\text{b},1} \cdot V_{\text{b},1} + c_{\text{b},2} \cdot V_{\text{b},2}$; $n_{\text{Na}^+} = n_{\text{b},1}$ et $n_{\text{K}^+} = n_{\text{b},2}$
- Concentrations molaires après dissolution, dilution ou mélange $[\text{OH}^-] = n_{\text{OH}^-}/V_{\text{f}}$,

Chapitre "L'ionisation propre de l'eau"

Les exercices

- E1 : Expliquer pourquoi l'eau distillée à l'air libre a un caractère acide ????
- E2 : Expliquer pourquoi les eaux de pluie sont souvent plus acide que l'eau distillée ????
- E3 : On sait que l'eau pure s'ionise selon l'équation $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ avec à 25°C, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le rapport du nombre de molécules d'eau ionisées au nombre de molécules d'eau non ionisées

La tâche

TS1- Calculer le rapport du nombre de molécules d'eau ionisées au nombre de molécules d'eau non ionisées (E3)

La technique : Utiliser la réaction d'auto ionisation de l'eau $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ avec $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Chapitre "Acides forts, acides faibles, bases fortes et bases faibles"

Les exercices

- E1 : Décrire une expérience permettant de comparer les forces relatives de deux acides dans l'eau.
- E2 : L'acide méthanoïque HCOOH est un acide faible. 1) Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau. 2) Quelles sont les entités chimiques présentes en solution ?
- E3 : L'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base faible. 1) Ecrire l'équation de son ionisation dans l'eau. 2) Quelles sont les entités chimiques présentes en solution ?

Les types de tâches

- TS1-** Lier la force des acides à la différence de conduction du courant par des solutions de même concentration initiale, et donc à leur ionisation. (E1)
- TS2-** Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'un acide faible (E2)
- TS3-** Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'une base faible (E3)
- TS4-** Indiquer la nature des entités chimiques présentes dans une solution d'acide ou de base faible (E2, E3)

Les techniques

TS1- "A concentrations égales, la solution de chlorure d'hydrogène contient beaucoup plus d'ions que la solution d'acide éthanoïque. Le chlorure d'hydrogène est un électrolyte fort. On dit que c'est un acide fort et son ionisation dans l'eau est pratiquement totale. L'acide éthanoïque est un électrolyte faible ; il est dit acide faible et son ionisation dans l'eau n'est que partielle"

TS2- "L'ionisation de l'acide éthanoïque dans l'eau n'est pas totale, elle est partielle. L'acide éthanoïque est un acide faible. On peut écrire $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ "

L'ionisation d'un acide faible peut être représentée par l'équation : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

TS3- "Lorsqu'une base faible est mise en solution, elle s'ionise partiellement selon l'équation chimique : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ".

TS4- "Une solution d'acide éthanoïque contient, en plus de l'eau et des ions H^+ et OH^- les ions éthanoate CH_3COO^- et l'acide éthanoïque"

"Lorsqu'une base faible est mise en solution, elle s'ionise partiellement selon l'équation chimique : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ ".

Une solution de base faible contient donc, en plus de l'eau et des ions H^+ et OH^- les ions BH^+ et la base B non dissociée

Chapitre "Notion de pH"

Les exercices

- E1 : Quel produit absorbe-t-on pour lutter contre les aigreurs d'estomac ?

E2 : On mouille avec l'eau du robinet le papier indicateur de pH : il prend une couleur bleu-vert. On le laisse alors sur une soucoupe propre pendant 15 mn, il devient jaune. Peut-on expliquer pourquoi.

E3 : Classer les solutions suivantes par ordre d'acidité croissante : vinaigre, pH = 2,5 ; eau gazeuse, pH = 6 ; eau de chaux, pH = 12 ; eau salée, pH = 7 ; "ammoniacale" (solution de NH₃), pH = 9,5 ; "esprit de sel" (solution d'acide chlorhydrique) pH = 1,5. Quelle est la solution la plus concentrée en ions H⁺ ? La plus concentrée en ions OH⁻ ?

E4 : Trois solutions A, B, C d'acides de concentrations égales et de volumes égaux ont des pH respectifs pH_A, pH_B et pH_C. Elles sont placées dans trois électrolyseurs identiques. On applique la même tension continue aux bornes de chaque électrolyseur. On lit les intensités suivantes : I_A = 30 mA, I_B = 97 mA, I_C = 23 mA. Classer le pH de ces solutions par ordre d'acidité décroissante.

E5 : Trois solutions de base A, B et C de concentrations égales et de volumes égaux sont placées dans trois électrolyseurs identiques. On mesure leurs pH, on trouve: pH_A = 13 ; pH_B = 9,5 ; pH_C = 12.

Classer ces solutions par ordre de conductibilité croissante

E6 : Sur la bouteille d'un savon liquide on trouve l'inscription pH = 3,5. On verse dans quatre récipients identiques 1 cm³ de savon liquide. On y ajoute respectivement : rien, 5 cm³, 10 cm³ et 50 cm³ d'eau. On mesure dans le désordre le pH de chaque solution. On trouve les valeurs suivantes : 4, 3,5, 4,5, 5. 1) Le pH d'une solution aqueuse dépend-il seulement de la nature du produit dissous ? 2) Expliquer pourquoi les pH trouvés sont différents. 3) Coller à chaque récipient une étiquette portant son pH.

E7 : On dispose d'une solution d'acide fort de pH = 2. Dans trois récipients on verse 1 cm³ de cette solution acide. On ajoute l'eau distillée de façon que les volumes des solutions dans les 3 récipients soient respectivement 10 cm³, 100 cm³ et 1 litre. On mesure dans le désordre le pH de chaque solution. On trouve, 5, 3, 4? 1) Expliquer et indiquer le pH correspondant à chaque solution obtenue. 2) Comment varie le pH lorsqu'on dilue 10, 100, 1000 fois une solution d'acide fort ?

E8 : On considère une solution de soude de pH égal à 13.

Dans trois récipients on verse 1 cm³ de cette solution. On ajoute de l'eau distillée de façon que les volumes des solutions dans les trois récipients soient respectivement 10 cm³ ; 100 cm³ et 1 litre. En mesurant dans le désordre le pH de chaque solution, on trouve: 12 ; 10 ; 11. Expliquer ces résultats et indiquer le pH correspondant à chaque obtenu. Comment varie le pH lorsqu'on dilue 10, 100, 1000 fois une solution d'une base forte?

E9 : On mélange deux solutions A et B d'hydroxyde de sodium. A : volume V_A = 50 cm³ et c_A = 2 mol.L⁻¹ ; B : 200 cm³ et c_B = 0,5 mol.L⁻¹. 1) Calculer les quantités de matière des ions Na⁺ et OH⁻ présents dans chaque solution. 2) En déduire la concentration de ces ions dans le mélange C. 3) Classer les solutions A, B et C en partant de celle qui a le pH le plus élevé.

E10 : Appliquer la formule $[H^+] = 10^{-pH}$ pour compléter le tableau ci-dessous.

[H ⁺]		5.10 ⁻⁵			10 ⁻⁹		4.10. ⁻³	
pH	3		5,7	8		11,4		6,3

On donne: $5 = 10^{0,7}$; $4 = 10^{0,6}$; $2 = 10^{0,3}$. On rappelle que $10^x \cdot 10^y = 10^{x+y}$

E11 : On considère les solutions S1 et S2 de deux monoacides HA₁ et HA₂ Ces solutions sont de même concentration $c = 10^{-2}$ mol L⁻¹. En mesurant leurs pH on trouve; pH₁ = 2; pH₂ = 3,4. 1) Montrer que l'un des acides est fort, l'autre est faible. 2) Calculer le coefficient d'ionisation (quotient du nombre de moles d'acide ionisé par le nombre de moles d'acide dissous) $\alpha = [H^+] / [AH]$; on donne $4 = 10^{0,6}$.

E12 : a) On verse une goutte (0,05 cm³) de solution d'acide chlorhydrique 4,10⁻² M dans 10 cm³ d'eau pure. Calculer le pH de la solution obtenue. b) On verse une goutte de

solution de soude $4 \cdot 10^{-2}$ M dans 10 cm^3 d'eau pure. Quel est le pH de la solution obtenue

c) Que peut-on dire de ces deux valeurs de pH trouvées par rapport au pH de l'eau pure ?
On donne $2 = 10^{0,3}$; $5 = 10^{0,7}$

E13 : Une solution S de chlorure d'hydrogène a un pH égal à 2 à 25°C . 1) Calculer la molarité en ions H^+ de cette solution. 2) On prélève 10 cm^3 de la solution S et on complète son volume avec de l'eau distillée de façon à avoir 100 cm^3 de solution S'. Quel est le pH de la solution ainsi obtenue? 3) Quel volume d'une solution de nitrate d'argent 10^{-2} M ajouté à 10 cm^3 de la solution S' précipiterait pratiquement tous les ions Cl^- si la réaction était totale?

E14 : On dissout à 25°C un volume V de chlorure d'hydrogène dans de l'eau distillée de façon à obtenir 200 cm^3 d'une solution S de pH = 2. 1) Ecrire l'équation de dissociation du chlorure d'hydrogène dans l'eau. 2) Calculer le volume V du chlorure d'hydrogène dissout? 3) On prélève 50 cm^3 de la solution S. Comment faut-il opérer pour obtenir une solution S' de pH égal à 3 ? 4) On mélange 30 cm^3 de la solution S avec 20 cm^3 d'une solution d'acide nitrique 10^{-3} M. a) Calculer les molarités des différents ions présents dans le mélange. b) Calculer son pH ; on donne $6,4 = 10^{0,8}$.

E15: On dissout à 25°C une masse m de soude pure dans de l'eau distillée de façon à obtenir 1L de solution S de pH = 12. 1) Ecrire l'équation de dissociation de la soude dans l'eau. 2) Calculer la masse de soude dissoute? 3) On prélève 50 cm^3 de la solution S. Comment faut-il opérer pour obtenir une solution S' de pH égal à 11 ? 4) On mélange 30 cm^3 de la solution S avec 20 cm^3 d'une solution de potasse 10^{-3} M. a) Calculer les molarités des différents ions présents dans le mélange. b) Calculer son pH ; on donne $1,56 = 10^{0,2}$.

E16 : Si on a un ulcère à estomac, on doit éviter de boire des solutions trop acides. On a le choix entre:

- un citron pressé qui donne 25 cm^3 de jus de pH = 2.; ce jus étant complété à 200 cm^3 par addition d'eau

- un jus d'orange de 200 cm^3 et de pH = 3,3

a) Laquelle de ces deux boissons semble préférable d'après la valeur du pH ? b) L'addition du sucre aux deux boissons peut-elle changer le choix? On donne $4 = 10^{0,6}$ et $5 = 10^{0,7}$.

Les types de tâches

TS1- Reconnaître le caractère acide ou basique d'une solution à partir de la coloration prises par le papier pH. (E2)

TS2- Classer des solutions dont on a mesuré/calculé le pH par ordre d'acidité croissante. (E3, E16)

TS3- Relier la valeur du pH à la concentration en ions H^+ (ou H_3O^+) ou en ions OH^- en solution. (E3, E9)

TS4- Lier la valeur de la conductibilité du courant par des solutions d'acides/de bases de même concentration initiale à la valeur de leur pH. (E4, E5)

TS5- Expliquer pourquoi le pH varie en fonction de la dilution d'une même quantité initiale d'une même substance/solution acide. (E6, E7, E8)

TS6- Calculer la concentration en ions hydrogène d'une solution d'acide connaissant la valeur de son pH et réciproquement. (E10, E13))

TS7- Calculer le pH de solutions d'acides ou de bases dont on connaît (dont on a déterminé) la concentration en ions H^+ ou OH^- . (E12, E14, E15)

TS8- Comparer la valeur du pH d'une solution d'acide ou de base à la valeur du pH de l'eau pure. (E12)

TS9- Dédire de la valeur du pH de deux solutions de monoacides de concentrations identiques que l'un est fort et que l'autre est faible. (E11)

TS10- Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'un acide fort. (E14)

TS11- Ecrire l'équation d'ionisation dans l'eau d'une base forte. (E15)

TC1- Connaissant la valeur du pH de diverses solutions diluées d'acide fort/de base forte établir que la dilution par 10 d'une solution d'acide fort entraîne une augmentation du pH de une unité (E7) et que la dilution par 10 d'une solution de base forte entraîne une diminution du pH de une unité. (E8)

TC2- Calculer les molarités des différents ions présents dans une solution de base forte obtenue par mélange de deux solutions (de cette même base forte ou de bases différentes) : les concentrations et les volumes des deux solutions sont donnés. (E9, E15)

TC3- Calculer les molarités des différents ions présents en solution après le mélange de deux solutions d'acides forts AH : les concentrations et les volumes des deux solutions sont donnés. (E14)

TC4- Calculer le coefficient de dissociation (quotient du nombre de moles d'acide ionisé par le nombre de moles d'acide dissous) d'un acide fort et d'un acide faible faible: $\alpha = \frac{[H^+]}{c}$. (E11)

TC5- Déterminer la concentration en ions H^+/OH^- d'une solution d'acide fort/de base forte obtenue par dilution d'un volume V_a/V_b de solution de concentration c_a/c_b . (E12)

TC6- Déterminer le pH d'une solution d'acide fort obtenue par dilution d'un volume donné d'une solution initiale de pH connu pour obtenir un volume V_f de solution. (E13, E16)

TC7- Calculer la quantité de matière en ions indifférents présents dans un volume V d'une solution d'acide fort dont on connaît le pH. (E13)

TC8- Calculer le volume de chlorure d'hydrogène dissous dans un volume V qui permet d'obtenir une solution de pH donné. (E14)

TC9- Calculer la masse de soude à dissoudre dans un volume V pour obtenir une solution de pH donné. (E15)

TC10- Indiquer le mode opératoire permettant d'obtenir une solution d'acide fort de pH donné en utilisant un volume V_i de solution initiale dont on connaît le pH_i . (E14)

TC10'- Indiquer le mode opératoire permettant d'obtenir une solution de base forte de pH donné en utilisant un volume V_i de solution initiale dont on connaît le pH. (E15)

Les techniques

TS1- C'est une connaissance pratique abordée en TP

TS2- Utiliser la relation de définition du pH : $[H^+] = 10^{-pH}$

"Plus le pH est grand, plus la concentration en ions H^+ (qui caractérise l'acidité d'une solution) est faible et réciproquement"

TS3- Utiliser la relation de définition du pH ($[H^+] = 10^{-pH}$) et celle du produit ionique de l'eau ($[H^+][OH^-] = 10^{-14}$)

" $[H^+] = 10^{-pH}$ et le produit $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ est constant. Si $[H^+]$ diminue alors $[OH^-]$ augmente. "Une augmentation de pH correspond à une augmentation de la basicité et réciproquement"

TS4- Plus une solution contient des ions, plus elle conduit le courant. Donc à la plus grande conductibilité correspond la concentration en ions H^+ ou OH^- la plus grande donc au pH le plus faible pour une solution d'acide et au pH le plus fort pour une concentration de base

TS5- $pH = -\log [H^+]$ donc *"L'addition d'eau à un acide fait diminuer la concentration molaire des ions H^+ en solution, le pH augmente"*

TS6- Utiliser la relation de définition du pH : $[H^+] = 10^{-pH}$, soit $pH = -\log [H^+]$

TS7- Utiliser la relation de définition du pH ($[H^+] = 10^{-pH}$) et celle du produit ionique de l'eau ($[H^+][OH^-] = 10^{-14}$: $pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-14}/[OH^-]$)

TS8- Utiliser ionique de l'eau ($[H^+][OH^-] = 10^{-14}$). Dans l'eau pure, $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, donc le $pH = 7$

TS9- Utiliser la relation de définition du pH : $[H^+] = 10^{-pH}$, soit $pH = -\log [H^+]$

"Si on a plusieurs solutions d'acides de concentrations égales, l'acide le plus fort est celui dont le pH est le plus faible. Pour un acide fort, $[H^+] = c$, pour un acide faible, $[H^+] < c$ ". Donc pour un acide fort, $pH = -\log c$, pour un acide faible, $pH > -\log c$.

TS10- Réaction d'ionisation pour un acide fort : $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$

TS11- Réaction d'ionisation pour une base forte : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

TC1- Utiliser la relation de définition du pH : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

- Pour une solution d'acide fort comme HCl, en solution, $[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = c$

- Lorsque c est divisé par 10, le pH = $-\log c/10$ augmente d'une unité (+ log 10)

- Pour une solution de base forte si $[\text{OH}^-] = c$ est divisé par 10, $[\text{H}^+]$ est multiplié par 10, donc le pH diminue d'une unité (Utilisation du produit ionique de l'eau ($[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$))

TC2- Calculer la quantité de matière de base contenue dans les solutions mises en présence : $n = c_b \cdot V_b$

- Ecrire l'équation de dissociation de la soude ou de la potasse dans l'eau.

- Calculer la quantité de matière des ions OH^- et Na^+ ou K^+ contenues dans chaque solution : Pour la solution 1, $(n_{\text{OH}^-})_1 = (n_{\text{Na}^+})_1 = c_1 V_{b,1}$, pour la solution 2, $(n_{\text{OH}^-})_2 = (n_{\text{Na}^+})_2 = c_2 V_{b,2}$ (ou = n_{K^+}), par conséquent dans le mélange, $(n_{\text{OH}^-})_{\text{total}} = c_1 V_{b,1} + c_2 V_{b,2}$, etc.

- En déduire la concentration des ions, par exemple : $[\text{OH}^-] = (c_1 V_{b,1} + c_2 V_{b,2}) / (V_{b,1} + V_{b,2})$

TC3- Calculer la quantité de matière d'acide contenue dans les solutions mises en présence : $n = c_a \cdot V_a$

- Ecrire l'équation de dissociation des deux acides dans l'eau.

- Calculer la quantité de matière des ions H^+ , A_1^- et A_2^- contenus dans chaque solution et en déduire la quantité de matière dans le mélange

- Calculer la concentration des ions dans le mélange

TC4- Ecrire les équations d'ionisation dans l'eau des deux acides : $\text{AH}_1 \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}_1^-$; $\text{AH}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}_2^-$

- Pour un acide fort, $[\text{H}^+] = c$, donc $\alpha = 1$, pour un acide faible, $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$: $\alpha = 10^{-\text{pH}}/c$.

TC5- Ecrire l'équation de dissociation de l'acide fort/ de la base forte dans l'eau.

- Calculer la quantité de matière en ions H^+/OH^- dans le volume prélevé $n = c_a V_a$ (ou $c_b V_b$)

- Calculer la concentration dans le volume final V_f : par exemple, $[\text{H}^+] = c_a V_a / V_f$

TC6- Utiliser la relation de définition du pH : $[\text{H}^+]_{\text{initial}} = 10^{-\text{pH}_{\text{initial}}}$

- $[\text{H}^+]_{\text{final}} = [\text{H}^+]_{\text{initial}} / V_f = 10^{-\text{pH}_{\text{initial}}} / V_f$

- $\text{pH}_{\text{final}} = -\log (10^{-\text{pH}_{\text{initial}}} / V_f)$

TC7- Ecrire l'équation de dissociation de l'acide fort dans l'eau

- Calculer la quantité de matière en ions H^+ dans le volume V de solution $n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot V$

- Utiliser la relation de définition du pH : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

- alors, $n_{\text{H}^+} = n_{\text{A}^-} = 10^{-\text{pH}} \cdot V$

TC8- Ecrire l'équation de dissociation de l'acide fort dans l'eau

- Utiliser la relation de définition du pH : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$

- Calculer la quantité de matière en ions H^+ dans le volume V de solution $n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot V$

- Pour un acide fort, $n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCl(gaz)}} = V_{\text{gaz}} / V_M$

TC9- Ecrire l'équation de dissociation de la soude dans l'eau.

- Utiliser la relation de définition du pH ($[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$) et celle du produit ionique de l'eau ($[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$)

- En déduire la quantité de matière de soude à dissoudre $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{OH}^-} = (10^{-14} / [\text{H}^+]) \cdot V = (10^{-14} / 10^{-\text{pH}}) \cdot V$

- Calculer $m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}}$

TC10- Exprimer la quantité de matière en ions H^+ dans le volume v_i de solution $n_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot v_i$

- Utiliser la relation de définition du pH : $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$. Donc $n_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}_i} \cdot v_i$

- Exprimer l'égalité des quantités de matière dans le volume v_i de la solution initiale et dans le volume V de la solution finale : $10^{-\text{pH}_i} \cdot v_i = 10^{-\text{pH}_f} \cdot V$

- En déduire le volume V de la solution finale (donc le volume de la fiole jaugée à utiliser)

TC10' Exprimer la quantité de matière en ions OH^- dans le volume v_i de solution $n_{\text{OH}^-} =$

$[\text{OH}^-] \cdot v_i$

- Utiliser la relation de définition du pH ($[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$) et celle du produit ionique de l'eau ($[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$). Donc $n_{\text{OH}^-} = (10^{-14}/10^{-\text{pH}_i}) \cdot v_i$

- Exprimer l'égalité des quantités de matière dans le volume v_i de la solution initiale et dans le volume V de la solution finale : $(10^{-14}/10^{-\text{pH}_i}) \cdot v_i = (10^{-14}/10^{-\text{pH}_f}) \cdot V$

- En déduire le volume V de la solution finale (donc le volume de la fiole jaugée à utiliser)

Chapitre "Réaction entre un acide fort et une base forte en solution aqueuse"

Les exercices

E1 : On ajoute 25 cm³ d'une solution de soude 0,4 M à 100 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M. 1) Quel est le pH du mélange obtenu ? 2) Quelle masse de chlorure de sodium peut-on obtenir après évaporation totale du mélange?

E2 : Quelle masse d'hydroxyde de sodium faut-il dissoudre dans 250 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 M pour atteindre l'équivalence acido-basique ?

E3 : A 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,2 M, on ajoute 3 gouttes d'une solution de B.B.T. On ajoute à la solution précédente 15 cm³ d'une solution de soude 0,1 M. 1) Quelles sont les teintes de cet indicateur en milieu neutre, acide et basique? 2) Dans le mélange précédent, a-t-on $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ou bien le contraire? Quelle est la teinte de l'indicateur dans ce mélange?

E4 : a) Quelle est la quantité d'ions H^+ présents dans 50 cm³ d'une solution de chlorure d'hydrogène 0,2 M ? b) Quelle est la quantité d'ions OH^- présents dans 50 cm³ d'une solution de soude 0,3 M ? c) On mélange 50 cm³ de la solution acide et 50 cm³ de la solution basique: on obtient donc 100 cm³ de mélange. Calculer la concentration des ions présents dans le mélange.

E5 : On prend 150 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M, on y verse 50 cm³ d'une solution de soude 0,2 M. On obtient un mélange. a) Le mélange obtenu est-il neutre, acide ou basique? b) Calculer les molarités des différents ions présents dans ce mélange.

E6 : On introduit 20 cm³ d'une solution HCl 10⁻² M dans 19 cm³ d'une solution NaOH 10⁻² M. 1) Calculer la molarité des ions H^+ dans la solution obtenue. 2) Quelle est la valeur de cette molarité si l'on mélange à présent 20 cm³ de solution acide avec 19,8 cm³ de solution basique?

E7 : On dissout le chlorure d'hydrogène dans 200 cm³ d'une solution de soude de concentration 0,5 M. Quel volume de gaz HCl, mesuré dans les conditions du laboratoire, faut-il mettre en solution pour obtenir une solution finale de pH 7 ?

E8 : A un litre de solution d'acide chlorhydrique de molarité 10⁻² mol. L⁻¹, on ajoute progressivement une solution de soude de concentration molaire 10 mol. L⁻¹. Le compte-goutte que l'on utilise donne 20 gouttes pour 1 cm³ de liquide. 1) Quelle sera la molarité en ions lorsqu'on aura ajouté: 1 goutte de soude? 6 gouttes de soude? 2) Combien faudra-t-il verser de gouttes pour avoir une solution neutre?

E9 : On dispose de 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 1 M. 1) Quel volume de solution de soude 0,4 M faut-il verser dans la solution précédente pour obtenir l'équivalence acido-basique ? Calculer la masse de chlorure de sodium dissous à l'équivalence. 2) Reprendre les questions précédentes dans le cas où on ajoute de l'eau distillée aux 10 cm³ de la solution acide afin que son volume devienne égal à 20 cm³.(???)

E10 : On verse le contenu d'une burette (25 cm³) remplie de solution de soude 0,4 M dans 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M. 1) Est-on à l'équivalence acido-basique ? Le milieu est-il alors acide ou basique? 2) Calculer la concentration des ions OH^- , Na^+ et Cl^- dans cette solution. 3) On verse dans ce mélange une solution de sulfate de fer (II) en excès. Comment vari le pH de cette solution? Calculer la masse du précipité obtenu.

E11 : Pour atteindre l'équivalence, il faut verser 12,5 cm³ de solution de soude 0,1 M à 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique. 1) Quelle est la concentration de la solution chlorhydrique? 2) Montrer que si on ajoute de l'eau distillée au volume de la solution à

doser, le volume de soude à verser jusqu'à l'équivalence ne sera pas modifié.

Les types de tâches

TS1- Déterminer la quantité de matière en ions hydrogène présents dans V_a cm³ d'une solution d'acide fort de concentration c_a . (E4)

TS2- Déterminer la quantité de matière en ions OH⁻ présents dans V_b cm³ d'une solution de soude de concentration c_b . (E4)

TC1- Calculer le pH (la concentration des ions, estimer l'acidité) de la solution obtenue lors du mélange d'une solution d'acide fort et de base forte dont on connaît les volumes et les concentrations molaires. (E1)

TC2- Calculer la masse d'hydroxyde de sodium à ajouter à un volume V_a d'acide fort de concentration molaire donnée pour atteindre l'équivalence acido basique. (E2).

TC3- Déterminer la teinte prise par le BBT dans une solution obtenue après mélange d'un volume V_a d'acide fort de concentration c_a et d'un volume V_b de soude de concentration c_b (E3)

TC4- Calculer la concentration en ions H⁺ (et/ou en ions OH⁻) dans une solution obtenue après mélange d'un volume V_a d'acide fort de concentration c_a et d'un volume V_b de soude de concentration c_b . (E4 E5, E6, E10)

TC5- Calculer la concentration des différents ions présents après mélange d'un volume V_a d'acide fort de concentration c_a et d'un volume V_b de soude de concentration c_b . (E5, E8, E10)

TC6- Calculer le volume de chlorure d'hydrogène (gaz) à dissoudre dans un volume V_b de soude de concentration c_b pour obtenir une solution de pH 7. (E7)

TC7- Déterminer le volume d'une solution de soude de concentration c_b à ajouter à un volume V_a d'une solution d'acide fort de concentration c_a pour obtenir une solution neutre. (E8, E9)

TC8- Calculer la quantité de matière des ions indifférents présents dans le mélange d'un volume V_b d'une solution de soude de concentration c_b et d'un volume V_a d'une solution d'acide fort de concentration c_a à l'équivalence acido-basique. (E9)

TC9- Calculer la concentration des ions majoritaires présents dans le mélange d'un volume V_b d'une solution de soude de concentration c_b et d'un volume V_a d'une solution d'acide fort de concentration c_a (E10).

TC10- Indiquer comment varie le pH de la solution contenant des ions OH⁻ lorsqu'on ajoute dans ce mélange une solution de sulfate de fer II en excès.- Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte

TC11- Déterminer la concentration c_a d'une solution d'acide fort de volume V_a à mettre en présence avec un volume V_b de base forte de concentration c_b pour atteindre l'équivalence. (E11)

TC12 - Montrer que si on ajoute de l'eau distillée au volume de la solution d'acide à doser, le volume de soude à verser jusqu'à l'équivalence ne sera pas modifié

Les techniques

TS1- Pour une solution d'acide fort comme HCl, en solution, $[H^+] = c_{HCl} = c_a$ donc $n_{H^+} = c_a \cdot V_a$

TS2- Pour une solution de base forte, en solution, $[OH^-] = c_b$ donc $n_{OH^-} = c_b \cdot V_b$

TC1- Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

- Calculer les quantités de matière en ions H⁺ et en ions OH⁻ dans chacune des solutions d'acide fort et de base forte

- Déduire de la comparaison de ces quantités de matière, si des ions H⁺ ou OH⁻ sont en excès après le mélange

- Déterminer la concentration en ions H⁺ ou en ions OH⁻ dans la solution obtenue après mélange

- En déduire la valeur du pH/l'acidité

- TC2-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer la quantité de matière de soude à ajouter à un volume V_a d'acide fort de concentration molaire donnée (c_a) pour atteindre l'équivalence.
 - En déduire la masse de soude à dissoudre pour obtenir l'équivalence.
- TC3-** Indiquer la coloration prise par le BBT en milieu acide, neutre ou basique.
- Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
 - Calculer les quantités de matière en ions H^+ et en ions OH^- dans chacune des solutions d'acide fort et de base forte.
 - Déterminer les concentrations en ions H^+ et en ions OH^- dans la solution obtenue après mélange
 - Déduire de la comparaison des concentrations en ions H^+ et en ions OH^- la teinte prise par le BBT.
- TC4-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer les quantités de matière en ions H^+ et en ions OH^- dans chacune des solutions d'acide fort et de base forte
 - Déterminer les concentrations en ions H^+ et en ions OH^- dans la solution obtenue après mélange
 - En déduire le caractère acide neutre ou basique de la solution obtenue après mélange
- TC5-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer les quantités de matière en ions H^+ et en ions OH^- dans chacune des solutions d'acide fort et de base forte
 - Déterminer les concentrations des ions H^+ , des ions OH^- (E1, E3, E4, E10) et des ions indifférents dans la solution obtenue après mélange. (E5, E7, E9, E10)
- TC6-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Associer à la valeur du pH (= 7), l'équivalence lors de l'ajout d'un acide fort à une base forte
 - Calculer la quantité de matière de d'acide à ajouter à un volume V_b de base forte de concentration molaire donnée pour atteindre l'équivalence.)
 - En déduire le volume de chlorure d'hydrogène gazeux à dissoudre pour obtenir l'équivalence.
- TC7-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Associer à la valeur du pH (= 7), l'équivalence lors de l'ajout d'un acide fort à une base forte.
 - Calculer la quantité de matière de soude à ajouter à un volume V_a d'acide fort de concentration molaire donnée (c_a) pour atteindre l'équivalence.
 - En déduire le volume V_b de la solution de soude à ajouter.
- TC8.** - Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer la quantité de matière de soude à ajouter à un volume V_a d'acide fort de concentration molaire donnée (c_a) pour atteindre l'équivalence.)
 - En déduire les quantités de matière des ions indifférents présents dans le mélange
- TC9-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer les quantités de matière en ions H^+ et en ions OH^- dans chacune des solutions d'acide fort et de base forte)
 - Déterminer les concentrations des ions OH^- (E1, E3, E4, E10) et des ions indifférents dans la solution obtenue après mélange. (E5, E7, E9, E10)
- TC10-** Ecrire l'équation de la réaction entre les ions OH^- et les ions Fe^{2+}
- En déduire que la formation du précipité entraîne une diminution de la concentration en ions OH^- dans la solution et donc que le pH diminue.
- TC11-** Ecrire l'équation de la réaction entre un acide fort et une base forte
- Calculer la quantité de matière en ions OH^- dans la solution de base forte.
 - En déduire la quantité de matière d'acide fort à ajouter à un volume V_b de base forte de concentration molaire c_b pour atteindre l'équivalence.
 - En déduire la concentration c_a de la solution d'acide fort de volume V_a .

TC12- Calculer la quantité de matière en ions H^+ présents dans le volume V_a prélevé : $n_a = c_a \cdot V_a$

- Dire que cette quantité de matière ne varie pas lorsque on ajoute $x \text{ cm}^3$ d'eau.

- Exprimer la quantité de matière de base réagissant à l'équivalence avec cette quantité de matière d'acide : $n_b = c_b \cdot V_{b,E}$.

- En déduire que $V_{b,E}$ est inchangé.

2- Dans l'ouvrage de terminale

Les objectifs figurant dans les instructions officielles (programme 2006)

O1. Appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre ionique de l'eau et aux réactions acide-base d'une manière générale.

O2. Classifier les acides et les bases en fonction de leur constante d'acidité K_a ou de basicité K_b .

O3. Etablir pour un couple acide-base la relation $K_a \cdot K_b = K_e$.

O4. Utiliser le couple de référence H_3O^+ / H_2O pour comparer les forces des couples acide-base entre eux.

O5. Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte en fonction de sa concentration initiale.

O6. Etablir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide faible ou de base faible en fonction de sa concentration initiale et de la constante d'acidité.

O7. Appliquer l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide ou de base au calcul des concentrations initiales.

O8. Réaliser les expériences de dosage acide-base.

O9. Déterminer à l'aide des courbes d'évolution du pH relatives aux dosages acide-base: la force de l'acide ou de la base ; la concentration initiale de la solution aqueuse acide ou basique utilisée; le point d'équivalence et éventuellement celui de demi-équivalence.

Remarque : les solutions tampon et les indicateurs colorés ne doivent pas faire l'objet d'applications numériques

Chapitre "Les acides et les bases"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

1) Donner les définitions d'une base et d'un acide selon BRØNSTED.

2) Un acide de BRØNSTED peut-il être une entité chimique chargée? si oui donner des exemples.

3) Une base de BRØNSTED peut-elle être une entité chimique chargée? Si oui donner des exemples.

4) Qu'est-ce qu'une réaction acide-base ?

5) Quelle différence y a-t'il entre les formules de l'acide et de sa base conjuguée ?

6) Combien de couples acide-base interviennent dans une réaction acide-base ?

7) Qu'est-ce qu'un amphotère acide-base?

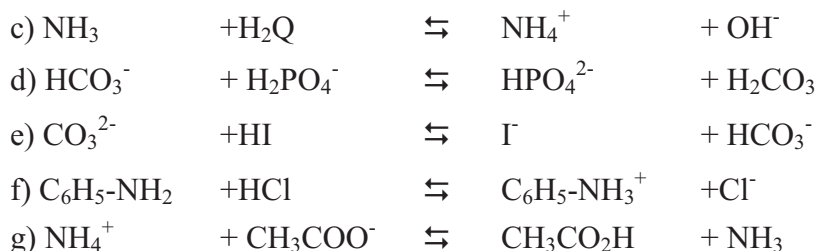
E1 : Parmi les entités suivantes, préciser celles qui sont des acides ou des bases selon BRØNSTED.

HNO_3 ; CO_3^{2-} ; H_2S ; NH_4^+ ; $CH_3CO_2^-$; H_3PO_4 ; PO_4^{3-} ; SO_4^{2-} et S^{2-} .

E2 : 1) Parmi les entités suivantes, quelles sont celles qui, groupées par deux, forment un couple acide-base? HS^- ; SO_4^{2-} ; CH_3CO_2H ; H_2S ; Cl^- ; NH_3 ; OH^- ; S^{2-} ; NH_4^+ , H_2O ; $H_2PO_4^-$; NH_2^- , PO_4^{3-} ; H_3O^+ et HCl . 2) Ecrire pour chaque couple acide-base l'équation de la demi réaction correspondante. 3) Quelles sont les entités amphotères?

E3 : Pour chacune des équations chimiques suivantes. identifier les acides et leurs bases conjuguées:





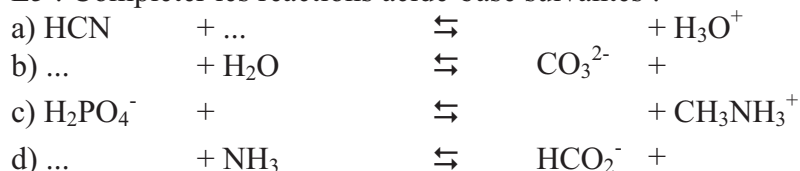
E4 : On considère les bases de BRØNSTED suivantes : S^{2-} ; OH^- ; HCO_3^- et HPO_4^{2-}

1°) Trouver la forme acide conjuguée correspondant A chaque base.

2°) Ecrire pour chaque couple acide/base l'équation de la demi réaction correspondante.

3°) Ecrire dans chaque cas la réaction acide-base mettant en jeu l'un des couples acide/base précédent et le couple de l'eau.

E5 : Compléter les réactions acide-base suivantes :



E6 : 1) Quels sont les couples acide/base montrant que l'ammoniac est un amphotère ? 2)

Ecrire la réaction acide-base mettant en jeu ces deux couples.

Les types de tâches

TS11- Donner les définitions d'un acide et/ou d'une base selon Brønsted (TdC1)

TS12- Citer des exemples d'acide et/ou de bases selon Bronsted (TdC2, TdC3)

TS13- Donner la définition d'une réaction acide-base (TdC4)

TS14- Donner la différence entre les formules d'un acide et de sa base conjuguée ? (TdC5)

TS15- Donner la définition d'un amphotère acide-base (TdC7)

TS1- Identifier, parmi plusieurs entités chimiques représentées par leur formule (sous forme moléculaire ou ionique), celles qui sont des acides ou des bases selon Bronsted. (E1)

TS2- Identifier les couples acide/base conjugués dans une liste d'entités et écrire les équations de $\frac{1}{2}$ réaction qui leur correspond. (E2, E4)

TS3- Ecrire la formule d'un acide connaissant celle de sa base conjuguée et inversement (E4)

TS4- Identifier, parmi plusieurs entités chimiques représentées par leurs formules (sous forme moléculaire ou ionique), celles qui sont amphotères. (E2, E6)

TS5- Ecrire l'équation de réaction mettant en jeu un couple acide base et le couple de l'eau. (E4)

TS6- Identifier les couples mis en jeu dans une réaction acide base. (E3)

TS7- Ecrire une équation de réaction mettant en jeu deux couples acide/base. (E5, E6)

Les techniques

TS1 : La seule technique à utiliser pour ce type de tâches est de faire apparaître un transfert de protons d'une entité chimique à une autre. Elle repose sur la définition des acides et des bases selon le modèle de Brønsted : «*Un acide est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant céder un proton*», «*Une base est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant capter un proton*»

TS2 et TS3 : La résolution de ces tâches nécessite l'identification des entités pouvant participer à un échange de proton et l'application de la représentation des couples acide/base conjugués par des demi équations d'échange de proton «*pour un couple Ai/Bi, on a la demi réaction : $\text{Ai} \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}^+$, soit Acide \rightleftharpoons Base conjuguée + H^+* »

TS4 : La technique qui permet de résoudre ce type de tâche consiste en l'écriture des équations d'échange de protons entre les entités chimiques et en l'identification de leur double comportement en temps que donneur et accepteur de proton. Le discours ci-

dessous justifie cette technique : certaines espèces peuvent participer à deux couples en étant l'acide de l'un et la base de l'autre. On dit qu'elles sont amphotères. Par exemple H_2O est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ et la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$; de même NH_3 par rapport à NH_2^- et à NH_4^+ ou HCO_3^- par rapport à CO_3^{2-} et à H_2CO_3 . Un composé amphotère se comporte donc selon le partenaire auquel il est opposé, comme un acide ou comme une base.

TS5, TS6 et TS7 : La technique à mettre en œuvre pour ces types de tâches consiste à utiliser le schéma général d'une réaction acide-base ($\text{Acide}_1 + \text{Base}_2 \rightleftharpoons \text{Base}_1 + \text{Acide}_2$ où 1 et 2 désignent les deux couples) en tenant compte lorsque cela est nécessaire du comportement basique ou acide de l'eau. Autrement dit, l'ensemble de deux espèces associées dans le même équilibre constitue un couple acide-base conjugué. Un acide peut être une molécule (HCl , CH_3COOH , H_2O ,...) ou un anion (HCO_3^- ,...) et sa base conjuguée est un anion (Cl^- , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , OH^-), mais ce peut être aussi un cation (NH_4^+ , H_3O^+ ,...) et sa base conjuguée est alors une molécule (NH_3 , H_2O ,...). Réciproquement, une base peut être une molécule ou un anion.

Dans le manuel, les discours justifiant cette technique sont les suivants :

« Une réaction acide-base est une réaction où se produit un transfert de protons sans transfert d'électrons. La forme générale de l'équation chimique correspondante est :

$A_i + B_j \rightleftharpoons B_i + A_j$ [...] On remarque que les demi réaction correspondant aux couples acide-base A_j/B_j sont écrites de telle sorte que par addition les protons disparaissent de l'équation chimique de la réaction (écrite sous sa forme générale) ».

"Si le soluté est un acide, l'eau capte le proton cédé par l'acide et joue le rôle d'une base ; il intervient le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Si le soluté est une base, l'eau cède un proton à la base, elle joue alors le rôle d'un acide ; il intervient le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ "

Chapitre "Loi d'action de masse et conditions d'évolution pour les réactions acide-base"

Les exercices

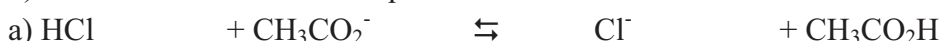
TESTONS NOS CONNAISSANCES

- 1) Comment faut-il procéder pour prévoir quelle réaction est possible spontanément dans un système?
- 2) Peut-on comparer la force d'un acide à celle d'une base ?
- 3) A quel acide de référence compare-t-on les acides?
- 4) Quel est le couple acide/base de référence ?
- 5) Quelle réaction acide-base faut-il considérer pour définir la constante d'acidité ?
- 6) Quelle réaction acide-base faut-il considérer pour définir la constante de basicité ?
- 7) La base conjuguée d'un acide fort est-elle inerte?
- 8) L'acide conjugué d'une base forte est-il inerte ?
- 9) L'acide conjugué d'une base faible est-il fort?
- 10) Quelle relation y-a-t-il entre les constantes d'acidité et de basicité d'un même couple?

E1 : On donne à 25°C les pKa des couples acide/base suivants :

HCl/Cl^- , pKa=-7 ; HF/F^- , pKa=3,2; HClO/ClO^- pKa=7,5 ; $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ pKa = 4,75.

1) Calculer les constantes d'équilibre des réactions écrites ci-dessous



2) Comparer dans chaque cas la force des acides et la force des bases mises en jeu. Commenter.

E2 : Le tableau ci-dessous indique les pKa de quelques couples acides/bases à 25°C :

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: pKa = 4,75 ; $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$: pKa = 3,75

$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: pKa = 9,25 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$: pKa = 10,8

$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$: $\text{pK}_a = 1,94$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$: $\text{pK}_a = 4,2$

1) Calculer la constante de basicité relative à chaque couple acide/base.

2) Classer les acides par ordre de force décroissante et les bases conjuguées par ordre de force croissante. Commenter

E3 : 1) Ecrire les équations des réactions de l'eau avec les bases CN^- ; NO_2^- et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$.

2) Donner l'expression usuelle de la loi d'action de masse pour chaque équation écrite.

E4 : On considère les couples acide/base suivants :

$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ($\text{pK}_{a,1} = 1,94$) et $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ ($\text{pK}_{a,2} = 3,75$).

1) Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu ces deux couples avec HSO_4^- écrit à gauche.

2) Comparer la force des acides et la force des bases.

3) Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes (S1) et (S2) dont la composition est la suivante:

a) Système (S1) : $[\text{HSO}_4^-] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_2^-] = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$

b) Système (S2) : $[\text{HSO}_4^-] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,004 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{HCO}_2^-] = 0,0005 \text{ mol.L}^{-1}$

Que peut-on conclure dans chaque cas ?

E5 : Le pK_a de l'acide cyanhydrique HCN est égal à 9,30 et celui de l'acide fluorhydrique HF est égal à 3,45. Laquelle des bases CN^- ou F^- est la plus forte?

Les types de tâches

TS11- Définir le couple de référence permettant de comparer les forces des couples acide-base entre eux. (TdC2 à 4)

TS12- Indiquer la réaction acide base à prendre en compte pour définir la constante d'acidité/de basicité. (TdC5 et 6)

TS13- Reconnaître le caractère inerte, faible ou fort de la base (acide) conjuguée d'un acide (base) fort ou faible. (TdC7 à 9)

TS14- Donner la relation entre les constantes d'acidité et de basicité d'un même couple acide/base. (TdC10)

TS1- Ecrire l'équation de réaction d'un acide (d'une base) avec l'eau et établir l'expression de la constante K_a (K_b). (E3)

TS2- Comparer les forces respectives d'acides/de bases connaissant les valeurs des pK_a des couples acide/base. (E1, E4)

TS3- Connaissant les valeurs des pK_a des couples acide/base; classer les acides (les bases) par ordre de force décroissante (croissante) (E2, E5)

TS4- Calculer la constante K_b d'un couple acide/base connaissant la valeur de son pK_a (E2)

TC1- Calculer la constante d'équilibre d'une réaction acide base connaissant la valeur des pK_a des couples mis en jeu (E1, E4)

TC2- Appliquer la loi d'action de masse et prévoir le sens d'évolution d'un système dont on connaît la composition initiale. (TdC1 et E4)

Les techniques

TS1 : Il s'agit d'appliquer les relations de définition des constantes d'acidité et de basicité à des cas particuliers. La constante K_a est associée à l'équilibre $\text{Acide } i + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base } i + \text{H}_3\text{O}^+$, le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ étant le couple de référence et $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base } i]/[\text{Acide } i]$, la constante K_b est la constante de l'équilibre $\text{Base } i + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Acide } i + \text{OH}^-$, soit $K_b = [\text{Acide } i][\text{OH}^-]/[\text{Base } i]$. Les notations $\text{pK}_a = -\log K_a$ et $\text{pK}_b = -\log K_b$ sont introduites.

TS2, TS3 : La technique permettant de résoudre ces types de tâches est construite à partir du tableau donnant le classement des différents couples acide/base figurant dans le manuel : plus la constante K_a est grande (pK_a faible) plus l'acide est fort et sa base

conjugué faible. Les bases conjuguées des acides forts ($pK_a < 0$) et les acides conjugués des bases fortes ($pK_a > 14$) sont dits indifférents.

TS4 : Il s'agit de considérer que pour un acide et une base conjuguée, le K_a de l'acide et le K_b de la base conjuguée sont liés par la relation : $K_a K_b = K_e$, avec $K_e = 10^{-14}$ à 25°C et donc $pK_a + pK_b = pK_e = 14$; En fait, la constante K_b est inutile, puisqu'elle est directement liée à la constante d'acidité K_a et c'est le pK_a , qui caractérise « le couple ».

TC1 : L'accomplissement de ce type de tâches nécessite d'associer à la réaction d'équation bilan (acide1 + base2 \rightleftharpoons base1 + acide2) les réaction des deux couples avec l'eau :

Acide1 + H₂O \rightleftharpoons Base1 + H₃O⁺, de constante $K_{a1} = \frac{[H_3O^+][Base1]}{[Acide1]}$

Acide2 + H₂O \rightleftharpoons Base2 + H₃O⁺, de constante $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][Base2]}{[Acide2]}$

La constante K de la réaction acide-base $K = \frac{[base1][acide2]}{[acide1][base2]}$ est donc égale au rapport K_{a1}/K_{a2} soit à la valeur $10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$. Il est alors possible de comparer la force respective des couples mis en jeu : « En comparant à l'unité la valeur de la constante d'équilibre nous distinguons trois cas :

* $K > 1$: l'acide1 est plus fort que l'acide2 ; la base 2 est plus forte que la base 1.

* $K < 1$: l'acide 2 est plus fort que l'acide 1 ; la base 1 est plus forte que la base 2.

* $K = 1$: les acides 1 et 2 sont de même force et il en est de même que la base 2. »

TC2 : Pour répondre à la question il faut considérer la composition du système à l'état initial et introduire dans l'expression du produit des concentrations $\Pi = \frac{[base1][acide2]}{[acide1][base2]}$ les valeurs des concentrations initiales. Après avoir déduit la valeur de la constante K de la réaction à partir des K_a des couples mis en jeu, la comparaison de la valeur de Π à celle de K permet de répondre : "Si $\Pi < K$, la réaction directe se produit spontanément ; si $\Pi > K$, c'est la réaction inverse qui se produit spontanément"

Chapitre "pH des solutions aqueuses"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

- 1) Quand dit-on qu'une solution est neutre ?
- 2) Quand dit-on qu'une solution est basique?
- 3) Quand dit-on qu'une solution est acide ?
- 4) Dans une solution d'acide fort de concentration $c = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ peut-on considérer comme négligeable la molarité des ions OH⁻ devant celle des ions H⁺ ?
- 5°) Pour une solution d'acide fort peut-on considérer comme négligeable la molarité de l'acide devant celle de sa base conjuguée?
- 6°) La relation $pH = -\log c$ donnant le pH d'une solution d'acide fort est elle toujours valable?
- 7°) Pour une base forte peut-on considérer comme négligeable la molarité de la base devant celle de son acide conjugué?
- 8°) La relation $pH = 14 + \log c$ donnant le pH d'une solution de base forte est elle toujours valable?
- 9°) Pour une solution d'acide faible peut-on toujours négliger la molarité des ions OH⁻ devant celle de H⁺ quel que soit le pH de la solution ?
- 10°) Pour une solution de base faible peut-on négliger la molarité des ions H⁺ devant celle de OH⁻ quel que soit le pH de la solution ?

E1 : Une bouteille d'eau minérale porte l'indication suivante $pH = 6,3$. Calculer les molarités en ions H⁺ et en ions OH⁻ de cette eau minérale.

E2 : Calculer les molarités en ions H⁺ et en ions OH⁻ dans les milieux aqueux suivants:

a) jus de citron $pH = 2,3$; b) jus de poire $pH = 3,6$; c) jus de carotte $pH = 4,9$.

E3 : Un échantillon de sang est analysé; la molarité en ions hydrogène H⁺ trouvée est égale à $4,8 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹. 1) Calculer la molarité en ions hydroxyde OH⁻. 2) Cet échantillon est-il acide, basique ou neutre ?

E4 : La molarité en ions hydrogène H^+ d'une bière commerciale est égale à $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Quel est son pH?

E5 : Calculer le pH des solutions aqueuses d'acide forts suivants : 1) HCl 0,2M ; 2) HI 0,05M ; HNO₃ $2 \cdot 10^{-4}$ M.

E6 : On fait barboter du chlorure d'hydrogène gaz dans un certain volume d'eau qu'on ajuste par la suite à 200 cm³. La mesure du pH donne pH = 3,5. 1) Calculer la molarité de toutes les entités présentes. 2) Déterminer la quantité de HCl dissoute exprimée en litre.

Le volume molaire des gaz est égal à 24 L dans les conditions de l'expérience.

E7 : A 200 cm³ d'une solution d'acide nitrique de pH = 2,4 on ajoute 200 cm³ d'eau. Déterminer le pH de la nouvelle solution et la molarité des entités présentes.

E8 : Calculer le pH d'une solution obtenue en dissolvant 8 g de soude dans assez d'eau pour obtenir 400 cm³ de solution.

E9 : Calculer le pH d'une solution obtenue en dissolvant 0,056g de potasse dans assez d'eau pour obtenir 100 cm³ de solution et la molarité de toutes les entités présentes.

E10 : La molarité en ions hydroxyde OH⁻ d'une solution de soude est égale à 0,63 mol.L⁻¹. 1) Calculer le pH de la solution. 2) En déduire la molarité initiale c de la solution de soude.

E11 : Une solution aqueuse d'acide nitrique HNO₃ contient 3,15 g d'acide nitrique par litre. 1) Calculer la molarité des différentes espèces en solution. 2) En déduire que l'acide nitrique est un acide fort.

E12 : Le pK_a du couple NH₄⁺/NH₃ est égal à 9,25. Une solution aqueuse d'ammoniac à un pH égal à 10,8. Calculer la concentration initiale de l'ammoniac.

E13 : Le pK_a de l'acide méthanoïque est égal à 3,75. Le pH d'une solution d'acide méthanoïque est égal à 2,5. Déterminer la concentration initiale de l'acide.

E14 : Le pK_a du couple CH₃NH₃⁺/CH₃NH₂ est égal à 10,72. Déterminer la constante de basicité de la méthylamine. On considère une solution aqueuse de méthylamine dont le pH est égal à 11, calculer la molarité initiale de la solution de base.

E15: Une solution d'acide propanoïque à un pH égal à 2,70. 1) Déterminer la molarité de toutes les entités présentes en solution et la molarité initiale de la solution d'acide. 2) En déduire le coefficient de dissociation α de cet acide.

Pour un électrolyte (électriquement neutre) on définit le coefficient d'ionisation ou de dissociation α :

$\alpha = (\text{quantité de l'électrolyte ionisé ou dissocié}) / (\text{quantité totale de l'électrolyte dissout})$

On donne pK_a (CH₃CH₂CO₂H/CH₃CH₂CO₂⁻) = 4,87.

E16 : On donne pK_a (CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻) = 4,74 et pK_a (HClO/ ClO⁻) = 7,5

On considère deux solutions d'acide éthanoïque (S1) et d'acide hypochloreux (S2) de même molarité. Le pH de (S1) est égal à 2, le pH de (S2) est égal à 4,25. 1) Calculer la molarité initiale des deux solutions d'acide. 2) Calcule rle coefficient d'ionisation α des deux acides. 3) Comparer la force des deux acides d'après a) Les valeurs des constantes d'acidité; b) Les valeurs des coefficients d'ionisation.

E17 : On considère une solution 0,2 M d'un monoacide faible (qu'on peut symboliser par AH) où le coefficient de dissociation est $\alpha = 0,01$. Quel est le pH de cette solution?

Les types de tâches

TSI1- Identifier le caractère acide, basique ou neutre d'une solution par rapport à la valeur de son pH/ de sa concentration en ions H₃O⁺. (TdC 1 à 3 et E3)

TSI2- Indiquer dans quelles conditions il est possible de négliger certaines concentrations devant d'autres pour établir les relations donnant le pH en fonction de la concentration molaire d'une solution d'acide ou de base. (TdC 4, 5, 7, 9 et 10)

TSI3- Indiquer les limites de validité des formules permettant de calculer le pH d'une solution d'acide ou de base forte en fonction de sa concentration. (TdC 6 et 8)

TS1- Calculer la molarité en ions hydroxyde OH⁻ d'une solution lorsque on connaît celle en ions hydrogène. (E3)

TS2- Calculer le pH de solutions dont on connaît la concentration en ions H₃O⁺ (E4)

TS3- Calculer les molarités en ions H^+ et/ou en ions OH^- dans certains milieux aqueux dont on connaît le pH. (E1, E2)

TS4- Calculer le pH de solutions aqueuses d'acides forts/de base forte dont on connaît la concentration molaire initiale. (E5, E10)

TS5- Calculer la concentration molaire initiale d'une solution d'acide/de base fort(e) dont on connaît la valeur du pH. (E10)

TS6- Calculer la concentration initiale d'une solution d'acide/de base faible dont on connaît le pK_a et la valeur du pH de la solution. (E12, à E14)

TS7- Déterminer le pH d'une solution de base forte préparée en dissolvant une masse m de base dans un certain volume d'eau. (E8, E9)

TC1- Calculer la quantité (volume, masse) de corps pur nécessaire pour préparer un volume donné de solution d'acide fort/base forte de pH donné. (E6)

TC2- Calculer le pH d'une solution obtenue par dilution d'un certain volume d'une solution d'acide fort dont on connaît le pH avec un certain volume d'eau. (E7)

TC3- Calculer la molarité de toutes les entités présentes dans le cas de solutions aqueuses d'acides forts/de bases fortes lorsqu'on connaît (ou non a calculé) la concentration molaire initiale ou lorsqu'on connaît la valeur du pH. (E6, E11)

TC4- Calculer la molarité de toutes les entités présentes dans le cas de solutions aqueuses d'acides faibles dont on connaît le pH et le pK_a du couple. (E15, E16)

TC5- Déterminer le coefficient de dissociation α d'un acide faible dans une solution dont on connaît les valeurs du pH et du pK_a du couple. (E15, E16)

TC6- Comparer la force respective de deux acides faibles lorsqu'on connaît leurs coefficients d'ionisation et les pK_a des couples. (E16)

TC7- Déterminer le pH d'une solution d'un monoacide faible lorsqu'on connaît sa concentration initiale et son coefficient d'ionisation. (E17)

Les techniques

TS1 : La résolution de cette tâche repose sur la seule connaissance de la relation relative au produit ionique de l'eau : $[H_3O^+][OH^-] = K_e = 10^{-14}$

TS2, TS3 : En s'appuyant sur les exemples d'application donnés, on observe que l'unique technique permettant de résoudre ces types de tâches est la suivante : "La concentration en ions H^+ est : $[H_3O^+] = 10^{-pH}$; la concentration en ions OH^- est : $[OH^-] = K_e/[H_3O^+]$ "

TS4, TS5 : Pour résoudre ces types de tâches, dans le cas d'une solution d'acide fort, les élèves doivent simplement associer à la notion d'acide fort la formule permettant de déterminer le pH : $pH = -\log c$ (soit $c = 10^{-pH}$).

Le discours technologique justifiant cette technique est du type : dans l'eau, un acide fort est un acide qui est totalement dissocié (par exemple $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$), comme le pH est défini par $pH = -\log [H_3O^+]$ et que $[H_3O^+] = c$ dans le cas des acides forts, le pH d'une solution diluée d'acide fort de concentration c peut alors s'écrire $pH = -\log c$

La formule à utiliser dans le cas d'une solution de base forte, pour répondre à la question est $pH = 14 + \log c$. Cette formule découle de la mise en relation des considérations suivantes :

- le produit ionique de l'eau est $[H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$ et donc $[H_3O^+] = 10^{-14}/[OH^-]$;
- une base forte est totalement dissociée en solution aqueuse, donc $[OH^-] = c = 10^{-14+pH}$.

TS6 : La technique permettant de résoudre ce type de tâches repose sur la connaissance des expressions donnant le pH en fonction de la concentration initiale de l'espèce acide ou basique et de la constante d'acidité du couple : pour un acide faible $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$ et pour une base faible $pH = 7 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log c$.

Ces "formules" découlent des considérations théoriques suivantes:

- Les équations des réactions chimiques sont : la réaction d'autoprotolyse de l'eau ($2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$) et la réaction entre l'acide (la base) et l'eau (par exemple, $AH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$).
- Les constantes de ces réactions s'écrivent : $K_e = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ et $K_a = [H^+][A^-]/[AH]$

- L'application des principes d'électroneutralité de la solution et de conservation de la matière

- L'utilisation d'approximations : on néglige les ions H_3O^+ venant de l'autoprotolyse de l'eau et comme l'acide (la base) est faible, il (elle) est faiblement ionisé et donc $[\text{AH}] = c$.

TS7- Pour répondre à la question les élèves doivent utiliser la même technique que celle de la tâche TS5 en étant capable de calculer la concentration c de la solution de base forte : $n = m/M$, $c = n/V$

TC1- Les élèves doivent dans un premier temps déterminer la concentration de la solution d'acide fort ou de base forte dont le pH est donné en appliquant les formules $\text{pH} = -\log c$ ou $\text{pH} = 14 + \log c$. Ils doivent ensuite calculer la quantité de matière de corps pur nécessaire à la préparation d'un volume V de solution en appliquant la relation $n = c.V$, puis en déduire la masse correspondante ($m = n.M$) ou le volume lorsque le corps pur est gazeux ($V_{\text{gaz}} = n.V_M$).

TC2- La technique consiste à déterminer la concentration de la solution initiale d'acide fort,

$c_i = 10^{-\text{pH}}$ puis à passer de cette concentration initiale (c_i) à la concentration de la solution après dilution (c_f) : $n_{\text{HNO}_3} = c_i V_i = c_f V_f$ et donc $c_f = c_i V_i/V_f$. Par conséquent, $\text{pH} = -\log c_f$.

TC3- Aux techniques utilisées pour résoudre les tâches TS4 et TS5 s'ajoute la nécessité de calculer la concentration de toutes les espèces en solution. Comme un acide fort (AH) est totalement dissocié en solutions, les entités chimiques dont on doit déterminer la concentration sont : H_3O^+ , A^- et OH^- : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c = 10^{-\text{pH}}$ et $[\text{OH}^-] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Pour une base forte BOH, les entités chimiques sont OH^- , B^+ et H_3O^+ : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $[\text{OH}^-] = c$ et $[\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$ puisque la base est forte.

TC4- Dans ce cas les entités chimiques en solution sont : H_3O^+ , A^- , AH et OH^- . Pour résoudre ce type de tâches, les élèves doivent

- Utiliser la formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$ qui leur permet de calculer la molarité initiale c ;

- Utiliser la formule $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ pour avoir la concentration en H_3O^+ des différentes solutions ;

- Ecrire l'équation de la réaction d'un acide faible avec l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$;

- Faire l'approximation négligeant l'autoprotolyse de l'eau : $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

- Faire l'approximation négligeant la dissociation de l'acide $[\text{AH}] = c$

- Utiliser le produit ionique de l'eau pour calculer $[\text{OH}^-] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]$.

TC5- L'expression du coefficient d'ionisation (non traité dans le manuel) étant donné :

$\alpha = (\text{quantité de l'électrolyte ionisé ou dissocié})/(\text{Quantité de l'électrolyte dissoute au total})$, les élèves doivent en déduire que $\alpha = [\text{A}^-]/c$. La succession du raisonnement à mettre en oeuvre est le même que dans la résolution de la tâche précédente. la valeur du coefficient d'ionisation est alors donnée par la relation : $\alpha = [\text{A}^-]/c = 10^{-\text{pH}}/c$

TC6- La valeur de α étant connue ou ayant été calculée (TC5) les élèves doivent en conclure que comme plus pK_a est grand, plus l'acide est faible et donc plus α est faible plus l'acide est faible.

TC7- L'acide étant faible, son $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$. La concentration initiale étant donnée, il faut trouver pK_a du couple AH/A⁻ de l'acide. K_a est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide faible avec l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$: $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{AH}]$. Comme $[\text{A}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (cf TC4), on peut écrire $K_a = [\text{A}^-]^2/[\text{AH}]$. Comme $\alpha = [\text{A}^-]/c$, $[\text{A}^-] = \alpha c$ et si l'on considère que l'acide faible est faiblement dissocié (la valeur de α le justifie) $[\text{AH}] = c$. Par conséquent $K_a = c^2 \alpha^2/c = c \alpha^2$ et $\text{pK}_a = -\log (c \alpha^2)$.

Chapitre "Les indicateurs colorés"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

1) : Donner la définition d'un indicateur coloré.

- 2) Qu'appelle-t-on zone de virage d'un indicateur coloré ?
- 3) Donner la signification de la teinte sensible d'un indicateur coloré.
- 4) Peut-on connaître le pH d'une solution à l'aide d'un seul indicateur ?

E1 : Le bleu de thymol est rouge pour $\text{pH} < 1,2$ et jaune pour $\text{pH} > 2,8$. 1) Déterminer la zone de virage de cet indicateur et sa teinte sensible. 2) Quelle teinte prendra l'indicateur dans une solution contenant $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions hydrogène

E2 : Le rouge de méthyle est rouge pour $\text{pH} < 4,4$ et jaune pour $\text{pH} > 6,2$. 1) Déterminer la zone de virage de cet indicateur et sa teinte sensible. 2) Quelle teinte prendra l'indicateur dans une solution dont la concentration en ions hydroxyde est égale à $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

E3 : La constante d'acidité de l'hélianthine (symbolisée par HInd) est égale à $1,6 \cdot 10^{-4}$. La forme HInd est rouge, la forme Ind^- est jaune. 1) Calculer le rapport $[\text{Ind}^-]/[\text{IndH}]$ lorsqu'une petite quantité est ajoutée a) dans une solution de $\text{pH} = 2$, b) dans une solution de $\text{pH} = 4$, c) dans une solution de $\text{pH} = 6$. 2) Déterminer la zone de virage de cet indicateur si on admet que l'œil perçoit un changement de coloration quand le rapport précédent est compris par exemple entre 8 et $1/8$.

E4 : Une solution (S) fait virer l'hélianthine au jaune et le bleu de bromothymol au bleu. La phénophtaléine est incolore dans cette solution. Proposer un encadrement de la valeur du pH de cette solution. On donne les zones de virage des indicateurs utilisés et les couleurs de l'acide et de la base conjuguée.

E5 : Une solution (S) fait virer l'hélianthine au jaune et le rouge de phénol au jaune. Proposer un encadrement de la valeur du pH de cette solution. En déduire l'intervalle d'encadrement de la molarité de cette solution en ions hydroxyde OH^- . On donne les zones de virage des indicateurs utilisés et les couleurs de l'acide et de la base conjuguée.

Les types de tâches

TS11- Donner la définition d'un indicateur coloré. (TdC1)

TS12- Donner la signification de la zone de virage et/ou de la teinte sensible d'un indicateur coloré. (TdC2 et 3)

TS1- Connaissant les colorations prises par un indicateur au-delà de certaines valeurs de pH, préciser la zone de virage de cet indicateur et indiquer sa teinte sensible. (E1, E2)

TS2- Connaissant la molarité en ions H_3O^+ ou en ions OH^- d'une solution, en déduire la coloration prise par un indicateur dont on connaît la zone de virage. (E1, E2)

TS3- Connaissant la coloration prise par une solution en présence de divers indicateurs, proposer un encadrement de la valeur du pH (ou de la molarité en ions H_3O^+ ou en ions OH^-) de cette solution. On donne les zones de virage des indicateurs utilisés et les couleurs de leurs formes acides et basiques conjuguées. (E4, E5)

TS4- La constante d'acidité d'un indicateur (symbolisée par HInd) étant donnée, calculer le rapport $[\text{Ind}^-]/[\text{IndH}]$ lorsqu'une petite quantité de cet indicateur est ajoutée à une solution de pH connu. (E3)

TC1- La constante d'acidité d'un indicateur (symbolisée par HInd) étant donnée, déterminer la zone de virage de cet indicateur si on admet que l'œil perçoit un changement de coloration quand le rapport précédent est compris par exemple entre 8 et $1/8$. (E3)

Les techniques

TS1- La connaissance des changements de colorations prises par les divers indicateurs au-delà de certaines valeurs de pH, permet de déduire facilement la zone de virage de cet indicateur ainsi que sa teinte sensible qui est la combinaison des deux couleurs limites.

TS2- La technique à utiliser pour répondre nécessite de calculer le pH d'une solution dont on connaît la concentration en ions H_3O^+ ou en ions OH^- par application de la relation de définition du pH : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$. Il est ensuite aisé d'en déduire la couleur prise par l'indicateur

TS3- La connaissance des colorations prises par les divers indicateurs permet, en se référant aux données, d'en déduire les valeurs de pH encadrant le pH de la solution. Pour compléter la réponse, lorsque ce sont des valeurs de concentrations qui sont demandées, il suffit de transformer ces valeurs de pH en $[H_3O^+]$ ou en $[OH^-]$.

TS4- D'après le manuel, dans une solution aqueuse de HInd, il s'établit un équilibre dynamique selon l'équation chimique : $HInd + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+$. La loi d'action de masse relative à cette équation chimique a pour expression : $\frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} = K_a$ à l'équilibre dynamique. Le pH est alors relié à cette constante par la relation $pH = pK_a + \log \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$

La technique à utiliser consistera donc à calculer pK_a connaissant la constante K_a de cet indicateur et, par application de la formule précédente d'en déduire pour les différents pH que le rapport $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} = 10^{-(pH-pK_a)}$.

TC1- La détermination de la zone de virage découlant des données de la tâche nécessitera que l'élève applique la technique de la tâche TS4 en réalisant que si le rapport $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 8$ c'est la coloration de Ind^- qui prédomine et s'il est $< 1/8$, c'est la coloration de la forme acide. Signalons que cette détermination de la zone de virage a été traitée dans le manuel avec les rapports 10 et 1/10.

Chapitre " Variation du pH au cours d'une réaction entre un acide et une base "

Les connaissances de ce chapitre doivent être introduites par une approche expérimentale par la réalisation de travaux pratiques.

- Etude expérimentale du dosage d'un acide fort par une base forte

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

- 1) Quel est le but d'un dosage
- 2) Qu'est-ce qu'un dosage acide-base ?
- 3) Par quel réactif peut-on doser une base faible ou une base forte ?
- 4) Quand dit-on qu'on a atteint le point d'équivalence
- 5) Comment repère-t-on dans la pratique le point équivalent au cours d'un dosage
- 6) Pour effectuer un dosage acide base a-t-on intérêt à :
 - choisir une réaction de dosage lente ? Rapide ?
 - choisir une réaction de dosage presque totale ? Limitée ?

E1 : On dose 50 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution décimolaire de soude en présence de phénophtaléine. La coloration violette de l'indicateur apparaît pour un volume de soude versé égal à 12,5 cm³. Calculer la molarité de la solution d'acide chlorhydrique.

E2 : Le dosage de 50 ml prélevés d'une solution (S) de soude nécessite 15 ml d'acide nitrique 0,1M. 1) Calculer la molarité de la solution de base (S). 2) On prélève 5 mL de la solution S et on dilue 10 fois avant de les doser avec de l'acide nitrique 0,1 M. Le volume d'acide nitrique versé à l'équivalence est-il égal à 15 mL ?

E3 : On dissout 4g d'hydroxyde de sodium dans assez d'eau pour obtenir 500 mL de solution. On prélève 20 mL de cette solution. 1) Quel volume de solution d'acide chlorhydrique 0,5 M faut-il ajouter pour atteindre l'équivalence ? 2) Quel est le pH au point d'équivalence ? 3) Parmi les indicateurs donnés ci-dessous, quel est celui qui est le plus adapté pour permettre de détecter le point d'équivalence ?

E4 : On réalise le dosage pH-métrique d'une solution diluée d'acide nitrique. On introduit à l'aide d'une burette de la soude 0,01M dans 20 cm³ de solution d'acide. Les résultats expérimentaux sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Tracer la courbe $pH = f(V_{base})$; 2) Déterminer le volume de base qu'il faut ajouter pour atteindre le point d'équivalence ; 3) Calculer la molarité de la solution d'acide nitrique.

T10 : Le dosage pH-métrique d'une solution d'un acide (symbolisé par AH) par une solution de soude 0,1M a été réalisé comme suit : dans un décher, on introduit 10 mL de la solution d'acide mesuré à la pipette et 90 mL d'eau mesuré avec une éprouvette. . Les résultats expérimentaux sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$; 2) En déduire le volume de base ajouté pour atteindre le point d'équivalence, 3) Calculer la molarité de la solution d'acide. ; 4) Montrer que AH est un acide fort.

Les types de tâches

TS11 : Quel est le but d'un dosage (TdC1)

TS12 : Quand dit-on qu'on a atteint le point d'équivalence (TdC4)

TS13 : Comment repère-t-on dans la pratique le point équivalent au cours d'un dosage (TdC5)

TS14 : Pour effectuer un dosage acide base a-t-on intérêt à : (TdC6)

- choisir une réaction de dosage lente ? Rapide ?

- choisir une réaction de dosage presque totale ? Limitée ?

TS15- Quel est le pH au point d'équivalence lorsque on dose un acide fort par une base forte (ou l'inverse) ? (E3)

TS1- Choisir dans une liste d'indicateurs (On donne les zones de virage des indicateurs et les couleurs de leurs formes acide et basique. conjuguées) l'indicateur qui est le plus adapté pour permettre de détecter le point d'équivalence lors du dosage d'un acide fort par une base forte. (E3)

TS2- Lors du dosage d'un volume V_a d'acide fort par une solution de base forte de concentration molaire connue, le changement de couleur de l'indicateur est observé pour un volume V_b de base versée. Calculer la molarité de la solution d'acide dosée. (E1)

TS3- Le dosage d'un acide fort (une base forte) par une base forte (un acide fort) a nécessité un volume V_b de base (V_a d'acide) de concentration molaire connue. Calculer la molarité de la solution dosée.(E2)

TC1- On prélève à la pipette un volume connu avec précision d'une solution d'acide fort ou de base forte dont on a déterminé au préalable la concentration initiale (la solution peut être obtenue par dissolution d'un solide ou par dilution). Calculer le volume de base ou d'acide de titre connu nécessaire pour atteindre l'équivalence.(E2, E3)

TC2- Les résultats expérimentaux obtenus lors du dosage d'un acide fort par une base forte sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et en déduire le volume de base ajouté pour atteindre le point d'équivalence. (E4, E5)

TC3- Utiliser la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ pour montrer que l'acide dosé est un acide fort. (E5)

TC4- Pour réaliser un dosage d'une solution d'acide fort en utilisant un pH-mètre on a prélevé un volume, connu avec précision, de la solution d'acide fort et on a ajouté à l'éprouvette un certain volume d'eau. Utiliser la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ pour déterminer la molarité de la solution d'acide. (E5)

Les techniques

TS1- La réalisation de la tâche nécessite de se rappeler que lors du dosage d'un acide fort par une base forte, le pH du point équivalent est égal à 7 et de choisir dans la liste d'indicateurs donnée, celui ou ceux dont la zone de virage encadre $\text{pH}=7$.

TS2, TS3- La technique permettant de résoudre ces types de tâches consiste à appliquer la relation suivante tirée du manuel : « $c_a V_a = c_b V_b$ valable au point d'équivalence ».

Cette relation découle de la définition de l'équivalence : "Le point équivalent est atteint quand les quantités de matière d'acide et de base introduites sont équivalentes", soit pour un monoacide et une monobase quand $n_a = n_b$. De plus, pour résoudre TS2; la connaissance objet de la tâche TS13 doit être mobilisée.

TC1- Pour ce type de tâche il faut ajouter à la technique précédente une succession de raisonnements prenant en compte les quantités de matière. Dans le cas d'une dissolution, déduire de la masse de solide, la quantité de matière dans V mL de solution (m/M) puis

celle dans les v mL (prélevés). Dans le cas d'une dilution, la quantité de matière d'acide ou de base prélevée, $c_i V_i$, est introduite dans un volume total V_f de solution, donc $c_f = c_i V_i / V_f$.

TC2, TC3, TC4- Ces tâches ont en commun la mise en œuvre d'une succession de techniques pour les résoudre :

- Tracer d'un graphe

- Détermination graphique du point équivalent. Notons que comme le manuel ne suggère aucune méthode géométrique pour déterminer ce point, on doit supposer que c'est le passage par $\text{pH} = 7$ (invariant pour un tel dosage) qui permet de repérer l'équivalence. Par contre, dans les notes prises lors du cours d'un enseignant, la technique de détermination du point équivalent (point d'inflexion) par la méthode des tangentes est introduite.

- Utilisation de la relation $c_a V_a = c_b V_{b,e}$.

Plusieurs raisonnements peuvent être utilisés pour répondre à la question de la tâche TC3 l'allure de la courbe avant l'équivalence, la valeur du pH point équivalent, la valeur du pH pour $V_b = 0$ ($\text{pH} = -\log c$ dans le cas d'un acide fort)

Dans le cas de la tâche TC4, une difficulté apparaît : les élèves doivent se rendre compte que c'est le volume prélevé à la pipette qui est important (la quantité de matière d'acide à doser est égale à $c_a V_a \cdot 10^{-3}$ mol).

- Etude expérimentale du dosage d'un acide faible par une base forte"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

- 1) Que peut-on dire du pH à l'équivalence, a) dans le dosage d'un acide fort par une base forte, b) dans le dosage d'un acide faible par une base forte ?
- 2) Dans le dosage d'un acide faible par une base forte, la courbe qui donne la variation du pH en fonction du volume de base ajouté présente quelques points particuliers. Lesquels ?
- 3) En quel point de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{base}} \text{ ajouté})$ peut-on déterminer le pK_a de l'acide faible ?
- 4) Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré pour un dosage acide base ?

E1 : Parmi les indicateurs colorés donnés ci-dessous (caractérisés par leur pK_a et leur zone de virage), quel est le plus approprié dans chacun des cas suivants : $\text{pH}_{\text{équivalence}} = 6,8 ; 5,5 ; 8,9$.

E2 : On dose par pH -métrie 20 cm^3 d'une solution d'acide benzoïque de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ par une solution de soude $0,1 \text{ M}$. Les résultats expérimentaux sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Ecrire l'équation de la réaction de titrage. 2) Soit V_b le volume de base ajouté. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ et en déduire le volume de base ajouté au point d'équivalence. 3) Calculer la molarité de la solution d'acide benzoïque. 4) Déterminer la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ et montrer que la réaction de titrage est pratiquement totale. 5) La valeur du pH au point équivalent est supérieure à 7. Pourquoi ? 6) On dispose des deux indicateurs colorés suivants (caractérisés par leur pK_a et leur zone de virage) : lequel de ces indicateurs faut-il utiliser pour effectuer le dosage.

E3 : Le dosage de 100 mL de solution d'acide éthanóïque par une solution de soude $0,1 \text{ M}$ est suivi par pH -métrie. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau suivant (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Tracer la courbe représentant $\text{pH} = f(V_b)$. 2) Déterminer graphiquement le volume de base ajouté au point d'équivalence et calculer la molarité de la solution d'acide éthanóïque. 3) Déterminer graphiquement la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. 4) Parmi les indicateurs colorés suivants (caractérisés par leur pK_a et leur zone de virage) quel est celui qui convient le mieux pour effectuer le dosage.

E4 : On se propose de doser une solution d'acide méthanoïque HCOOH par une solution de soude de molarité 1 mol.L^{-1} . Les résultats expérimentaux obtenus lors du dosage d'une solution obtenue en versant 10 mL de la solution initiale (prélevés à la pipette) dans 90

mL. d'eau sont rassemblés dans le tableau suivant (pH pour V_{base} versé). 1) Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$. 2) Calculer la molarité de la solution d'acide méthanoïque. 3) Calculer la constante d'acidité du couple $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$. 4) Les indicateurs colorés suivants (caractérisés par leur pK_a et leur zone de virage) conviennent-ils pour effectuer ce dosage ?

E5 : On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide acétylsalicylique préparée à partir d'un comprimé d'aspirine (dissous dans 200 cm^3 d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium $0,005 \text{ M}$ en présence d'un indicateur convenablement choisi. V_b à l'équivalence est de 18 cm^3 , calculer la molarité de la solution d'acide et en déduire la masse de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine commerciale.

Les types de tâches

TS11 : Que peut-on dire du pH à l'équivalence, a) dans le dosage d'un acide fort par une base forte, b) dans le dosage d'un acide faible par une base forte ?

TS12 : Dans le dosage d'un acide faible par une base forte, la courbe qui donne la variation du pH en fonction du volume de base ajouté présente quelques points particuliers. Lesquels ?

TS13 : En quel point de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{base}} \text{ ajouté})$ peut-on déterminer le pK_a de l'acide faible ?

TS14 : Quel est le critère de choix d'un indicateur coloré pour un dosage acide base ?

TS1- Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu lors du dosage d'un acide faible par une base forte. (E2)

TS2- Justifier que la valeur du pH au point d'équivalence lors du dosage d'un acide faible par une base forte est > 7 . (E2)

TS3- Montrer que la réaction mise en jeu lors du titrage est pratiquement totale (E2)

TS4- Choisir dans une liste d'indicateurs (On donne les zones de virage des indicateurs et les couleurs de leurs formes acide et basique. conjuguées) l'indicateur qui est le plus adapté pour permettre de détecter le point d'équivalence lors du dosage d'un acide faible par une base forte. (E1, E2, E3, E4)

TC1- A l'aide de la courbe de variation du pH en fonction du volume de base versé lors du dosage d'un acide faible par une base forte, déterminer la concentration initiale de la solution d'acide dosée et la valeur du pK_a (de K_a) du couple. (E2, E3, E4)

TC2- On dose 10 cm^3 d'une solution d'acide acétylsalicylique préparée à partir d'un comprimé d'aspirine (dissous dans 200 cm^3 d'eau) par une solution d'hydroxyde de sodium $0,005 \text{ M}$ en présence d'un indicateur convenablement choisi. V_b à l'équivalence est de 18 cm^3 , calculer la molarité de la solution d'acide et en déduire la masse de l'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine commerciale. (E5)

Les techniques

TS1- L'écriture de l'équation de la réaction de titrage correspond à la tâche TS7 du premier chapitre relatif aux acides et aux bases. Pour répondre, les élèves peuvent également se référer au discours "*La réaction en solution aqueuse entre un monoacide faible non chargé AH et une monobase forte peut être représentée par : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$* ".

TS2- Pour justifier que le pH à l'équivalence est > 7 , les élèves doivent se référer à ce qui est dit dans l'exemple du titrage de l'acide éthanoïque par la soude : "*au point équivalent, on a pratiquement $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{Na}^+]$. Le pH d'une solution d'éthanoate de sodium est > 7 car CH_3COO^- est une base faible et Na^+ est un acide inerte*".

TS3- La technique à utiliser pour répondre à la question est donnée dans le manuel : "*Son inverse (de la réaction de dosage) a pour constante d'équilibre K_b . Donc cette réaction a pour constante d'équilibre : $K = 1/K_b = K_a/K_c$. La valeur de K est grande, donc la réaction directe est pratiquement totale.*

TS4- Le choix de l'indicateur le plus appropriés repose sur le discours suivant : " $V_{b,E}$ (peut aussi) être déterminé en utilisant un indicateur coloré dont la zone de virage contient le point d'équivalence ou en est très proche".

TC1- L'exploitation de la courbe de variation du pH en vue de résoudre ce type de tâche nécessite de mettre en œuvre les raisonnements suivants :

- Le volume au point d'équivalence V_{bE} est déterminé grâce au point d'inflexion de la courbe $pH = f(V_b)$,

- Lorsque le point d'équivalence est atteint on a $C_a V_a = C_b V_{bE}$ soit $C_a = C_b V_{bE}/V_a$; raisonnement reposant sur la définition de l'équivalence (cf. tâches TS2 et TS3 du chapitre acide fort/base forte)

- Dans le cas de l'acide éthanoïque il est démontré qu'à la demi équivalence $[A^-] = [AH]$ et donc que $pH = pK_a$, cette relation doit être transférée pour tous les acides faibles.

Une spécificité apparaît pour ce type de tâche dans l'exercice E4 : la courbe expérimentale concerne le titrage d'une solution obtenue en diluant une prise d'essai dont le volume est connu avec précision. Dans ce cas, les élèves doivent se rendre compte que c'est le volume V_a prélevé à la pipette qui est important.

TC2- Pour cette tâche, sont donnés $V_{b,E}$ et c_b . On peut en déduire soit la quantité de matière d'acide présente dans les 10 mL ($n = c_b V_{b,E}$) soit la concentration de la solution dosée

($c_a = c_b V_{b,E}/V_a$). La quantité de matière d'acide dans les 200 mL de la solution préparée est déterminée soit en utilisant la relation $n_{acide} = 20.n$ soit la relation $n_{acide} = c_a \cdot 200/1000 = c_a/5$. La masse d'acide acétylsalicylique contenu dans le comprimé d'aspirine commerciale est alors égale à $n \cdot M$ (la valeur de M est donnée).

- "Etude expérimentale du dosage d'une base faible par un acide fort"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

1) Quels sont les points particuliers que présente la courbe $pH = f(V)$ dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort ? Quelles grandeurs peut-on calculer en ces points particuliers ?

2) Que peut-on dire du pH au point d'équivalence lorsqu'on dose une base faible par un acide fort ?

E1: La diéthylamine est une base faible de formule $(C_2H_5)_2NH$. 1) Ecrire l'équation de la réaction de cette base avec l'eau. 2) A 20 cm^3 d'une solution aqueuse de diéthylamine à $0,25 \text{ mol/L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol/L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau pH pour V_{base} versé). a) Tracer la courbe représentant les variations du pH en fonction de volume d'acide ajouté. b) Déterminer la valeur du pK_a du couple $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$.

E2 : On dose par pH-métrie 20 cm^3 d'une solution de diéthylamine de formule $(C_2H_5)_2NH$ par une solution d'acide chlorhydrique $0,1M$. Les résultats expérimentaux sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Ecrire l'équation de la réaction de titrage et préciser la formule de l'acide conjugué de la diéthylamine. 2) Tracer la courbe $pH = f(V_{acide \text{ ajouté}})$ et en déduire le volume d'acide ajouté pour atteindre le point d'équivalence. 3) Calculer la molarité de la solution de base. 4) Déterminer la constante d'acidité du couple acide-base $(C_2H_5)_2NH_2^+/(C_2H_5)_2NH$. 5) En déduire la constante de basicité.

E3 : Dans un bécher contenant 20 cm^3 d'une solution aqueuse d'ammoniac, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de molarité égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, le titrage est suivi par pH-métrie. Les résultats expérimentaux sont les suivants (tableau pH pour V_{base} versé). 1) Ecrire l'équation de la réaction de titrage. 2) Tracer la courbe $pH = f(V_{acide \text{ ajouté}})$ et calculer la molarité de la solution de base. 3) Déterminer la constante d'acidité du couple acide/base NH_4^+/NH_3 . 4) D'après la courbe tracée, le pH au point d'équivalence est situé entre 5 et 6. Donner une justification qualitative de ce résultat. 5)

Peut-on réaliser ce dosage en présence de phénolphtaléine dont la zone de virage est comprise entre pH 9 et 10.

E4 : La pyridine est une amine de formule C_5H_5N . On effectue le dosage d'une solution aqueuse de pyridine à l'aide d'acide chlorhydrique à 10^{-1} mol/L en présence d'un indicateur coloré. On trouve $V_{a,E} = 16,0 \text{ cm}^3$. 1) Ecrire la formule de l'acide conjugué de la pyridine. 2) Calculer la molarité de la solution de pyridine. 3) Le pH de la solution obtenue après addition de $8,0 \text{ cm}^3$ d'acide est égal à 5,2. a) Quel est le pKa du couple acide-base $C_5H_5NH^+/C_5H_5N$, b) Montrer que la réaction de titrage est pratiquement totale. 4) Le pKa du couple NH_4^+/NH_3 est égal à 9,25. Lequel des acides NH_4^+ ou $C_5H_5NH^+$ est le plus fort ? Comparer leurs bases conjuguées. 5) Parmi les indicateurs suivants (caractérisés par leur pKa et leur zone de virage) quel est celui qui convient le mieux à ce dosage ?

Les types de tâches

TS11 : Quels sont les points particuliers que présente la courbe $pH = f(V)$ dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort ? Quelles grandeurs peut-on calculer en ces points particuliers ? (TdC1)

TS12 : Que peut-on dire du pH au point d'équivalence lorsqu'on dose une base faible par un acide fort ? (TdC2)

TS1- Ecrire l'équation de la réaction d'une base faible avec l'eau. (E1)

TS2- Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu lors du dosage d'une base faible par un acide fort. (E2, E3, E4)

TS3- Montrer que la réaction du dosage est quasi-totale. (E4)

TS4- Justifier que la valeur du pH au point d'équivalence lors du dosage d'une base faible par un acide fort est < 7 . (E3)

TS5- Choisir dans une liste d'indicateurs (On donne les zones de virage des indicateurs et les couleurs de leurs formes acide et basique, conjuguées) l'indicateur qui est le plus adapté pour permettre de détecter le point d'équivalence lors du dosage d'une base faible par un acide fort. (E3, E4)

TS6- Lors du dosage d'un volume V_b de base faible par une solution d'acide fort de concentration molaire connue, le changement de couleur de l'indicateur est observé pour un volume V_a de d'acide versé. Calculer la molarité de la solution de base dosée. (E4)

TS7- Comparer la force respective des acides et des bases conjuguées de deux couples dont on connaît (ou dont on a déterminé) le pKa. (E4)

TC1- A l'aide de la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide versé lors du dosage d'une base faible par un acide fort, déterminer la concentration initiale de la solution de base dosée et la valeur du pKa (ou du pKb) du couple. (E1, E2, E3)

Les techniques

TS1- Pour répondre les élèves peuvent appliquer la technique déjà utilisée dans les chapitres précédents (TS5, ch.1, TS1, ch.2), soit se référer à l'équation générale écrite dans le manuel ($\text{base } i + H_2O \rightleftharpoons \text{acide } i + OH^-$) ou transférer l'exemple donné pour l'ammoniac dans ce chapitre ($NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$) à la base étudiée soit appliquer

TS2- L'écriture de l'équation de la réaction de titrage correspond à la tâche TS7 du premier chapitre relatif aux acides et aux bases. Pour répondre, les élèves peuvent également se référer au discours : "La réaction en solution aqueuse entre une monobase faible non chargée B et un monoacide fort est représentée par $B + H_3O^+ \rightleftharpoons BH^+ + H_2O$ ".

TS3- La technique est la même que celle utilisée pour la tâche TS3 du chapitre précédent

TS4- La justification de la valeur du pH à l'équivalence pour la tâche demande de prendre en compte la phrase suivante : du manuel "Le pH de la solution obtenue au point

d'équivalence est inférieure à 7. La solution obtenue est acide (solution contenant l'acide faible BH^+ et une base inerte)".

TS5- Outre l'application du raisonnement consistant à dire que la zone de virage de l'indicateur doit encadrer le pH du point équivalent, les élèves peuvent se référer au discours suivant : " $V_{b,E}$ (peut aussi) être déterminé en utilisant un indicateur coloré judicieusement choisi. Dans ce cas l'indicateur coloré le plus approprié est le rouge de méthyle qui vire pour $4,8 \leq pH \leq 6,0$ ou l'hélianthine qui vire pour $3,1 \leq pH \leq 4,4$. Nous ne pouvons pas utiliser la phénophtaléine qui vire pour $8,2 \leq pH \leq 10,0$ ".

TS6- La technique est la même que dans le chapitre précédent : lorsque le point d'équivalence est atteint on a égalité des quantités de matière de base initiale et d'acide versé, soit : $C_b V_b = C_a V_{aE}$ soit $C_b = C_a V_{aE} / V_b$

TS7- Voir la tâche TS2 du chapitre relatif aux équilibres acide-base

TC1- Parallèlement à ce qui a été dit pour le dosage d'un acide faible par une base forte la succession des techniques à utiliser est identique :

- Le volume au point d'équivalence V_{aE} est déterminé grâce au point d'inflexion e la courbe $pH = f(V_a)$;

- A l'équivalence : $C_b V_b = C_a V_{aE}$ soit $C_b = C_a V_{aE} / V_b$

- A la demi équivalence on trouve (exemple du dosage de NH_3 figurant dans le manuel) que $[NH_3] = [NH_4^+]$ et comme $pH = pK_a + \log [NH_3]/[NH_4^+]$ on en déduit que $pH = pK_a$.

Chapitre "Les solutions tampon"

Les exercices

TESTONS NOS CONNAISSANCES

- 1) Donner la définition d'une solution tampon.
- 2) L'addition d'une faible quantité de base à un mélange d'acide éthanoïque et d'ions éthanoates de sodium fait-elle varier considérablement son pH ?
- 3) Le pH d'une solution tampon est-il toujours égal au pK_a du couple acide-base ?
- 4) Comment prépare-t-on une solution tampon ?
- 5) Peut-on préparer une solution tampon de pH égal à 10 avec un couple acide-base dont le pK_a est égal à 4 ?

E1 : 1) Calculer le pH de l'eau supposée pure. 2) On ajoute à 1 litre d'eau sans variation de volume

10^{-4} mole de soude. a) Calculer la nouvelle valeur du pH. b) L'eau pure peut-elle être considérée comme une solution tampon

Les types de tâches

TSI1- Donner la définition d'une solution tampon.

TSI2- Énoncer les propriétés d'une solution tampon

TS1 : Le pH d'une solution tampon est-il toujours égal au pK_a du couple acide-base ?

TS2 : Comment prépare-t-on une solution tampon ?

TS3 : Peut-on préparer une solution tampon de pH égal à 10 avec un couple acide-base dont le pK_a est égal à 4 ?

TS4- Calculer le pH de l'eau supposée pure.

TS5- Calculer la valeur du pH d'une solution de soude de concentration connue.

Les techniques

- Les tâches **TSI1** et **TSI2** concernent la définition et la connaissance des propriétés d'une solution tampon.

Les réponses aux tâches **TS1** à **TS3** nécessitent d'utiliser la formule $pH = pK_a + \log [base_i]/[acide_i]$ introduite lors de l'étude des dosages acide/base faible par base/acide fort et de savoir que les concentrations en acide et en sa base conjuguée doivent être voisines pour obtenir une solution tampon

Les tâches **TS4** et **TS5** se ramènent au calcul du pH de certaines solutions connaissant leurs concentrations.

- Eau pure $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de soude $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
- Et comme par définition $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, le pH varie de 7 à 10 : ce qui amène à conclure que l'eau n'est pas une solution tampon.

Annexe 3 : Activités expérimentales en terminale

T.P. Chimie

Constante d'acidité d'un couple
acide – base

4^{ème} M ; S_{exp} ; T

I – But :

On veut déterminer expérimentalement la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

II – Matériels et produits :

pH-mètre ; bechers ; éprouvettes graduées ; pipettes .

Solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire $C_A=0,1\text{molL}^{-1}$, solution aqueuse d'éthanoate de sodium de concentration molaire $C_B=0,1\text{molL}^{-1}$.

III- Mode opératoire :

Préparer différentes solutions en mélangeant à chaque fois un volume V_A de la solution d'acide éthanoïque à un volume V_B de la solution d'éthanoate de sodium et à l'aide du pH-mètre, mesurer le pH de chaque mélange .

1- Tableau de mesures :

$V_B(\text{ml})$	5	5	5	10	10	15	25
$V_A(\text{ml})$	25	15	10	15	10	5	5
pH							
$\frac{V_B}{V_A}$							
$\log \frac{V_B}{V_A}$							

2- Exploitation :

a- Tracer le graphe $\text{pH} = f\left(\log \frac{V_B}{V_A}\right)$: Echelle $\text{pH} : 1\text{u} \longrightarrow 5\text{cm}$; $\log \frac{V_B}{V_A} : 1\text{u} \longrightarrow 10\text{cm}$

b – Montrer que l'équation de la courbe est de la forme : $\text{pH} = b + a \log \frac{V_B}{V_A}$. Déterminer a et b

c- On admet que l'acide CH_3COOH n'est pas ionisé et que l'ion CH_3COO^- est totalement ionisé ;

montrer que :
$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V_A}$$

d- Etablir une relation entre pH et $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$. Par identification avec l'équation précédente

trouver la valeur du pK_a du couple étudié .

3- Application : Calculer les concentrations molaires des différentes espèces chimiques présentes lorsque le pH du mélange vaut 5.

TP Chimie:

Constante d'Acidité d'un couple acide-base : pK_A

(1)

(1) Expérience:

Nous disposons d'une solution d'Acide éthanoïque (Acétique) 0,1M et d'une solution d'Éthanoate de sodium de même concentration.

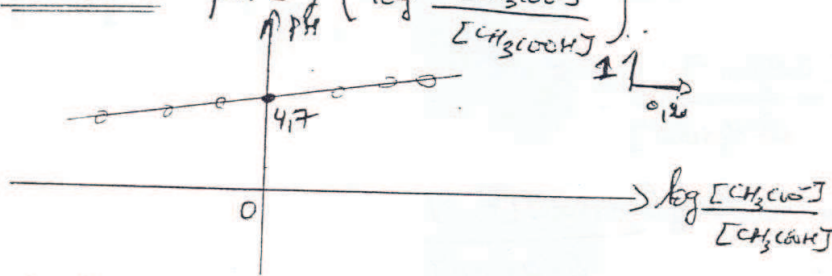
• Nous mélangons V_1 cm³ d'Acide acétique et V_2 cm³ d'Acétate de sodium et nous mesurons le pH du mélange.

(2) Tableau de mesures:

V_1 cm ³ Acide acétique	10	40	45	20	25	30	35	40	90
V_2 cm ³ Acétate de sodium	90	20	35	30	25	20	15	10	10
pH	5,7	5,3	5,1	4,9	4,7	4,6	4,4	4,1	3,8
$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	9	4	7/3	4/1	1	2/3	1/2	1/4	1/9
$\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	0,95	0,60	0,37	0,18	0	-0,18	-0,37	-0,60	-0,95

$$\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{m_2}{(V_1+V_2)} \times \frac{(V_1+V_2)}{m_1} = \frac{C \cdot V_2}{C \cdot V_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

(3) Curve: $pH = f \left(\log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \right)$



(4) Interprétation: courbe de la forme $y = ax + b$ où $a = 1$
 $\Rightarrow b = 4,7$

$$pH = 4,7 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] = 4,7 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow -4,7 = \log [H_3O^+] + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\log 10^{-4,7} = \log [H_3O^+] + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

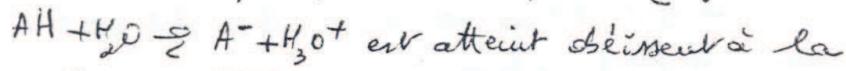
$$\log 10^{-4,7} = \log \frac{[CH_3COO^-] [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\Rightarrow 10^{-4,7} = \frac{[CH_3COO^-] [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 10^{-4,7} = K_A$$

$$\text{ou } pK_A = -\log K_A \Rightarrow pK_A = -\log 10^{-4,7} \Rightarrow pK_A = 4,7$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}}$$

généralisation: Si AH est un acide faible et A⁻ sa base conjuguée, les concentrations des espèces présentes lorsque l'équilibre :



relation :

$$\boxed{K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}}$$

ce qui équivaut à :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}}$$

exercice

Démonstration : ~~pH~~ Démontrer une relation entre le pH d'une solution et son pK_A.

- Écrire la loi d'Action de masse de l'équation : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$
à l'éq :

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log K_A = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log K_A = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$-\log K_A = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{p}K_A = \text{pH} - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

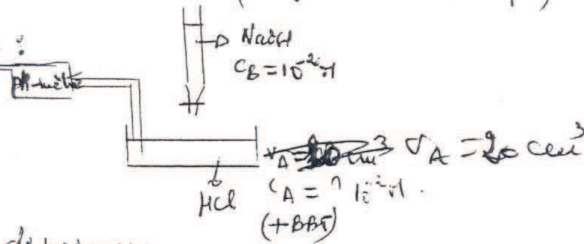
$$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}} \quad \text{pour identification} \quad \boxed{\text{p}K_A = 4,7}$$

TP chimie :

Dosage d'un acide fort par une base forte.

(1)

(2) Expérience :

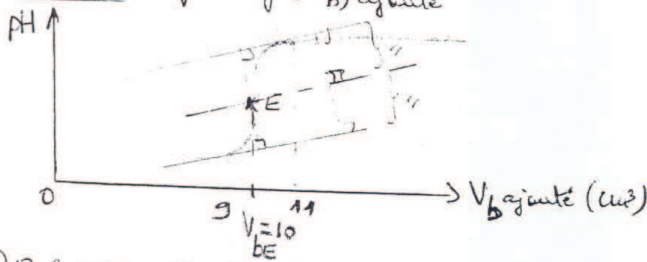


(2) Tableau de mesures :

$V_b (cm^3)$	0	2	4	6	8	10	11	12	13	14	15						
pH	2	2,1	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	3	3,3	3,6	4,7	5,7	10,4	10,7	11	11,1	---

Rq: Nous diminuons le volume V_b ajouté qd le pH commence à varier notablement

(3) Compte : $\Delta pH = f(V_b \text{ ajoutée})$



(4) Exploitation des résultats :

- a/ $0 < V_b < 9 cm^3$: le pH augmente peu (2 → 3,3), le milieu est acide. La courbe est d'abord pratiquement horizontale de faible pente. Elle présente une concavité dirigée vers le bas.
- b/ $9 < V_b < 11 cm^3$ (environ) : variation brusque de pH (3,3 → 10,7). La solution initialement acide devient basique. La courbe devient pratiquement verticale avec changement de concavité (point d'inflexion E). On dit qu'il y a un saut de pH.
- c/ $V_b > 11 cm^3$: le milieu est basique, le pH augmente peu, la courbe est pratiquement horizontale de faible pente.

Conclusion : la courbe présente un point d'inflexion E qui se trouve au milieu du saut de pH et qui correspond au pt d'équivalence ($V_b \text{ ajoutée en pt} = V_{bE}$).

En ce point E : $M_A = M_B \Rightarrow \boxed{C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{bE}}$

(5) Détermination du pH au point d'équivalence :

point d'équivalence :
$$\begin{cases} C'_A = \frac{m_A}{(V_A + V_{BE})} = \frac{C_A \cdot V_A}{(V_A + V_{BE})} \\ C'_B = \frac{m_B}{(V_A + V_{BE})} = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{(V_A + V_{BE})} \end{cases}$$

Les entités chimiques présentes : H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- . Chercher leurs [].

$$\begin{cases} [Cl^-] = \frac{C_A \cdot V_A}{(V_A + V_{BE})} = C'_A \\ [Na^+] = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{(V_A + V_{BE})} = C'_B \end{cases} \Rightarrow [Na^+] = [Cl^-].$$

• App le principe de l'électroneutralité : $[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$ (car $[Na^+] = [Cl^-]$)
 $\Rightarrow [H^+] = [OH^-]$ La solution est donc neutre au point d'équivalence.

• la loi d'action de masse donne : $[H^+] \cdot [OH^-] = K_e \Rightarrow [H^+]^2 = K_e \Rightarrow$
 $[H^+] = \sqrt{K_e} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow [pH = 7]$.
(à 25°C)

Remarque : les ions H^+ apportés par les HCl et OH^- par les $NaOH$ ont réagi les uns par les autres :

$$H_3O^+ + OH^- \xrightarrow{R^o \text{ Totale}} 2H_2O$$
: R^o inverse de la d'ionisation propre de l'eau.

à l'équivalence : $[OH^-] = [H^+] = 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow$

$$\begin{cases} m_{H^+} = C_{H^+} \cdot V_{\text{total}} = 10^{-7} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-9} \\ m_{OH^-} = C_{OH^-} \cdot V_{\text{total}} = 10^{-7} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-9} \end{cases}$$

La ϕ obtenue en E est neutre : Seuls les ions H^+ et OH^- provenant de l'ionisation propre de l'eau sont en solution avec les ions Na^+ et Cl^- d'une solution aqueuse de chlorure de sodium.

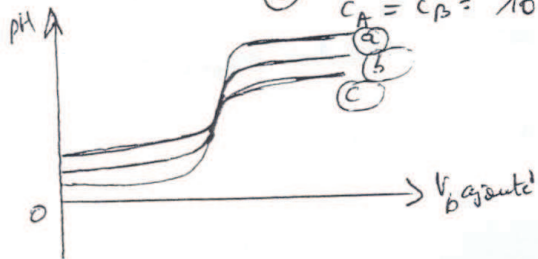
II) Influence des concentrations initiales :

$$[C_A = C_B]$$

(a) $C_A = C_B = 10^{-1} \text{ M}$

(b) $C_A = C_B = 10^{-2} \text{ M}$

(c) $C_A = C_B = 10^{-3} \text{ M}$



Le point de pH \searrow qd C_A et $C_B \searrow$.

Le point de pH \nearrow qd C_A et $C_B \nearrow$.

III) généralisation :

La R^O entre un monoacide fort et une monobase forte est une R^O qui se produit entre H^+ et OH^- $\rightarrow H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$.

Le point d'équivalence \rightarrow à l'égalité : $[M_A = M_B]$.

Puisque les cations (hydratés) apportés par la base forte sont des acides faibles et les anions (hydratés) apportés par l'acide fort sont des bases faibles alors leur présence n'influe pas sur le pH et la solution obtenue au pt d'équivalence E est neutre ($pH = 7$ à $25^\circ C$).

Titre:

acide faible par une base forte.

(3)

Expérience:

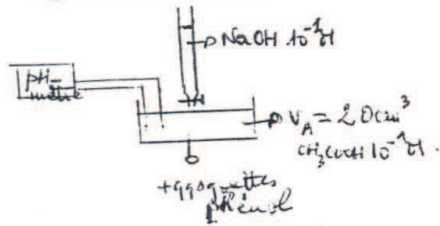
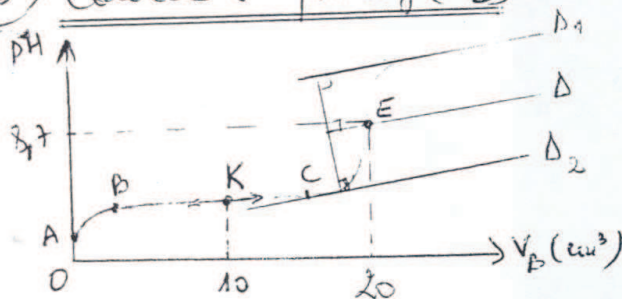


Tableau de mesures:

$V_B (cm^3)$	0	2	6	10	14	18	19,5	20	21,5	22	26	30
pH	2,8	3,7	4,3	4,7	5,1	5,7	6,3	8,7	11,1	11,7	12,1	12,3

3) Courbe: $pH = f(V_B)$



4) Interprétations:

Pour $V_B = 0$, nous avons une $\%$ d'acide faible, son ionisation dans l'eau est limitée: $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ (1)

Lors de l'addition progressive des ions OH^- , ceux-ci réagissent avec les ions H_3O^+ selon la R^e d'équation: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ (2)

L'équilibre de la R (1) est déplacé vers la droite pour s'opposer à la diminution des ions H_3O^+ (loi de modération).

La R^e est donc: $CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$ Totale.

a) Au point d'équivalence:

En a $M_A = M_B$ ~~ou~~ puisque $c_A = c_B = 10^{-1} M \Rightarrow V_A = V_B = 20 cm^3$. ($M_A = M_{CH_3CO_2H}$, $M_B = M_{NaOH}$)
 La R^e acide-base: $CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3CO_2^-$ est Totale,
 alors toutes les molécules CH_3CO_2H se transforment en ions $CH_3CO_2^-$
 Comme l'ion éthanoate $CH_3CO_2^-$ est une base et que les ions Na^+ sont inertes
 alors le pH à l'équivalence est basique: (Le pH d'une $\%$ contenant n moles d'acid
 éthanoïque et n moles de soude est le $\frac{1}{2}$ que celui d'une $\%$ de n moles d'éthanoate de sodium de n moles)

définition: Il y a équivalence acide-base pour un mélange d'acide faible et de base forte si le μ ne d'ions OH^- ajoutés par la base est égal au nombre d'ions H_3O^+ que fournirait l'acide si l'était totalement ionisé.

choix de l'indicateur: l'indicateur doit changer de teinte, à la limite près, au moment de l'équivalence. Cela impose que la zone de virage de l'indicateur soit encadrée par le pH à l'équivalence. Ici $\text{pH}_E \approx 8,7$: la phthaléine, dont le domaine de virage se situe entre $\text{pH} = 8,2$ et $\text{pH} = 9,8$ convient parfaitement. Au contraire l'hélianthène (3,1 - 4,4) ou le BBT (6,2 - 7,6) sont à exclure.

9: le saut de pH observé d'amplitude moins grande que pour un acide fort.

1) Avant le point d'équivalence:

Au voisinage du pt de départ (partie AB), la variation du pH est beaucoup plus rapide que celle qui en découle pour un acide fort.

La partie BC ($2 \text{ cm}^3 < V_B < 18 \text{ cm}^3$) qui encadre le pt K de demi-équivalence ($V_B = 10 \text{ cm}^3$), est caractérisée par une faible amplitude de variation du pH. La concavité de la courbe orientée vers le bas (de la partie ~~ABK~~ ABK) se tourne vers le haut de la partie (KCE): le pt de demi-équivalence est un pt d'inflexion.

2) Mesure du pK_A d'un acide faible

Plaçons nous à la demi-équivalence (point K).

Le nombre de moles de soude versé est égal à la moitié du nombre de moles d'acide initial. La R^o totale: $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$ a transformé

la moitié des molécules AH en A^- , à tel point qu'il reste en solution autant de moles AH que d'ions A^- . On a donc $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$ et ce V est] de l'acide et de la base utilisés.

$$\text{Or } \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_A}$$

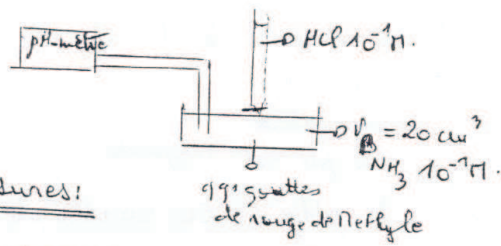
Remarque: A la demi-équivalence la solution est une solution tampon. Un mélange tampon est un mélange équimoléculaire d'un acide faible AH et de sa base conjuguée A^- . Son pH est égal au pK_A de l'acide faible.

TP chimie :

Etude expérimentale du dosage d'une base faible par un acide fort

(1)

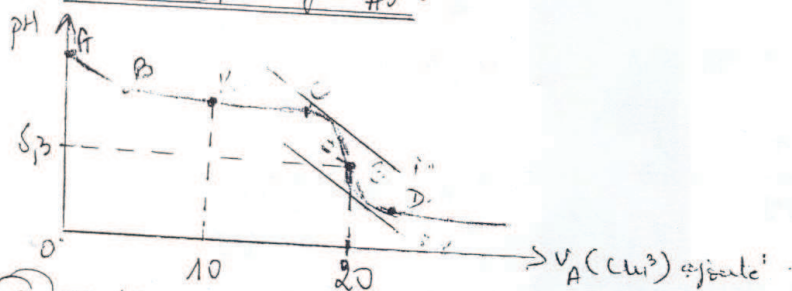
(4)
① Expérience :



② Tableau de mesures :

$V_A (cm^3)$	0	2	6	10	14	18	19,5	20	24,5	22	26
PH	11,1	10,2	9,6	9,2	8,8	8,2	7,6	5,3	2,9	2,3	1,9

③ Courbe $pH = f(V_A)$.



④ Interprétations :

- Pour $V_A = 0$ nous avons une solution de base faible, l'autoionisation de l'eau est limitée : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ (1).
 - Lors de l'addition progressive des ions H_3O^+ , ceux-ci réagissent avec les ions OH^- selon l'équation : $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (2)
 - L'éq de la R° (1) est déplacé vers la droite pour s'opposer à la diminution des OH^- (loi de modération).
- La R° globale (1) + (2) : $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$ (3) est donc Totale.

1) Au point d'équivalence ?

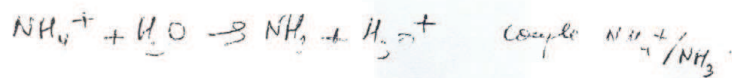
On a $M_A = M_B$ ($C_A = C_B = 10^{-1} M$). Or puisque la R° acide-base (3) est Totale alors toutes les molécules NH_3 se transforment en ions NH_4^+ .
Donc en ce pt, le mélange contient (NH_4^+ et Cl^-). (Etant l'idée NH_4^+ est acide et que les ions Cl^- sont inertes alors le pH à l'équivalence est Acide. (Le pH d'une sol contenant m moles NH_3 et m moles HCl de $10^{-1} M$ est le même que celui d'une sol de chlorure d'ammonium NH_4Cl de même volume et de même concentration).
 $V = 20 cm^3$ $C = 10^{-1} M$

définition: Il y a équivalence acido-basique pour un mélange de base faible et d'acide fort si le nombre d'ions H^+ ajoutés par l'acide = au nombre d'ions OH^- que fournissait la base si elle était totalement ionisée.

b) Avant le point d'équivalence:

- partie (AB): variation de pH est rapide.
- (BC): faible variation de pH; la concavité de la courbe orientée vers le haut (ABK) se tourne vers le bas en la partie (KCE): K est un point d'inflexion = point de demi-équivalence.

c) Calcul du pK_A d'une base faible:



$$K_A = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

- Plaçons nous à la demi-équivalence: $[NH_3] = [NH_4^+]$
C'est à dire $n_{H^+}(\text{vers}) = n$ la moitié de $n_{H_3}(\text{init})$.

$$\Rightarrow \boxed{pH = pK_A} \quad \text{car } \log \frac{1}{1} = 0.$$

Remarque: à la demi-équivalence, la solution est une solution tampon qui est un mélange équimoléculaire d'une base faible et de son acide conjugué. Son $pH = pK_A$ de la base faible.

* Il faudra aussi remarquer que le pH varie peu de la partie (BC) qui encadre, de manière large, le pt K de demi-équivalence. Les mélanges (NH_4^+ et NH_3) à cette partie (BC) sont des mélanges tampons. Leur pH est peu sensible à l'addition d'une petite ou importante quantité d'acide.

Annexe 4 Documents relatifs aux cours de deux enseignants universitaires

A4.1 : . Notes prises lors du cours de l'enseignant 1

Equilibres chimiques en solutions aqueuses : Acides, bases et pH

I. Equilibres acido-basiques

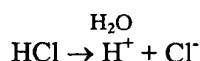
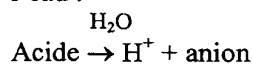
I.1 Définitions : acide et base

Acide et base c'est connu et d'après le programme de terminale. Nous allons voir ça dans l'aspect thermodynamique.

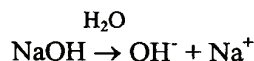
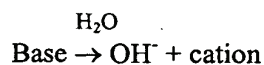
Arrhenius proposa la 1^{ère} véritable théorie des acides et des bases en liaison avec sa théorie de la « dissociation électrolytique » en 1885. Arrhenius a travaillé beaucoup sur l'étude des solutions.

« Un électrolyte se dissocie en anions et cations ».

Il définit les acides comme étant des corps composés qui se dissocient dans l'eau en formant des ions hydrogène H⁺ et des anions. Par exemple pour lui un acide est une entité qui dans l'eau :



Au niveau d'Arrhenius on ne parle pas de H₃O⁺. Tandis que les bases sont des corps composés qui se dissocient dans l'eau en formant des ions hydroxyde OH⁻ et des cations c'est à dire selon sa théorie de dissociation :



Dans sa théorie.....il faut souligner le composé est neutre en se dissociant il donne un positif et un négatif. C'est une théorie très limitée → H₂O

D'après cette théorie et cette définition, acide et base sont des composés, des entités électriquement neutres.

C'est ainsi que Bronsted et Lowry proposèrent une nouvelle définition des acides et des bases indépendantes de la nature du solvant. Leur définition fait appel à la notion de couple donneur accepteur (Bronsted c'est la théorie : donneur accepteur) notion essentielle dans la systématique des réactions chimiques. Une réaction chimique qui se passe entre 2 antagonistes soit un échange d'électrons soit rupture de liaisons.

Les acides selon cette théorie sont des entités chimiques susceptibles de jouer le rôle de donneur de protons. Les bases sont les entités chimiques susceptibles de jouer le rôle d'accepteur de protons (les composés protophiles)

Accepteur

Selon cette définition, les acides et les bases ne sont pas préjugés de leur charge électrique, ils peuvent être des entités électriquement chargées ou neutres.

Une petite remarque importante : il y a une théorie qui s'installe, théorie complémentaire, si le solvant est l'eau, les 2 théories se vérifient.

Pour les solutions aqueuses les 2 théories aboutissent aux mêmes résultats mais le vocabulaire employé diffère sur certains points.

- dissociation électrolytique
 - notion de réaction chimique, donneur-accepteur.
- Nous utiliserons dans ce cours la théorie de Bronsted-Lowry.

Remarques :

- Un proton n'existe pas à l'état libre en solution, il est fixé par une molécule d'eau. H^+ à l'état libre n'existe pas. H_3O^+ existe et on n'est pas aussi certain qu'une seule molécule d'eau sur laquelle est fixé H^+ donc on peut utiliser H^+_{aq} . Il existe mais on ne sait pas à combien de molécules d'eau est solvaté. H^+ c'est pour alléger l'écriture.
- Un acide pouvant libérer plusieurs protons est appelé polyacide. Par exemple :
 $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$. Il y a H_3PO_4 et d'autres.
- Une base pouvant capter plusieurs protons est appelée polybase, par exemple les carbonates : $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 2OH^-$

La théorie de Bronsted met en exergue le proton : si ce proton est capté \rightarrow acide, s'il est libéré \rightarrow base.

Nous allons introduire maintenant la notion de pH.

I.2 pH d'une solution

pH, p : potentiel. Nous verrons plus loin, mesurer un pH revient à mesurer une d.d.p. Toute solution aqueuse peut être caractérisée par son pH. Par définition et pour une solution diluée, le pH de cette solution est égal à : $pH = -\log [H^+]/C_0$ où $[H^+]$ est exprimée en mol.L⁻¹, la concentration de référence C_0 vaut 1 mol.L⁻¹. Cette définition repose sur des notions thermodynamiques. On lie la concentration de H^+ à une concentration de référence. La définition la plus complète est la suivante, eh bien c'est tout simplement : $pH = -\log_{10} a_{H^+}$
 a_{H^+} : activité de $H^+ = [H^+]/C_0 \chi_{H^+}$

χ_{H^+} : coefficient d'activité. Eh bien χ_{H^+} est sensiblement égal à 1 pour les solutions diluées et que cette définition est une position particulière de la définition générale. On va s'arrêter là, on ne va pas rentrer trop dans les notions thermodynamiques.

I.3 Réaction acide-base

Les réactions acide-base sont les réactions de transfert de protons sans transfert d'électrons d'un acide (donneur de H^+) vers une base (accepteur de H^+).

Je donne un exemple : $HF + NH_3 \rightarrow F^- + NH_4^+$ c'est une réaction chimique
Acide base

Il suffit de considérer la réaction inverse pour s'apercevoir que NH_4^+ va jouer le rôle d'acide et F^- va jouer le rôle d'une base. Par voie de conséquence, je vais réécrire cette réaction pour montrer qu'on applique la théorie de Bronsted : $HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+$
acide1 base2 base1 acide2

Vous avez fait en TP les réactions d'oxydoréduction, c'est le même formalisme. On vous a facilité l'écriture des réactions d'oxydoréduction par les demi-réactions. Un acide en libérant un proton est transformé en une base dite base conjuguée c'est à dire dont la formule est obtenue en enlevant un proton à la forme acide.

Acide et base conjugués constituent un couple acide-base représenté par Acide i/Base i par exemple : HF/F^- , NH_4^+/NH_3 , H_3O^+/H_2O

notions relatives. AH et A⁻ sont deux entités faibles. CH₃COOH donne un équilibre dynamique dans l'eau.

Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction de AH ou de A⁻ avec l'eau par une constante d'équilibre appelée constante d'acidité ou de basicité.

- Constante d'acidité : pour les solutions diluées $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, en réalité j'ai dans ma solution les 4 entités qui figurent en équilibre dynamique. Les lois thermodynamiques peuvent s'appliquer $K^{\circ}_T = \frac{[A^-]/C_0 [H_3O^+]/C_0}{[AH]/C_0 a_{H_2O}}$

Remarque : l'eau est majoritaire, l'eau est solvant. $a_{H_2O} \neq x_{H_2O} \neq 1$ parce que H₂O solvant constituant majoritaire.

L'écriture se simplifie et on aura : $K^{\circ}_T = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH] C_0}$

les concentrations doivent s'exprimer en mol/L parce que $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

$K^{\circ}_T C_0 = K_a$: constante d'acidité et que la constante d'acidité s'écrit uniquement en fonction des concentrations protagonistes des entités.

$K_a = \frac{[AH][H_3O^+]}{[AH]} = f(T) \rightarrow pK_a = -\log_{10} K_a$

Nous sommes dans un particulier des solutions diluées.

- Constante de basicité : $A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + AH$

$K_b = \frac{[OH^-][AH]}{[A^-]} = f(T) = K^{\circ}_T C_0$

Rappelons que $K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$ et $K_a K_b = [H_3O^+][OH^-] = K_e$

pour un couple acide-base AH/A⁻, il suffit de connaître $K_a \rightarrow K_b$

Cas du solvant : H₂O

H₂O/OH⁻ et H₃O⁺/H₂O

1) $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$, $K_a = \frac{[H_3O^+][H_2O]}{[H_3O^+][H_2O]} = 1 \rightarrow pK_a = 0$
acide

2) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, $K_b = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]} = K_e \rightarrow pK_b = 14$
partie base
dans l'eau

I.5 Classement des couples acide-base

a) Cas des acides et des bases faibles : un acide AH est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement un proton H⁺ (ou H₃O⁺). Plus il est fort plus l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens direct.

Sa constante d'acidité K_a est plus élevée et donc son pK_a est faible. Il est donc possible à partir des valeurs de K_a ou de pK_a de classer des couples acide faible/ base faible (AH/A⁻).

Une base est d'autant plus forte que sa constante de basicité K_b est grande.

Si on prend AH/A⁻ $\rightarrow K_a$

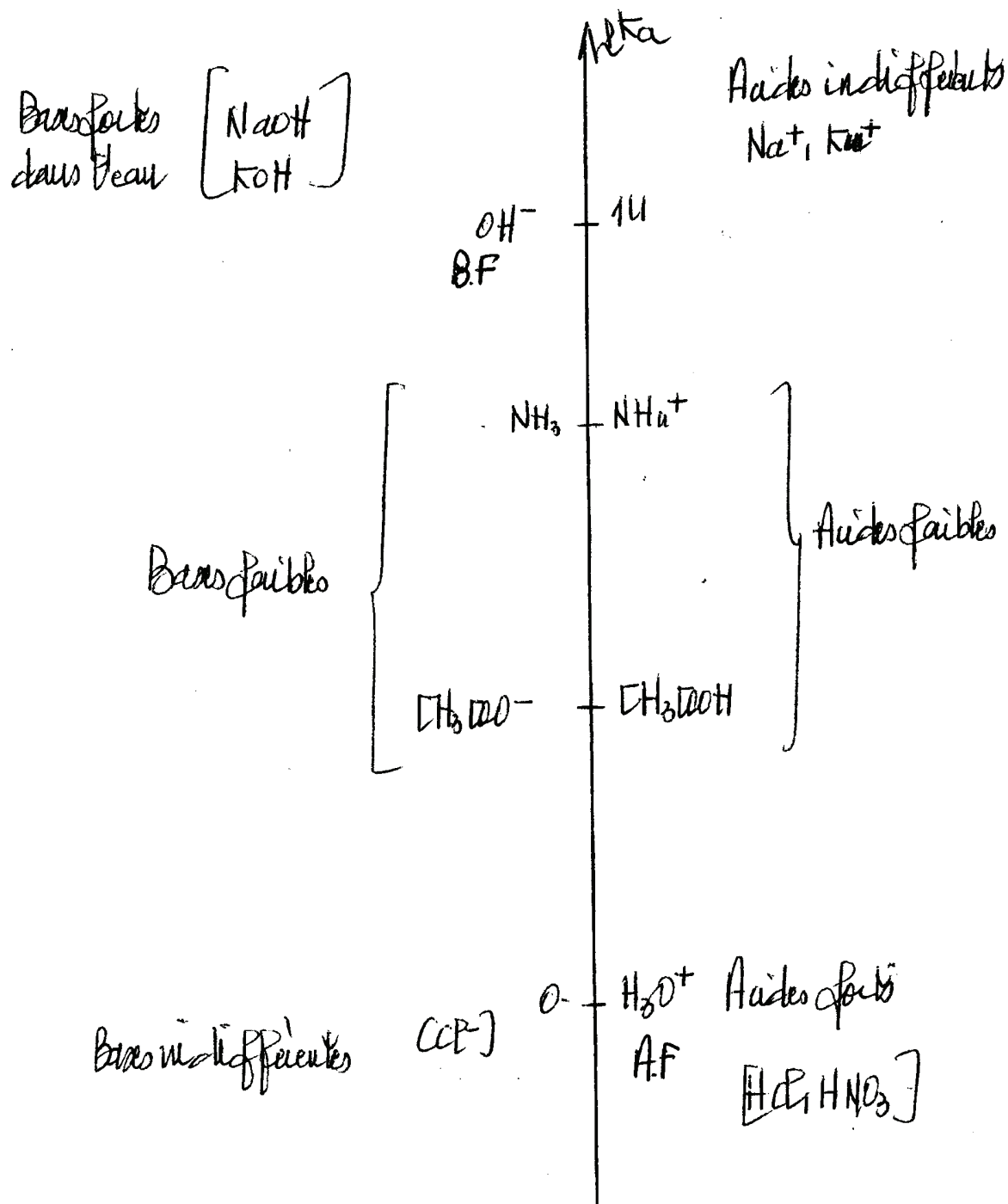
Imaginons que $K_a > K_b$ le caractère acide est plus prononcé que le caractère basique.

Remarque : Pour un couple acide-base donné, si K_b est grande, on a alors K_a du couple faible. Le caractère basique du couple en question est plus prononcé.

Rejoignons une remarque donnée au secondaire, si l'acide est faible sa base conjuguée est forte. La notion de force est ici est relative.

b) Cas des acides forts et des bases fortes : • H_3O^+ est l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. La réaction de tout acide fort avec l'eau étant totale, il n'est pas possible de classer les acides forts dans l'eau (on va les mettre dans le même paquet). Par exemple HCl et HNO_3 se classent en même temps.

• OH^- est la base la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Le classement des bases fortes dans l'eau n'est pas possible. Normalement vous connaissez ça depuis la terminale.

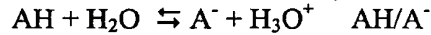


J'espère qu'au secondaire on vous a parlé de l'échantillon 14.

Eau pure + acide acétique → la composante acétate prend naissance et jamais en même temps CH_3COOH et CH_3COO^- en équilibre.

I.6 Répartition des formes acide et base d'un couple Acide i/ base i

Par exemple Acide i + $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$ base i + H_3O^+



$$\text{A l'équilibre } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

est-ce que l'équilibre est atteint ? l'équilibre est instantané pour les solutions diluées, il s'établit très rapidement.

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Base i}]}{[\text{Acide i}]}$$

le pH sont des notions très étudiées en terminale donc ça fait 3 ans qu'on ne s'attarde pas beaucoup.

Qu'est ce qu'on cherche ?

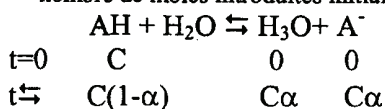
$\text{AH} + \text{eau} \rightarrow \text{pH}=5$, pH acide mais quelles sont les proportions relatives de la composante acide par rapport à la composante basique ?

- $\text{pH} = \text{p}K_a \rightarrow [\text{Acide i}] = [\text{Base i}]$
- si $\text{pH} < \text{p}K_a \rightarrow [\text{Acide i}] > [\text{Base i}]$
forme acide prédominante
- si $\text{pH} > \text{p}K_a \rightarrow [\text{Acide i}] < [\text{Base i}]$
forme basique prédominante

Tout est relatif parce que c'est relié à une constante. Lorsque j'ai une solution, je parle en premier lieu de la concentration.

I.7 Coefficient de dissociation : Loi de dilution, loi d'Ostwald

$\alpha = \frac{\text{c'est le nombre de moles dissociés}}{\text{nombre de moles introduites initialement}} = \xi/C$, $0 \leq \alpha \leq 1$



pourquoi je ne m'intéresse pas à l'eau ? parce qu'on s'intéresse aux réactifs qui sont en défaut. Les composantes de mon système sont les suivantes : AH , OH^- , H_3O^+ , A^- , H_2O .

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C \alpha^2}{1-\alpha} = f(T)$$

K_a est fonction de T. Si on travaille à T constante, le rapport doit être constant.

$$K_a (1-\alpha) = C \alpha^2$$

$C \alpha^2 + K_a \alpha - K_a = 0$, à température constante, K_a est constante.

Si cette condition est remplie, le couple HIn / In^- peut jouer le rôle d'indicateur.

Papier indicateur de pH : Il s'agit d'un mélange d'indicateurs colorés fixés puis séchés sur du papier spécial (papier buvard). La teinte observée est comparée à une échelle de teinte numérotée en unités de pH voire en sous-unités de pH.

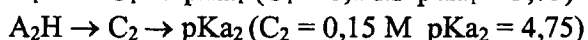
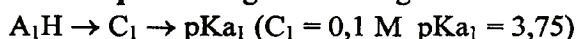
On peut alors mesurer le pH des solutions à 0,2 unités de pH près (on peut lire 1,2 ; 1,4 ; mais on ne peut pas lire 1,3 ou 1,5). Un pH-mètre est un mini voltmètre.

b) pH-métrie

On utilise un potentiomètre (millivoltmètre) qui mesure une d.d.p entre les bornes d'une électrode combinée ou entre une électrode de verre et une électrode de référence généralement au calomel Hg_2Cl_2 . pour ce montage, la différence de potentiel mesurée $E=f(\text{pH})$ moyennant un étalonnage avec une solution dont le pH est connu, on arrive à mesurer le pH des solutions à $\pm 0,01$ unités de pH et ça dépend des appareils.

II.2 Calcul de pH d'une solution

1^{er} exemple : il s'agit de mélange de deux acides faibles :



En général, on est amené à résoudre un système d'équation mathématique complexe afin d'éviter les erreurs et il est bon d'opérer de façon méthodique.

1) - choix des équations chimiques indépendantes . Dans le système ne jamais combiner les réactions totales avec les réactions limitées.

2) – écrire les solutions mathématiques indépendantes entre les inconnues

- a. Loi d'action de masse
- b. Conservation de masse
- c. Neutralité électrique

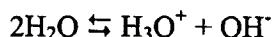
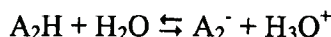
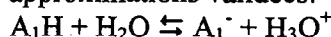
3) – approximation : Le choix des approximations est guidé par la nature du système acide ou base afin d'alléger la résolution du système d'équations mathématiques.

On considère que z est négligeable devant y si $z/y \leq 1/2 = 0,05$

4) – Calcul avec les approximations

5) – Vérification de la validité des approximations

6) – Si l'étape 5 n'est pas valable alors on calcule de nouveaux en abandonnant les approximations validées.



$$K_{a1} = \frac{[\text{A}_1^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}_1\text{H}]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}_2\text{H}]}, \quad K_e = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{A}_1\text{H}]_0 = c_1 = [\text{A}_1\text{H}] + [\text{A}_1^-], \quad [\text{A}_2\text{H}]_0 = c_2 = [\text{A}_2\text{H}] + [\text{A}_2^-],$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-]$$

Approximations : Milieu acide donc $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, négliger les parties dissociées des acides devant les parties introduites initialement.

$$[A_1^-] \ll [A_1H]; [A_2^-] \ll [A_2H]$$

$$NE : [H_3O^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$CM : C_1 = [A_1H]$$

$$C_2 = [A_2H]$$

Ka1, Ka2

$$[A_1^-] = \frac{K_{a1}[A_1H]}{[H_3O^+]}, [A_2^-] = \frac{K_{a2}[A_2H]}{[H_3O^+]}$$

Remplaçons les expressions de [A1-] et [A2-] dans NE :

$$[H_3O^+]^2 = K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2$$

$$[H_3O^+] = (K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2)^{1/2}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log (K_{a1}C_1 + K_{a2}C_2)$$

$$pH = 2,30$$

$$[H_3O^+]^2 = 10^{-2,3} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-14+2,3} \ll [H_3O^+] \text{ (approximation validée)}$$

$$\frac{[A_1^-]}{[A_1H]} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-3,75}}{10^{-2,3}} = 10^{-1,45} = 0,04 < 0,05 \text{ (approximation validée)}$$

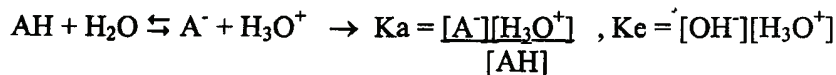
$$\frac{[A_2^-]}{[A_2H]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = 4 \cdot 10^{-3} < 0,05 \text{ (approximation validée)}$$

2^{ème} exemple :

$$pK_a = 3,75$$

$$C_1 = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$C_2 = 0,1 \text{ mol/L}$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$CM : [AH]_0 = C_i = [A^-] + [AH]$$

$$NE : [OH^-] + [A^-] = [H_3O^+]$$

Approximations : • Milieu acide $\Rightarrow [OH^-] \ll [H_3O^+]$
 • $[A^-] \ll [AH]$

$$(NE)' : [A^-] = [H_3O^+]$$

$$CM : C_i = [AH]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_i} \rightarrow [H_3O^+] = (K_a C_i)^{1/2}$$

$$\rightarrow pH = -1/2 \log_{10} (K_a C_i)$$

$$= \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_i$$

* Pour $C_i = C_1 = 0,01M \rightarrow pH = 2,875$. La partie dissociée est relativement importante

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]}{C} \rightarrow [\text{OH}^-] = (K_b C)^{1/2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = (K_b C)^{1/2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{(K_b C)^{1/2}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_e + \frac{1}{2} \log_{10} (K_b \cdot C)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log_{10} C$$

$$\text{pH} = 11,125$$

Vérifications :

$$\diamond [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,125} \ll [\text{OH}^-] = 10^{-2,875}$$

validée

$$\diamond \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{B}]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-2,875}} = 0,013 < 0,05, \text{ validée}$$

Dans un labo de chimie on n'a pas besoin de calcul de pH. Comment je peux maintenir une solution qui me procurer un couple acide-base.

III. Courbes de dosage acido-basique

Essayer de relier les données de l'expérience à l'allure de la courbe. On va essayer de décrire notre système.

- Dosage d'un acide faible par une base forte

Acide acétique $\rightarrow \text{p}K_a = 4,75 \rightarrow C_a = ?$

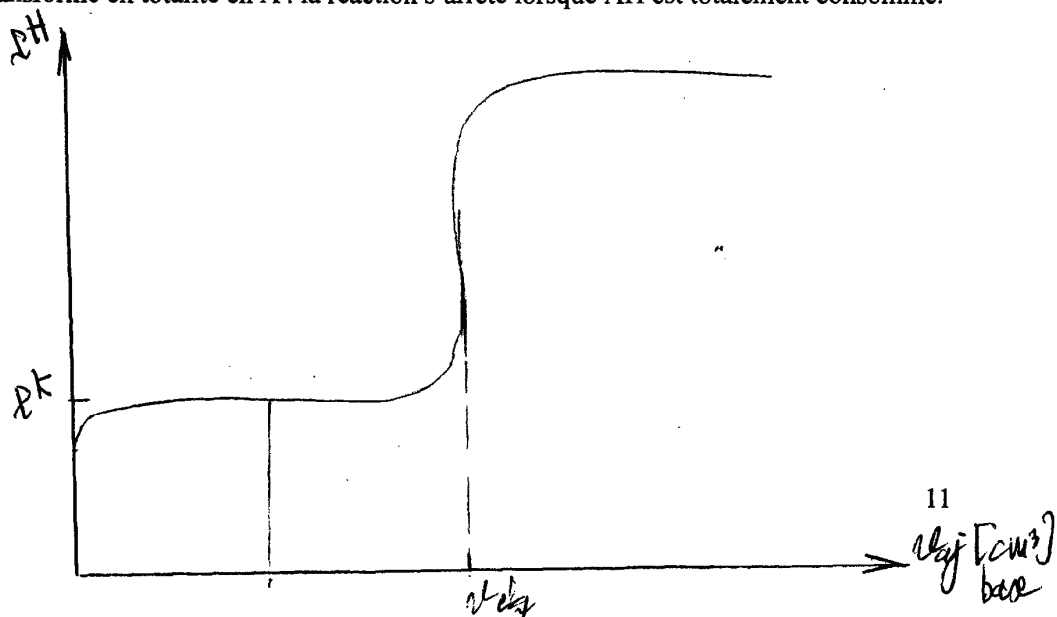
$V_a = 10 \text{ cm}^3$ par exemple

Lorsqu'on parle de dosage, on parle de réaction de dosage, il faut qu'elle soit rapide et quantitative. Il faut montrer que la réaction a une constante relativement importante.



Dans le système on a toujours H_2O , $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

La constante $\Pi = 1/K_e = 10^{14}$, la réaction du dosage est quantitative. Lorsque je rajoute OH^- , AH est transformé en totalité en A^- . la réaction s'arrête lorsque AH est totalement consommé.



♦ $V_{aj} = 0$: il s'agit d'une solution contenant l'acide AH à la concentration C_a , voir calcul du pH.

$$pH = 1/2pK_a - 1/2 \log C$$

♦ $0 < V_{aj} < V_{\text{éq}}$

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$, la base que je rajoute est consommée.

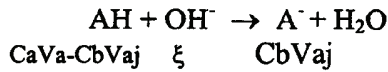
Le milieu est acide.

A chaque instant K_a est vérifiée :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \rightarrow pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

car le couple AH/A- est présent dans le milieu par ses deux composantes. A- et AH existent avec des quantités non négligeables l'un par rapport à l'autre.

$$[A^-] = \frac{C_b V_{aj}}{V_a + V_{aj}}, \quad [AH] = \frac{C_a V_a - C_b V_{aj}}{V_a + V_{aj}}$$



$$pH = pK_a + \log \frac{CbVaj}{CaVa - CbVaj}$$

Au point d'équivalence : $CaVa = CbV_{\text{éq}} \rightarrow Ca = \frac{CbV_{\text{éq}}}{Va}$

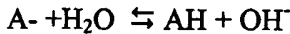
$$pH = pK_a + \log \frac{Vaj}{V_{\text{éq}} - Vaj}$$

Recherchons pour que Vaj , on a $pH = pK_a$

$$\frac{Vaj}{V_{\text{éq}} - Vaj} = 1 \rightarrow Vaj = \frac{V_{\text{éq}}}{2}$$

♦ $V_{aj} = V_{\text{éq}}$

En solution, la composante A- est présente quantitativement et on est donc face à une solution de base faible



Voir calcul du pH. Lorsque la partie dissociée est négligeable :

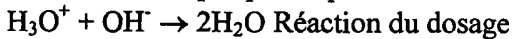
$$pH = 1/2pK_e + 1/2pK_a + 1/2 \log C_{A^-}$$

$$C_{A^-} = \frac{CbV_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}} + Va}$$

♦ $V_{aj} > V_{\text{éq}}$

On a une base faible à laquelle j'ajoute une autre base NaOH

A-/AH n'existe pas parce que une des composantes n'existe pas.



$$pH = -\log [H_3O^+] = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - \log \frac{Cb(Vaj - V_{\text{éq}})}{Vaj + V_{\text{éq}}}$$

les OH⁻ provenant de la base faible sont négligés. De 0 jusqu'au point d'équivalence, le pH varie peu.

IV. Les solutions tampons

Les courbes de titrage acido-basiques font apparaître des secteurs de faible pente où le pH varie très peu par ajout de titrant.

- a) Définition d'un milieu tampon :** Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu :
- par addition d'un acide
 - par addition d'une base
 - ou par dilution

Une solution qui ne satisfait qu'à une ou 2 seulement de ces 3 conditions est un pseudo tampon. Une solution tampon doit vérifier les trois.

Le pouvoir tampon : L'efficacité d'un tampon se mesure par son pouvoir tampon.

Par définition $\beta = dc'/dpH$: **pouvoir tampon**

dc' : mol.L⁻¹ représente la variation de la concentration d'un acide fort ou d'une base forte. A une solution tampon de volume V ajoutons une quantité élémentaire dn'b de base forte (V= cste sans variation de volume)

dc'b = $\frac{dn'b}{V}$, la concentration élémentaire correspondante dc'b induit une variation du pH

$$\beta = dc'b/dpH : dc'b \Rightarrow dpH > 0$$

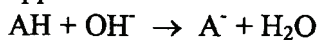
Le cas contraire, c'est à dire l'ajout dn'a induit dpH < 0 d'où $\beta = dc'a/dpH$

Le pouvoir tampon β est d'autant plus élevé que la solution tampon est efficace.

Etudions la variation de β pour un mélange tampon AH, A⁻ : Lors du dosage de AH par la soude, dans la zone tampon, on a une infinité de solutions qui diffèrent par le rapport [AH]/[A⁻] ;

$$pH = pK_a + \log [AH]/[A^-] \text{ soit } dpH = \frac{1}{2,3} \left(\frac{d[A^-]}{[A^-]} - \frac{d[AH]}{[AH]} \right)$$

Si l'on introduit à la solution une de quantité élémentaire base forte de variation dc'b, il apparaît la réaction suivante :



$$dc'b = d[A^-] = - d[AH]$$

on consommé AH et on augmente A⁻ : dpH = dc'b/2,3 (1/[A⁻] + 1/[AH])

$$\beta = dc'b/ dpH = 2,3 \quad 1/ (1/[A^-] + 1/[AH])$$

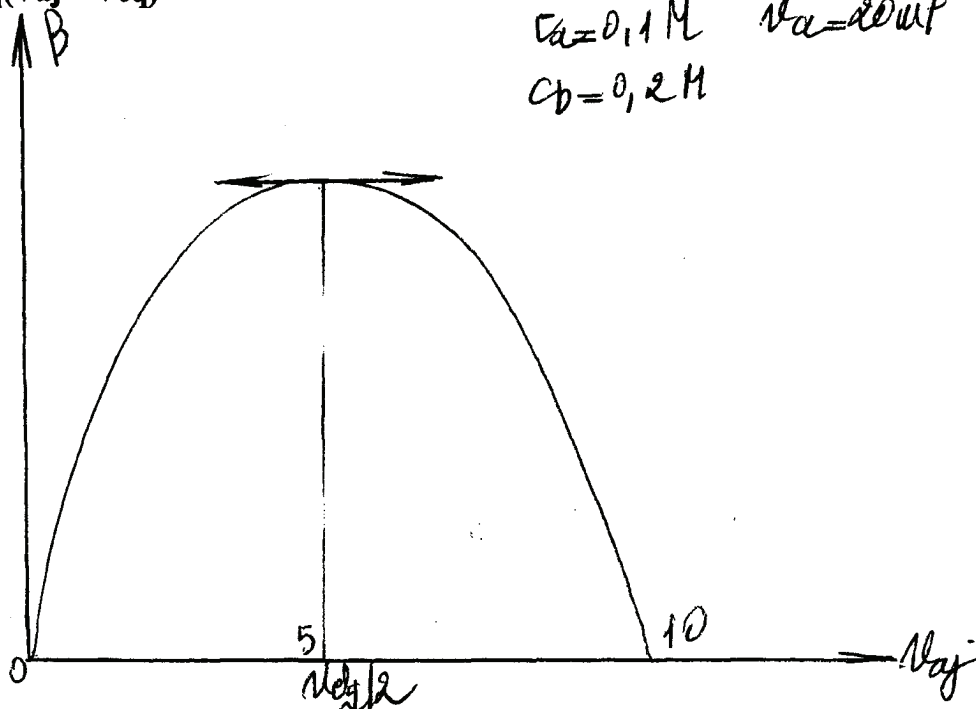
$$\beta = 2,3 \frac{[A^-][AH]}{[A^-] + [AH]}$$

$$[AH] = \frac{CaVa - CbVaj}{Va + Vaj} \text{ et } [A^-] = \frac{CbVaj}{Va + Vaj} \text{ alors } \beta = 2,3 \frac{CbVaj (CaVa - CbVaj)}{(Va + Vaj)CaVa}$$

A l'équivalence $C_a V_a = C_b V_{\text{éq}}$

$$\beta = 2,3 \frac{C_b V_{\text{aj}} (V_{\text{éq}} - V_{\text{aj}})}{V_{\text{éq}} (V_{\text{aj}} + V_{\text{éq}})}, \beta \text{ est indépendante de pKa}$$

$C_a = 0,1 \text{ M}$ $V_a = 20 \text{ mL}$
 $C_b = 0,2 \text{ M}$



Remarque : β est indépendante de la nature de l'acide AH utilisé (indépendant de pKa). Ceci n'est valable que pour les solutions diluées.

b) Etude des pseudo tampons

Au cours du dosage d'un acide fort (HCl) par une base forte (NaOH), on constate que le pH varie très peu pour $0 < V_{\text{aj}} < V_{\text{éq}}$ et $V_{\text{aj}} > V_{\text{éq}}$. On en conclut que les solutions d'acide fort $0 < V_{\text{aj}} < V_{\text{éq}}$ et de base forte $V_{\text{aj}} > V_{\text{éq}}$ sont très peu sensibles à l'addition d'acide et de base. Nous sommes devant la satisfaction de 2 conditions.

Etudions les variations du pouvoir tampon d'une solution de HCl lors du dosage par NaOH.

$$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \text{dc}'b = -d[\text{H}^+]$$

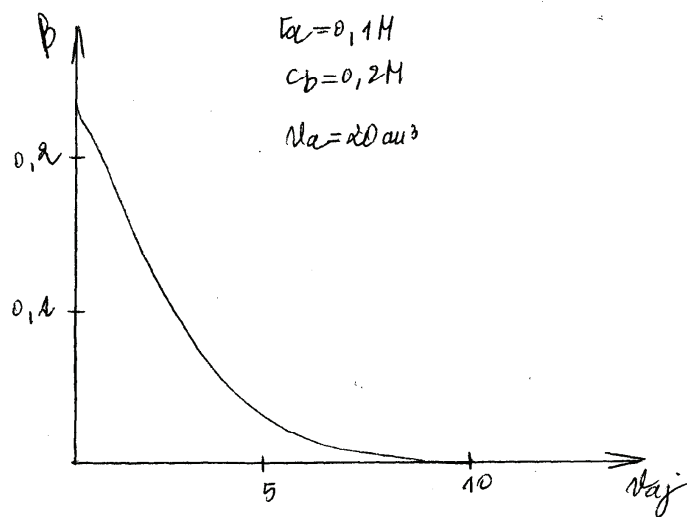
$$dpH = -d(\log[\text{H}^+]) = \frac{-1}{2,3} \frac{d[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

$$dpH = \frac{1}{2,3} \frac{dc'b}{[\text{H}^+]} \rightarrow \beta = 2,3 [\text{H}^+]$$

Au cours du dosage $[\text{H}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_{\text{aj}}}{V_a + V_{\text{aj}}}$

$$C_a V_a = C_b V_{\text{éq}}$$

$$\beta = 2,3 \frac{V_{\text{éq}} - V_{\text{aj}}}{V_{\text{aj}} + V_{\text{éq}}}$$

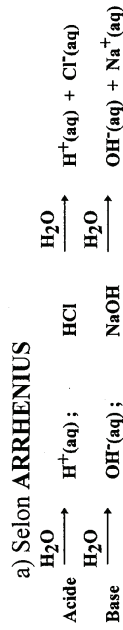


A4.2. Notes de cours fournies par l'enseignant 2

2°/EQUILIBRES ACIDOBASIQUES.

2-1°/Définitions : acide, base.

Il existe trois théories ou approches :



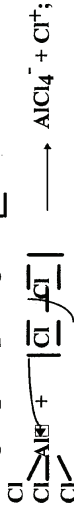
b) Selon **LEWIS** : définition utilisée souvent en chimie organique.

Acide : espèce possédant une case quantique vacante (\square) :

$\square\text{BF}_3$, $\square\text{AlCl}_3$; $\square\text{H}^+$; $\square\text{C}^{\text{m}+}$ (C : élément de transition par exemple)

Base : espèce possédant un ou des doublets libres(|) :

$|\text{NH}_3$, H_2O ; $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_3$; $\cdot\text{OH}$

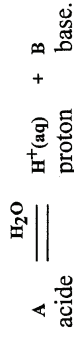


c) Selon **BRØNSTED** : définition valable pour tous les solvants et utilisée pour la suite du cours.

Un acide est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de donner un proton, H^+ , ou de provoquer la libération du proton du solvant.

Une base est une espèce moléculaire ou ionique susceptible de capter un proton.

Ces deux définitions sont complémentaires : à tout acide A est associé une base B selon le schéma formel :

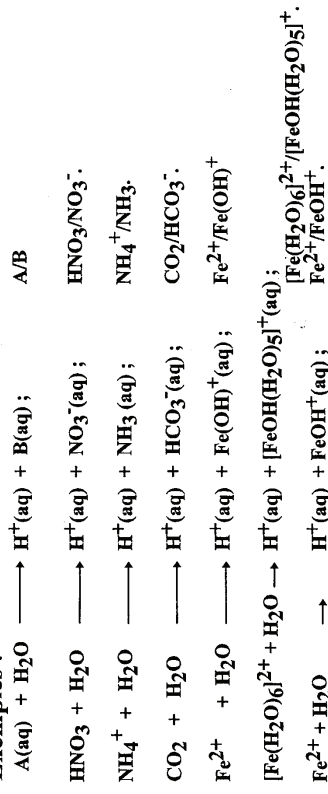


2-2°/Définition selon BRØNSTED : couple acide/base

A et B ainsi reliés sont dits **conjugués**, ils forment un **couple acide/base** noté A/B.

Remarque : un proton n'existe pas à l'état libre en solution, il est fixé ou solvaté par une molécule d'eau : H_3O^+ c'est l'ion oxonium ou hydronium ; pour alléger l'écriture on peut utiliser : $\text{H}^+(\text{aq})$ ou H^+ .

Exemples :



2-3°/Définition : polyacide, polybase.

\square : **Un acide pouvant libérer plusieurs moles de protons (par mole) est appelé polyacide:**

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; **diacide** : pour l'ionisation totale.

En réalité la dissociation se fait en deux étapes :

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$

acide1 base1

$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

acide2 base2.

H_3PO_4 pour la dissociation totale : **triacide**

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$

On peut avoir aussi les étapes suivantes:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$

acide1 base1

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$

acide2 base2

L'ion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un diacide :
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-}$

□ : Une base pouvant capter, par mole, plusieurs moles de protons est appelé polybase :

L'ion carbonate CO_3^{2-} est une dibase, en deux étapes :
 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ou " $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ ".

Ethylènediamine : dibase
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$

2-4°/Définition : ampholyte ou espèce amphotère

□ : Une espèce qui est à la fois l'acide d'un couple et la base d'un autre couple est un ampholyte; on dit aussi qu'elle est amphotère.

Exemple : HSO_4^- et $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$
 acide base

3°/ pH d'une solution

Toute solution aqueuse peut être caractérisée par le potentiel des protons libres qu'elle contient : on dit qu'elle est caractérisée par son pH. Par définition, le pH d'une solution est donné par :

$(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$: est l'activité du proton solvaté.
 $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}_3\text{O}^+})$

Pour une solution diluée ($a_{\text{H}_3\text{O}^+} = (a_{\text{H}^+}) = [\text{H}^+]/c^\circ$:

$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]/c^\circ$.

$[\text{H}^+]$ et c° sont exprimés en mol/l, avec $c^\circ = 1 \text{ mol/l}$.

Ainsi, en exprimant les concentrations en mol/l, et en notant

$\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}^+_{\text{aq}} = \text{H}^+$, on peut écrire :

$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$, pour une solution diluée. Soit $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

$$\text{acide1} + \text{base2} = \text{base1} + \text{acide2}$$

$$K_f^0 = \frac{[\text{Base}][\text{acide2}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide1}][\text{base2}]} = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide1}]} \times \frac{[\text{base2}]}{[\text{acide2}]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

pour des solutions diluées.

Pour déterminer la valeur de la constante K_f^0 , et prévoir le sens d'évolution du système réactionnel, il convient de classer les couples Acide/Base suivant leur force : leur aptitude à échanger des protons. Les réactions étudiées se déroulent en solutions aqueuses, ce classement s'effectue par rapport aux couples de l'eau.

5°/ Couples (Acide/Base) de l'eau : A/B

L'eau est un ampholyte, elle est amphotère.

$\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$; A/B = $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$:

H_2O est la base conjuguée de H_3O^+ .

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-$; A/B = $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$:

H_2O est l'acide conjugué de OH^- .

Dans une solution aqueuse H_2O , H_3O^+ et OH^- sont en équilibre :

$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, c'est l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau.

$K_f^0 = K_e(T) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{c_0^2}$, pour les concentrations (solutions diluées) exprimées en mol/L. Le produit ionique de l'eau

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ dépend de la température :

T /K	273	298	323	373
$K_e(T)$	$0,11 \times 10^{-14}$	1×10^{-14}	$5,50 \times 10^{-14}$	$55,00 \times 10^{-14}$

A 25 °C : $K_e(298) = 10^{-14}$, on a aussi $\text{p}K_e = \text{pH} + \text{pOH} = 14,0$.

6°/ Mise en solution aqueuse d'un acide ou d'une base

Lorsqu'on introduit un acide HA ou sa base conjuguée A^- dans l'eau, trois cas sont possibles :

Remarque : Pour un couple acide/base donné, K_a et K_b ne sont pas indépendants : $K_a \cdot K_b = K_e(T) = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{c^0}$, soit

$$pK_a + pK_b = pK_e.$$

Donc, un couple acide/base peut être caractérisé par sa constante d'acidité K_a ou par son pK_a .

Couples du solvant H_2O

□ couple H_3O^+/H_2O : $H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$;

$$K_a = 1 \quad \text{et} \quad pK_a = 0.$$

□ couple H_2O/OH^- : $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$;

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{c^0} = K_e(T) \quad \text{et} \quad pK_a = pK_e = 14,0 \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C}.$$

A 25°C , $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0,0$ et $pK_a(H_2O/OH^-) = 14,0$.

8°/ Classement des couples acide/base

a) Cas des acides faibles et des bases faibles

Soit l'équilibre $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$.

Un acide faible AH est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement des protons : plus il est fort, plus l'équilibre est déplacé dans le sens direct : sa constante d'acidité est élevée et donc son pK_a est faible.

A partir des valeurs des K_a ou celles des pK_a , il est donc possible de classer les couples acides faibles/bases faibles.

Une base faible est d'autant plus forte que sa constante de basicité K_b est grande :

$A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + OH^-$; $K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$.

K_b grande signifie que la constante K_a du couple correspondant est faible et donc son pK_a est élevé.

a) HA ne réagit pas avec H_2O , alors que A^- réagit totalement. Donc : HA est indifférent dans H_2O , et A^- y est une base forte.

b) HA réagit totalement avec H_2O , alors que A^- ne réagit pas. Donc : HA est un acide fort dans H_2O , et A^- y est une base indifférente.

c) HA et A^- ont des réactions limitées avec H_2O , ils sont en équilibre en solution. Donc :

HA est un acide faible dans H_2O et sa base conjuguée A^- y est une base faible.

□ : Dans ce dernier cas, il est possible de caractériser la réaction de HA ou de A^- avec l'eau par sa constante d'équilibre appelée constante d'acidité ou de basicité.

7°/ Constante d'acidité : (solution suffisamment diluée)

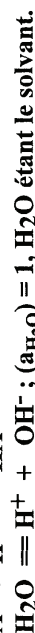
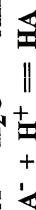
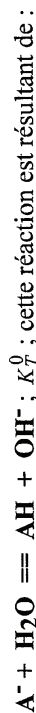
Soit l'équation-bilan : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; K_a^0 . Cette équation résulte de :



$K_a^0 = \frac{[H_3O^+][A^-]}{c^0} \cdot \frac{[HA]}{[HA]} = K_a$, les concentrations étant exprimées en mol/L.

$K_a = K_a(T)$ est la constante d'acidité du couple (HA/A^-) ou de l'acide faible HA. Par définition $pK_a = -\log_{10} K_a$ ou $K_a = 10^{-pK_a}$

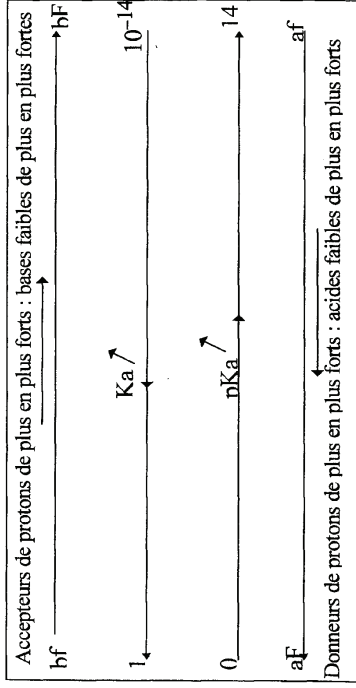
□ Soit A^- base faible :



$K_b^0 = \frac{[HA][OH^-]}{c^0} \cdot \frac{[A^-]}{[A^-]} = K_b$, les concentrations étant exprimées en mol/L.

$K_b = K_b(T)$ est la constante de basicité du couple (HA/A^-) ou de la base faible A^- . Par définition $pK_b = -\log_{10} K_b$ ou $K_b = 10^{-pK_b}$.

Couple acide/base : à 25°C; F = relativement fort et f = relativement faible.



Plus le **pKa est grand**, plus la **base est forte** et plus l'**acide conjugué est faible**.

b) Cas des acides forts et des bases fortes

A 25°C, $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0,0$ et $pK_a(H_2O/OH^-) = 14,0$.

H_3O^+ est l'**acide faible le plus fort** qui puisse exister dans l'eau. Tous les **acides forts**, en solution aqueuse, sont **plus forts** que l'**acide H_3O^+** .

La réaction de tout acide fort avec l'eau étant totale, il n'est pas donc possible de classer les acides forts dans l'eau : l'eau nivelle les acides forts (l'eau met au même rang ou niveau les acides forts).

OH^- est la **base faible la plus forte** qui puisse exister dans l'eau. Toutes les **bases fortes**, en solution aqueuse, sont **plus fortes** que la base OH^- .

La réaction de toute base forte avec l'eau étant totale, il n'est pas donc possible de classer les bases fortes dans l'eau : l'eau nivelle les bases fortes (l'eau met au même niveau les bases fortes).

Les acides et les bases forts ne peuvent être classés dans l'eau, mais peuvent l'être dans d'autres solvants.

Valeur du pK_a d'un couple acide/base faible :

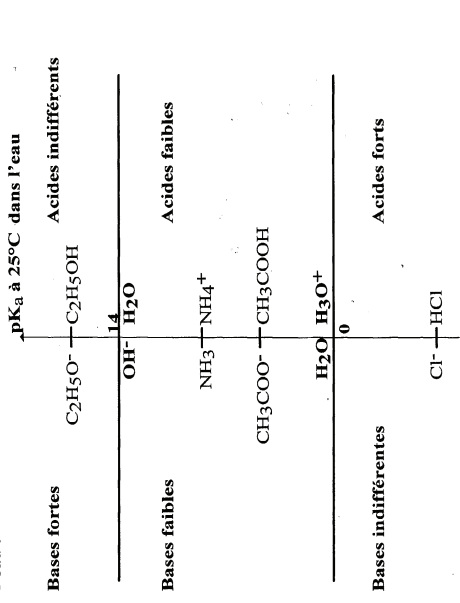
H_3O^+ étant l'**acide faible le plus fort** qui puisse exister dans l'eau. Tout acide faible est plus faible que l'**acide H_3O^+** (l'**acide du couple H_3O^+/H_2O**) et plus fort que sa base conjuguée **H_2O** (l'**acide du couple H_2O/OH^-**).

OH^- étant la base faible la plus forte qui puisse exister dans l'eau. Toute base faible est plus faible que OH^- , base du couple **H_2O/OH^-** , et plus forte que **H_2O** , base du couple **H_3O^+/H_2O** .

La valeur du pK_a d'un couple acide/base faible dans l'eau est donc nécessairement comprise entre 0,0 et 14,0 à 25°C.

Une valeur de pK_a négative est caractéristique d'un couple dont l'**acide est fort** dans l'eau, alors qu'une valeur de pK_a supérieure à 14 à 25°C, est caractéristique d'un couple dont la base est forte dans l'eau.

D'où le classement des différents couples acide/base dans l'eau :



Classement des couples acide/base dans l'eau à 25°C.

9°/ Diagramme de prédominance

Considérons les formes acide et base conjuguées d'un couple.



$$K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$



0

Bases indifférentes

Acides forts



Classement des couples acide/base dans l'eau à 25°C.

9°/ Diagramme de prédominance

Considérons les formes acide et base conjuguées d'un couple



$$K_a = \frac{[\text{Base}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide}]}$$

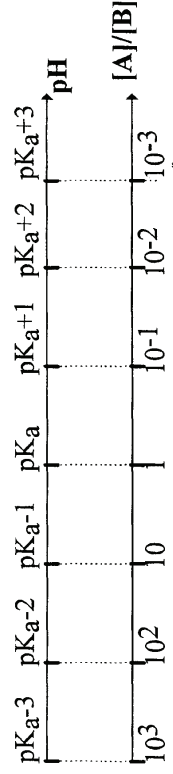
$$\text{pK}_a = -\log \frac{[\text{Base}]}{[\text{acide}]} + \text{pH} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{Base}]}{[\text{acide}]}$$

Si $\text{pH} = \text{pK}_a$: $[\text{Acide}] = [\text{Base}]$

Si $\text{pH} \gg \text{pK}_a$: $[\text{Acide}] \ll [\text{Base}]$: Base est l'espèce dominante

Si $\text{pH} \ll \text{pK}_a$: $[\text{Acide}] \gg [\text{Base}]$; Acide est l'espèce dominante.

Ces résultats sont résumés sur le diagramme de prédominance suivant : $[\text{Acide}]/[\text{Base}] = [\text{A}]/[\text{B}]$.



10°/ Aspect qualitatif des réactions acide-base

Soit $\text{acide1} + \text{Base2} \rightleftharpoons \text{base1} + \text{acide2}$

$$K_T^0 = \frac{[\text{Base1}][\text{acide2}]}{[\text{acide1}][\text{base2}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{Base1}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{acide1}]} \times \frac{[\text{acide2}]}{[\text{base2}][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{(\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1})}$$

1^{er} cas : $K_{a1} > K_{a2}$; $\text{pK}_{a1} < \text{pK}_{a2}$; d'où $K_T^0 > 1$.

Si $K_T^0 > 10^3$: la réaction est quantitative (totale) dans le sens direct.

2^{ème} cas : $K_{a1} < K_{a2}$; $\text{pK}_{a1} > \text{pK}_{a2}$; d'où $K_T^0 < 1$.

Si $K_T^0 < 10^{-3}$: la réaction est limitée et peut être négligée dans le sens direct.

Remarques

$\text{pH}(\text{eau}, 25^\circ\text{C}) = \text{pOH}(\text{eau}, 25^\circ\text{C}) = 7$: milieu neutre.

$\text{pH} < 7$: milieu acide

$\text{pH} > 7$: milieu basique

acide, donneur de H^+ ; ≠ solution acide : $\text{pH} < 7$; $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

base, capteur de H^+ ; ≠ solution basique : $\text{pH} > 7$; $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

Le pH mesure l'acidité ou la basicité du milieu et non la force de l'acide ou de la base.

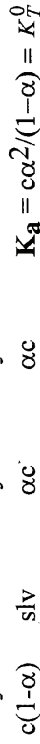
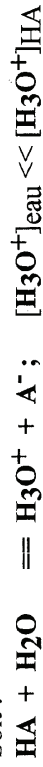
Le pK_a mesure la force propre d'un couple acide/base, à une température donnée, indépendamment des concentrations.

10° Coefficient de dissociation(α): loi de dilution d'Ostwald

α est le rapport du nombre de moles dissociées au nombre de moles introduites initialement :

$$\alpha = \xi/c, \quad 0 \leq \alpha \leq 1.$$

Soit :



Dilution: V augmente à T et P constants

$\Pi = a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-} / a_{\text{AH}} = (n_{\text{H}^+} \cdot n_{\text{A}^-} / n_{\text{AH}}) (1/c^{\circ}V)$. Donc si V augmente, Π diminue et la réaction évolue dans le sens de la dissolution de AH. Ainsi α doit augmenter. Ce résultat est connu sous le nom de la loi de dilution d'Ostwald.

A dilution infinie, la dissociation "devient" totale : $\alpha = 1$. Soit alors $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq c\alpha$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} \neq 0$. Cette approximation est possible pour des $K_a < 10^{-5}$; soit des $\text{p}K_a > 5$.

Pour les acides et les bases faibles à concentrations usuelles, $\alpha \ll 1$ et $K_a \neq c\alpha^2$

Remarque : un électrolyte est dit fort si $\alpha = 1$ ou $\alpha \neq 1$; par exemple sels en solution diluée.

11° Méthodes de mesure du pH

Pour contrôler ou mesurer le pH d'une solution, on a recours soit aux papiers indicateurs de pH soit à un pH-mètre.

pK _a	acide	base	exemple : A/B	pK _a (A/B)
pK _a < 0	fort	inerte	HClO ₄ /ClO ₄ ⁻	-8,6
0 < pK _a < 4	moyennement fort	très faible	HF/F ⁻	3,2
4 < pK _a < 10	faible	faible	HClO/ClO ⁻	7,5
10 < pK _a < 14	très faible	moyennement forte	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,25
pK _a > 14	inerte	forte	CH ₃ OH/CH ₃ O ⁻	15,9

a) Indicateurs colorés de pH : papier indicateur de pH

Ce sont des acides organiques faibles HIn , pour lesquels HIn et In^- ont des couleurs différentes. Dans une solution aqueuse, ils changent de couleur quand le pH varie de part et d'autre de $pK_{a,i}$.
 $HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$

$$K_T^0 = K_{a,i} = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$pH = pK_{a,i} + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

$$Si \frac{[HIn]}{[In^-]} \geq 10 ; pH \leq pK_{a,i} - 1.$$

$[HIn] > [In^-]$; HIn est dominant, la solution a la couleur de HIn .

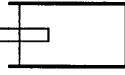
$$Si \frac{[HIn]}{[In^-]} \leq 10 ; pH \geq pK_{a,i} + 1.$$

$[In^-] > [HIn]$; In^- est dominant, la solution a la couleur de In^- .



Le papier indicateur de pH est un papier spécial sur lequel est fixé par séchage un mélange d'indicateurs.

« papier pH » mais pas $[H_3O^+]$.



La teinte observée est comparée à une échelle de teintes (pH)
 lecture du pH à $\pm (0,2 \text{ à } 1)$.

Solution ? pH .

b) pH-métrie : voir séance des travaux pratiques

La pH -métrie est une mesure de pH à l'aide d'un pH -mètre. C'est une méthode potentiométrique utilisant des électrodes combinées ou une électrode de verre avec une référence : pH à $\pm (0,1 \text{ à } 0,01)$.

L'utilisation d'un pH -mètre nécessite son étalonnage avec des solutions connues c'est à dire de pH connu : voir séance des travaux pratiques.

L'observation des courbes $pH = f(V_{aj})$ correspondant au dosage d'un acide (ou base) faible par une base (ou un acide) montre que :
 □ le pH varie peu aux alentours du volume de demi-neutralisation.

□ Au voisinage de la demi-neutralisation, le pH dépend peu de la concentration des solutions obtenues : le pH de ces solutions est donc peu sensible à la dilution.

Ces dernières solutions sont dites **tamppons** : le sang (milieu biologique) est tamponné à $pH = 7,4$ à $37^\circ C$, par les couples $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et CO_2 / HCO_3^- .

b) Définition

Une solution présente un effet tampon si son pH varie très peu :

- par addition de petites quantités d'ions H_3O^+ ou OH^- apportées par des acides ou des bases pouvant être forts.
- par dilution modérée.

Une solution tampon est caractérisée par son **pouvoir tampon** qui est, par définition, égal à la valeur absolue du rapport $d[*]/dpH = dc/dpH$ où $[*]$ est la concentration de l'acide ou de la base en question.

D'après cette définition, on peut dire que le **pouvoir tampon** d'une solution est mesuré par le **nombre de moles d'acide ou de base** qu'il faut **ajouter à un litre** de cette solution pour faire **varier son pH d'une unité**.

Ainsi, plus le pouvoir tampon est grand plus la solution est efficace.

Le pouvoir tampon dépend des espèces acides ou basiques et de leur concentration.

c) Pouvoir tampon maximum

Soit $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$.
 D'où $pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$.
 Si $[A^-] = [HA]$; $pK_a = pH$: la solution est dite à tampon maximum.

Ainsi, une solution constituée d'un acide et de sa base conjuguée à un pouvoir tampon maximum lorsque son $\text{pH} = \text{pK}_a$.

13°/ Calcul du pH d'une solution aqueuse

a) Principe

Le calcul du pH d'une solution repose sur le calcul de la concentration des ions H_3O^+ ou bien OH^- . Ce calcul fait appel aux lois thermodynamiques : lois d'action de masse, neutralité électronique de la matière, conservation de la matière, .. En général, le calcul du pH d'une solution, conduit à la résolution d'une équation de plusieurs degrés en $[\text{H}_3\text{O}^+]$, et dont la résolution consiste à faire des approximations qu'on doit justifier à l'avance et vérifier à la fin des calculs.

b) Exemples :

EXEMPLES de CALCUL de pH de SOLUTIONS AQUEUSES

ACIDES**ENONCE A1**

Evaluer le pH des solutions suivantes de HNO₃ à 25 °C.

- a) $c_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l; b) $c_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

REPONSE A1

Calcul du pH d'une solution de HNO₃ (acide fort) ayant une concentration :

- a) $c_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

HNO₃ est un acide fort : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Soit : **pH = 2,70** et on vérifie que $[\text{OH}^-] = 5 \cdot 10^{-12}$ mol/l \ll $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

- b) $c_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ mol/l

HNO₃ est un acide fort : $c_2 = [\text{NO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

En faisant l'approximation $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HNO}_3]_0 = [\text{NO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-8}$ mol/l, on a pH = 7,3 : le milieu serait basique. Comme la solution doit être acide, cette approximation n'est pas valable.

On doit considérer la contribution de H₂O : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

Les relations entre les concentrations des espèces présentes en solution sont :

la neutralité électrique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$.

la loi d'action des masses : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

la conservation de matière : $[\text{NO}_3^-] = c_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Ainsi : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] + K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]$. C'est une équation du second degré en

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ à résoudre : $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$.

La racine positive est $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,28 \cdot 10^{-7}$ mol/l # $[\text{OH}^-] = 0,78 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Le **pH** correspondant est de **6,89** et le milieu est légèrement acide.

ENONCE A2

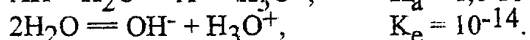
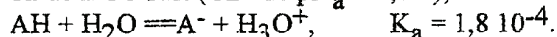
Déterminer le pH des solutions aqueuses d'acide formique de concentration

- a) 0,1 mol/l b) 0,01 mol/l.

On donne pour HCOOH : $pK_a = 3,75$.

REPONSE A2:

Solution de HCOOH: (AH de $pK_a = 3,75$); les réactions sont :



- a) **0,1 mol/l = c**

Relations entre les concentrations à 25 °C :

Loi d'action des masses :

$$K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

conservation de la matière: $[\text{A}^-] + [\text{AH}] = 0,1$ mol/l = c.

neutralité électrique: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$.

Approximations:

1) AH étant un acide faible ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$), il est faiblement dissocié : $[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$.

D'où $[\text{AH}] \approx 0,1$ mol/l.

2) le milieu est acide : $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$, d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$

Conséquences :

$$K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/c. \text{ D'où } [\text{H}_3\text{O}^+] = (c K_a)^{1/2} = 4,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Soit **pH = 2,37**.

Vérification des approximations :

1) $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = K_a/[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,042 < 0,05$: approximation vérifiée.

2) la seconde approximation est aussi vérifiée :
 $[H_3O^+] = 4,217 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \gg [OH^-] = 2,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$. Soit $[OH^-]/[H_3O^+] \ll 0,05$.

b) $0,01 \text{ mol/l} = c'$.

Considérons les deux approximations utilisées en a).

$K_a = [H_3O^+]^2/c'$. D'où $[H_3O^+] = (c' K_a)^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Soit **pH = 2,87**.

Vérification des approximations :

1) $[A^-]/[AH] = K_a/[H_3O^+] = 10^{-0,875} = 0,13 > 0,05$. Cette première approximation n'est donc pas valable.

Reprenons le calcul du pH sans négliger $[A^-]$ devant $[AH]$.

Soit $[A^-] + [AH] = c' = 0,01 \text{ mol/l}$.

$K_a = [A^-][H_3O^+]/[AH] = 1,8 \cdot 10^{-4} = [H_3O^+]^2 / (c' - [H_3O^+])$.

On aboutit à l'équation suivante :

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - c'K_a = 0. \text{ Soit:}$$

$$[H_3O^+]^2 + 1,778 \cdot 10^{-4} [H_3O^+] - 1,778 \cdot 10^{-6} = 0.$$

La solution de cette équation est $[H_3O^+] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (une concentration est positive) :
pH = 2,90.

La deuxième approximation reste valable :

$[H_3O^+] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \gg [OH^-] = 8,02 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ et $[OH^-]/[H_3O^+] \ll 0,05$.

ENONCE A3

Deux solutions décimolaires d'acide HA_1 et HA_2 ont un pH de 3 et de 4,5 respectivement. Ces acides sont-ils faibles ou forts ? Lequel est le plus fort ?

REPONSE A3

Deux solutions décimolaires d'acide HA_1 et HA_2 ont un pH de 3 et de 4,5 respectivement. Les solutions sont décimolaires : $0,1 \text{ mol/l}$.



Si les acides sont forts, on a $[H_3O^+] = C_{0,HA_1} = C_{0,HA_2} = 0,1 \text{ mol/l}$. Dans les deux solutions le pH serait $\text{pH} = -\log(0,1) = 1$. Or les valeurs expérimentales du pH sont supérieures à l'unité :

$\text{pH} = 3$ pour HA_1 et $\text{pH} = 4,5$ pour HA_2 . Les concentrations molaires en ions H_3O^+ sont : $[H_3O^+]_{HA_1} = 10^{-\text{pH}_1} = 10^{-3} < 10^{-1} \text{ mol/l}$.

$$[H_3O^+]_{HA_2} = 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-4,5} < 10^{-1} \text{ mol/l}.$$

Donc les deux acides sont faibles. Cependant HA_1 donne une solution plus acide que celle obtenue à partir de HA_2 :

$$[H_3O^+]_{HA_1} > [H_3O^+]_{HA_2}; \text{ ou bien } \text{pH}_1 < \text{pH}_2 \text{ soit } K_{a1} > K_{a2}.$$

En conclusion, HA_1 est l'acide faible le plus fort.

BASES

ENONCE B1

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes :

1) Solution de NaOH ($1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

2) Solution de NaOH préparée en prélevant avec une micropipette $0,1 \text{ ml}$ de la solution précédente qu'on mélange avec l'eau distillée dans une fiole de 1000 ml tout en ajustant au trait de jauge.

REPONSE B1

1) pH d'une solution de NaOH ($1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

NaOH est une base forte: $[Na^+] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

La solution est électriquement neutre : $[Na^+] + [H_3O^+] = [OH^-]$. Comme la solution est basique: $[OH^-] \gg [H^+]$, on a alors : $[Na^+] = [OH^-] = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Le produit ionique de l'eau à 25°C est $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. La concentration de H_3O^+ est donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{OH}^-] = 0,588 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$. On peut vérifier que $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$.

Finalement $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 10,23$.

2) Dilution de 0,1 ml de la solution de NaOH ($1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$).

La solution obtenue contient $0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$. Cette concentration de Na^+ est très faible et la contribution de OH^- provenant de l'eau ne peut être négligée dans de tel cas. Cherchons les relations entre les concentrations des ions en solution :

La neutralité électrique permet d'écrire : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ avec $[\text{Na}^+] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.

Le produit ionique de l'eau est : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

Ainsi : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ devient : $1,7 \cdot 10^{-8} + [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 1,7 \cdot 10^{-8}[\text{H}_3\text{O}^+] - 10^{-14} = 0. \text{ Cette équation du second degré en } [\text{H}_3\text{O}^+]$$

admet une solution ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 0$) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,185 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.

D'où $[\text{OH}^-] = 1,087 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} > 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ qui représente la contribution de NaOH.

La solution, très diluée, a un $\text{pH} = 7,04$.

Remarques:

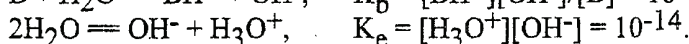
Si on fait l'approximation : $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$ (milieu basique), on aboutit à $[\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$. Dans ces conditions $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,588 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Soit un $\text{pH} = 6,23$. Le milieu serait acide, ce qui est absurde car on a une solution de soude très diluée toujours basique et non acide.

ENONCE B2

Calculer le pH d'une solution 0,2 mol/l de méthylamine. CH_3NH_2 : $\text{pK}_a = 10,58$.

REPONSE B2

La méthylamine (CH_3NH_2 : $\text{pK}_a = 10,58$) est une base faible notée B ($\text{pK}_b = 3,42$). Les réactions en solution aqueuse sont:



Les relations entre les concentrations dans cette solution sont :

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_e / K_a$$

$$\text{Conservation de matière : } [\text{B}] + [\text{BH}^+] = c = [\text{B}]_0 = 0,2 \text{ mol/l}$$

$$\text{Solution électriquement neutre : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

Les inconnues sont: $[\text{B}]$, $[\text{BH}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

Approximations à essayer:

1) - B est une base faible : $[\text{BH}^+] \ll [\text{B}] = c = 0,2 \text{ mol/l}$.

2) - Le milieu est basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$, d'où $[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+]$.

Conséquences :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}. \text{ D'où } [\text{OH}^-] = (c K_b)^{1/2} = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l et}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,15 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$$

Vérification des approximations:

1) - la première approximation est bonne car :

$$[\text{BH}^+]/[\text{B}] = K_b/[\text{OH}^-] = 4,36 \cdot 10^{-2} < 0,05.$$

2) - la seconde approximation est aussi acceptable puis que

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-] = 10^{-7,31+6,69} = 0,2 \cdot 10^{-9} < 5 \cdot 10^{-2}$$

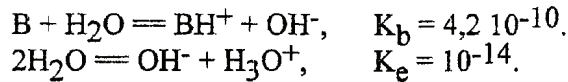
Finalement la solution a un $\text{pH} = 11,94$.

ENONCE B3

Calculer le pH d'un solution d'aniline 10^{-4} mol/l . $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{pK}_a = 4,62$.

REPONSE B3

L'aniline $C_6H_5NH_2$ est caractérisée par $K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$. C'est donc une base faible. Soit B cette base. Les réactions sont :



Les relations entre les concentrations :

Loi d'action des masses : $K_b = [BH^+][OH^-]/[B] = 4,2 \cdot 10^{-10}$
 $K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$

Conservation de matière : $[B] + [BH^+] = c = 10^{-4} \text{ mol/l}$

Neutralité électrique : $[H_3O^+] + [BH^+] = [OH^-]$

Approximations :

1) - B est une base faible ($K_b = 4,2 \cdot 10^{-10}$) : $[BH^+] \ll [B]$. D'où $[B] \approx c = 10^{-4} \text{ mol/l}$

2) - Le milieu est basique : $[H^+] \ll [OH^-]$, d'où $[OH^-] = [BH^+]$.

Conséquences :

$K_b = [OH^-]^2/c$. D'où $[OH^-] = (c K_b)^{1/2} = 2,05 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. Soit **pH = 7,31**.

Vérification des approximations :

1) - la première approximation est bonne car :

$[BH^+]/[B] = K_b/[OH^-] = 10^{-2,69} < 0,05$.

2) - la seconde approximation n'est pas vérifiée : $[H_3O^+]/[OH^-] = 10^{-0,62} > 5 \cdot 10^{-2}$

Reprenons le calcul du pH en tenant compte du fait que $[H_3O^+]$ n'est pas négligeable devant $[OH^-]$. Soit $[BH^+] = [OH^-] - [H_3O^+]$.

$K_b = ([OH^-][BH^+])/[B] = ([OH^-]^2 - K_e)/c$ et $[OH^-]^2 = K_e + cK_b$.

$[OH^-] = 2,28 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ et $[H_3O^+] = 4,38 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$.

Donc : **pH = 7,36**. Le milieu est basique.

SELS

ENONCE S1

Calculer le pH de la solution obtenue en dissolvant 1,01 g de KNO_3 dans 7 ml d'eau.

On donne en g/mol : K : 39, N : 14 et O : 16.

REPONSE S1

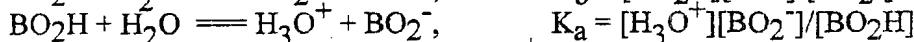
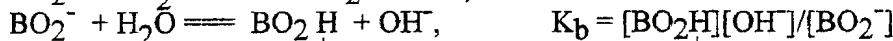
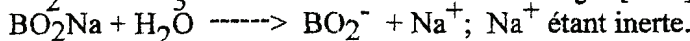
Solution de KNO_3 obtenue en dissolvant 1,01 g dans 7 ml d'eau. KNO_3 est un sel qui se dissocie totalement dans l'eau : $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$; les ions formés sont inertes. Le pH de la solution est celui du solvant qui est de l'eau à 298 K, donc : **pH = 7**.

ENONCE S2

Sachant que le couple BO_2H/BO_2^- a une constante d'acidité $K_a = 8 \cdot 10^{-10}$, calculer le pH d'une solution 0,1 mol/l de BO_2Na .

REPONSE S2

BO_2Na , $K_b = 1,25 \cdot 10^{-5}$, est une base faible de concentration initiale 0,1 mol/l. Les réactions en solution aqueuse sont :



Les relations permettant de calculer $[H_3O^+]$ ou $[OH^-]$:

$[BO_2Na]_0 = 0,1 \text{ mol/l} = [BO_2H] + [BO_2^-]$

$[H_3O^+] + [Na^+] = [BO_2^-] + [OH^-]$

Approximations à essayer :

milieu basique : $[H_3O^+] \ll [OH^-]$, soit $[Na^+] = [BO_2^-] + [OH^-]$

base faible : $[\text{BO}_2\text{H}] \ll [\text{BO}_2^-]$: soit $[\text{BO}_2^-] = 0,1 \text{ mol/l}$.

D'où : $[\text{BO}_2\text{H}] = [\text{OH}^-]$. Ainsi $K_b = [\text{OH}^-][\text{OH}^-]/[\text{BO}_2^-]$

Soit : $[\text{OH}^-] = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,94 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ et **pH = 11,05**.

Vérification des approximations :

$[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 8 \cdot 10^{-9}$; donc $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$

$[\text{BO}_2\text{H}]/[\text{BO}_2^-] = K_b/[\text{OH}^-] = 0,002$; soit $[\text{BO}_2\text{H}] \ll [\text{BO}_2^-]$.

Les approximations utilisées sont donc vérifiées.

ENONCE S3

Calculer le pH d'une solution de CH_3COOK (0,98 g/l). Le pK_a de CH_3COOH vaut 4,75.

REPONSE S3

La concentration initiale est $C_0 = [\text{CH}_3\text{COOK}]_0 = 0,98/98 = 0,01 \text{ mol/l}$. Dans ce qui suit CH_3COOK est noté AK . Dans l'eau, on a en particulier la réaction d'hydrolyse suivante :

$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$; $K_b = [\text{AH}][\text{OH}^-]/[\text{A}^-]$

L'acide acétique subit la réaction :

$\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{AH}]$

L'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Dans ce système on a aussi :

Conservation de matière : $[\text{A}^-] + [\text{AH}] = 0,01 \text{ mol/l} = c$.

Solution électriquement neutre : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{K}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$.

Approximations à essayer :

1) - La réaction d'hydrolyse est limitée ($\text{pK}_b = 9,25$) : $[\text{AH}] < [\text{A}^-] = c = 0,1 \text{ mol/l}$ et $[\text{AH}] = [\text{OH}^-]$.

2) - Le milieu est basique : $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Conséquences :

$K_b = [\text{OH}^-]^2/c$. D'où $[\text{OH}^-] = (c K_b)^{1/2} = (c K_e/K_a)^{1/2}$. Soit **pH = 8,37**.

Vérification des approximations :

1) $[\text{AH}]/[\text{A}^-] = K_b/[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a = 2,4 \cdot 10^{-4} < 0,05$.

2) $[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{OH}^-] = 10^{-2,75} < 0,05$.

Ainsi la valeur trouvée du pH est acceptable avec un risque d'erreur, sur les approximations utilisées, inférieur à 5%.

MELANGES

ENONCE M1 Calculer le pH des mélanges suivants :

1°) 10 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 15 ml de NH_4Cl (0,1 mol/l).

2°) 5 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 5 ml de HClO_4 (0,2 mol/l).

3°) 10 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 10 ml de HClO_4 (0,05 mol/l).

4°) 100 ml de CH_3NH_2 (0,2 mol/l) + 400 ml de HCl (0,05 mol/l).

5°) 20 ml de HCl (0,1 mol/l) + 5 ml de KBr (0,1 mol/l) + 15 ml de KOH (0,5 mol/l).

On donne: NH_3 : $\text{pK}_a = 9,25$ et CH_3NH_2 , $\text{pK}_a = 10,58$.

REPONSE M1

1°) 10 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 15 ml de NH_4Cl (0,1 mol/l)

Dans ce mélange, on a initialement :

$10 \times 0,1 / 1000 = 10^{-3} \text{ mol}$ de NH_3 , soit 0,04 mol/l.

$15 \times 0,1 / 1000 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de NH_4Cl , soit 0,06 mol/l.

C'est donc un mélange d'une base faible et de son acide conjugué (NH_3 et NH_4^+).

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$; $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$; $\text{pK}_a = 9,25$.

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = 9,25 + \log(4/6) = 9,07$. La solution obtenue est dite tampon.

Dans ce calcul on n'a pas fait d'approximation.

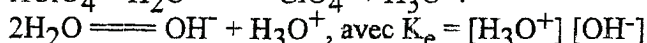
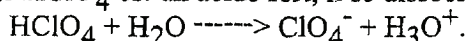
2°) 5 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 5 ml de HClO_4 (0,2 mol/l).

Les quantités de matière initiales sont :

$5 \times 0,1 / 1000 = 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol de NH_3 et $5 \times 0,2 / 1000 = 10^{-3}$ mol de HClO_4 . Ce dernier est un acide fort qui réagit avec la base faible NH_3 selon la réaction quantitative (totale) :

$\text{HClO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{NH}_4^+$. Après mélange, la solution contient pratiquement : 0,5 mol de HClO_4 + 0,5 mol de ClO_4^- + 0,5 mol de NH_4^+ et 0 mol de NH_3 .

Comme HClO_4 est un acide fort, il se dissocie totalement dans l'eau :



La neutralité électrique du milieu conduit à la relation :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClO}_4^-] \text{ avec } [\text{ClO}_4^-] = 0,05 \text{ mol/l.}$$

En faisant l'approximation traduisant le fait que le milieu est acide, on peut écrire :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ ce qui donne: } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}_4^-] = 0,05 \text{ mol/l.}$$

Ainsi, on peut vérifier que $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = K_e/[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 4 \cdot 10^{-12}$.

Soit $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-12} \ll 0,05$ c'est à dire que $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Finalement, le pH est calculé avec une bonne approximation : $\text{pH} = -\log(0,05) = 1,30$.

3°) 10 ml de NH_3 (0,1 mol/l) + 10 ml de HClO_4 (0,05 mol/l).

Le mélange initial, de volume 20 ml, contient 10^{-3} mol de NH_3 et $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol de HClO_4 . Ce dernier, étant en défaut, disparaît en réagissant avec la base faible NH_3 pour donner ClO_4^- et NH_4^+ . Mais seule la moitié du nombre de mole de NH_3 réagit. Après réaction, la solution obtenue contient autant de mole (0,5) de NH_4^+ que de NH_3 et aussi de ClO_4^- . Ce dernier étant inerte, on obtient une solution tampon formée par la base faible (NH_3) et son acide conjugué (NH_4^+). Le pH est donné par :

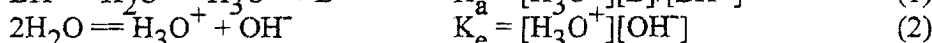
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]) = \text{pK}_a + \log(1) = \text{pK}_a = 9,25.$$

C'est une solution tampon maximum de $\text{pH} = \text{pK}_a = 9,25$.

4°) 100 ml de CH_3NH_2 (0,2 mol/l) + 400 ml de HCl (0,05 mol/l). CH_3NH_2 : $\text{pK}_a = 10,58$. Ce mélange contient le même nombre de mole (0,02 mol) de CH_3NH_2 (symbolisé par BH) et de HCl . Ces réactifs sont donc dans les proportions stoechiométriques.

Après réaction, on obtient 0,02 mol de (BH^+ , Cl^-) dans 0,5 l. Il s'agit d'une solution d'acide faible (BH^+), Cl^- étant inerte.

Les réactions à considérer sont :



Dans cette solution on a aussi les relations traduisant :

$$\text{- la neutralité électrique : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{BH}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$\text{- la conservation de matière : } [\text{BH}^+]_0 = [\text{BH}^+] + [\text{B}] = c = 0,04 \text{ mol/l} = [\text{Cl}^-] \quad (4)$$

Les inconnues sont : $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{B}]$, $[\text{BH}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

Approximations à essayer :

$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$: milieu acide. D'après (3), on a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}]$.

$[\text{BH}^+] \gg [\text{B}]$: l'acide est faible. D'après (4), on a : $[\text{BH}^+]_0 = [\text{BH}^+] = c$.

Ainsi la relation (1) devient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c}. \text{ Alors } \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{pK}_a - \log(c)] = \frac{1}{2} [\text{pK}_a - \log(0,04)]. \text{ Soit } \text{pH} = 5,99.$$

Vérification des approximations :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,99} \text{ mol/l} \gg [\text{OH}^-] = 10^{-8,01}, \text{ donc}$$

$[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] < 5/100$. Cette première approximation est bonne.

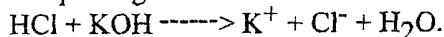
$[B]/[BH^+] = K_a/[H_3O^+] = 10^{-4,59} < 5/100$. L'approximation est donc vérifiée.

En conclusion, la valeur du pH de la solution vérifie les approximations à mieux de 95% près.

5°) Mélange de 20 ml de HCl (0,1 mol/l), 5 ml de KBr (0,1 mol/l) et 15 ml de KOH (0,5 mol/l). Dans ce système, on part de:

$$5 \times 0,1 / 1000 = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de KBr}, \quad 15 \times 0,5 / 1000 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol de KOH et} \\ 20 \times 0,1 / 1000 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol de HCl}$$

KBr se dissocie totalement dans l'eau et donne des ions inertes K^+ et Cl^- . HCl est un acide fort qui réagit avec la base forte KOH selon la réaction totale :

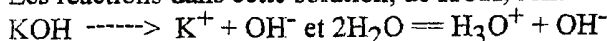


Après réaction, l'excès de KOH, soit 5,5 mol, laisse la solution basique.

La composition de la solution est :

$$[Br^-] = 0,5 \cdot 10^{-3} / 40 \cdot 10^{-3} = 0,0125 \text{ mol/l}, [KOH]_0 = c_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} / 40 \cdot 10^{-3} = 0,1375 \text{ mol/l et} \\ [K^+] = (5,5 + 0,5) \cdot 10^{-3} / 40 \cdot 10^{-3} = 0,15 \text{ mol/l.}$$

Les réactions dans cette solution, de KOH, sont :



Les relations sont :

- produit ionique : $K_e = [H_3O^+][OH^-]$

- neutralité électrique : $[H_3O^+] + [K^+] = [Br^-] + [OH^-]$.

Les inconnues sont : $[H_3O^+]$, et $[OH^-]$ avec $[H_3O^+] = K_e/[OH^-]$. En faisant l'approximation traduisant le fait que le milieu est basique, on peut écrire :

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \text{ ce qui donne : } [OH^-] = [KOH]_0 = 0,1375 \text{ mol/l.}$$

Ainsi, on peut vérifier que :

$$[H_3O^+][OH^-] = K_e/[OH^-]^2 = 0,53 \cdot 10^{-12} \ll 0,05.$$

D'où $[H_3O^+] = K_e/[OH^-] = 7,273 \cdot 10^{-14} \text{ mol/l}$; **pH = 13,14**. Finalement, le pH est calculé avec une bonne approximation.

ENONCE M2

1°) Déterminer le pH d'une solution 0,1 mol/l d'un acide AH dont la constante d'acidité est égale à $5 \cdot 10^{-6}$.

2°) Soit NaA le sel de sodium de l'acide précédent. A 20 ml d'une solution de ce sel (0,3 mol/l), on ajoute 5 ml d'une solution d'acide nitrique (0,1 mol/l).

a) Quelle réaction se produit-elle au moment du mélange ? Calculer sa constante d'équilibre.

b) Calculer la concentration molaire de Na^+ dans la solution obtenue.

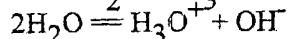
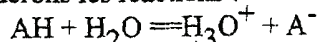
c) Calculer le pH la solution obtenue.

d) Que peut-on dire de cette solution et de ses propriétés ?

REPONSE M2

1°) Détermination du pH d'une solution d'un acide AH ($c = 0,1 \text{ mol/l}$), $K_a = 5 \cdot 10^{-6}$.

Considérons les réactions :



Dans cette solution on a les relations :

- constante d'acidité $K_a = [H_3O^+][A^-]/[AH]$ (1).

- produit ionique de l'eau $K_e = [H_3O^+][OH^-]$ (2)

- neutralité électrique $[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$ (3)

- conservation de la matière $[AH]_0 = [AH] + [A^-] = c$ (4)

Approximations à essayer :

$[H_3O^+] \gg [OH^-]$: milieu acide. D'après (3), on a : $[H_3O^+] = [A^-]$.

$[AH] \gg [A^-]$: l'acide est faible. D'après (4), on a : $[AH]_0 = [AH] = c$.

Ainsi la relation (1) devient :

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]^2/c. \text{ Soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = (c K_a)^{1/2} = 7,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l. D'où: } \text{pH} = 3,15.$$

Vérification des approximations :

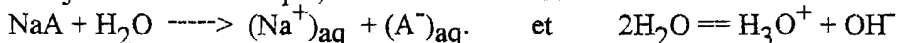
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,15} \text{ mol/l} > \text{ et } [\text{OH}^-] = 10^{-10,85}, \text{ donc } [\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] < 5/100.$$

$$[\text{A}^-]/[\text{AH}] = K_a/[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,07 \cdot 10^{-3} < 5/100.$$

La valeur du pH de la solution acide considérée est obtenue avec des approximations vérifiées à mieux de 95% près.

2°) A 20 ml d'une solution du sel de sodium de l'acide précédent NaA (0,3 mol/l), on ajoute 5 ml d'une solution d'acide nitrique (0,1 mol/l).

a) Avant d'ajouter l'acide nitrique, on a les réactions suivantes :



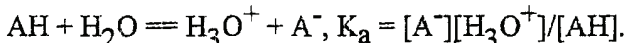
Au cours du mélange, l'acide nitrique (fort) réagit avec la base A⁻ (faible), suivant le schéma suivant :

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$ dont la constante d'équilibre $K^\circ(298) = 1/K_a$. La valeur de cette dernière constante ($2 \cdot 10^3$) étant largement supérieure à l'unité, la réaction directe est donc pratiquement totale (quantitative).

b) Calcul de la concentration molaire de Na⁺ dans la solution obtenue.

En ajoutant 5 ml aux 20 ml de la solution du sel de sodium, la solution subit une dilution : $[\text{Na}^+] = 20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3 / 25 \cdot 10^{-3} = 0,24 \text{ mol/l}$.

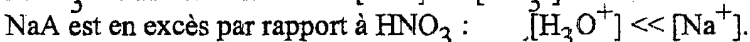
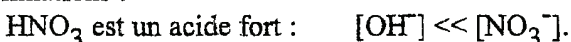
c) Calcul du pH de la solution obtenue après réaction. Il s'agit d'une solution d'acide faible AH.



Les ions présents en solution sont Na⁺, H₃O⁺, A⁻, NO₃⁻ et OH⁻. Ils sont liés par la relation de l'électroneutralité : $[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-]$.

Avec : $[\text{Na}^+] = 0,24 \text{ mol/l}$ et $[\text{NO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 / 25 \cdot 10^{-3} = 0,04 \text{ mol/l}$. Soit : $[\text{NO}_3^-] \ll [\text{Na}^+]$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{Na}^+]$.

Approximations :



D'où :

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] \text{ conduit à :}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{A}^-] + [\text{NO}_3^-] = 0,24 \text{ mol/l}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{Na}^+] - [\text{NO}_3^-] = 0,2 - 0,04 = 0,20 \text{ mol/l}$$

$$[\text{A}^-] + [\text{AH}] = [\text{Na}^+] = 0,24 \text{ mol/l}$$

$$[\text{AH}] = [\text{Na}^+] - [\text{A}^-] = 0,24 - 0,20 = 0,04 \text{ mol/l}$$

$$K_a = [\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{AH}] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{AH}]/[\text{A}^-] = 0,833 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l. Soit}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,201 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l. } \text{pH} = 6,08$$

Les valeurs calculées de [H₃O⁺] et [OH⁻] montrent bien que les approximations utilisées sont valables à moins de 5% près :

$$[\text{OH}^-] = 1,201 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \ll [\text{NO}_3^-] = 0,04 \text{ mol/l.}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8,33 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \ll [\text{Na}^+] = 0,24 \text{ mol/l.}$$

d) La solution obtenue contient en particulier l'acide faible AH tel que [AH] = 0,04 mol/l et sa base conjuguée A⁻ avec [A⁻] = 0,20 mol/l. Elle a donc les propriétés d'une solution tampon dans laquelle [A⁻] et [AH] sont largement supérieurs à [H₃O⁺] et [OH⁻].

Annexe 5 : Tâches et techniques repérées dans les exercices de TD de première année d'université

Les exercices

Exercice 1

La constante d'acidité de l'acide méthanoïque HCOOH est égale à $2 \cdot 10^{-4}$.

- 1- Ecrire l'équation de dissociation de cet acide.
- 2- Calculer le pK_a de cet acide.
- 3- Calculer le pH d'une solution 0,1 M d'acide méthanoïque.
- 4- On dilue trois fois la solution précédente, calculer la nouvelle valeur du pH.
- 5- A 100 mL de la solution 0,1 M, on ajoute 20 mL d'une solution de soude de concentration $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution obtenue. Que peut-on dire?

Exercice 2

- 1- On dissout dans un litre d'eau pure 88 g d'acide butyrique, $C_3H_7CO_2H$, dont le pK_a est égal à 4,8. Calculer le pH de la solution A ainsi obtenue.
- 2- A 100 mL de la solution A, on ajoute 7,3 g de diéthylamine, $C_4H_{11}N$, pour laquelle le pK_a de l'acide conjugué est de 10,5. Calculer le pH de la solution B ainsi obtenue. .
- 3- A 100 mL de la solution A, on ajoute 4 g de soude. Calculer le pH de la solution C ainsi obtenue.
- 4- A 100 mL de C, on ajoute 8,8 g d'acide butyrique. Calculer le pH de la solution D ainsi obtenue.
- 5- A 100 mL de D, on ajoute 0,04 g de soude. Calculer le pH de la solution E ainsi obtenue. Quel phénomène observe-t-on lorsqu'on passe de la solution D à la solution E ?
On donne: $pK.(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,75$.

Exercice 3

1- On considère, à 298 K, l'acide chloroacétique $ClCH_2COOH$ noté AH. Sa constante d'acidité est $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$.

a- Calculer le pH d'une solution aqueuse (S_1) de cet acide de concentration $C_1 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire le coefficient de dissociation α_1 de l'acide chloroacétique dans S_1 . Justifier les approximations utilisées.

b- Calculer le pH d'une solution S_2 de concentration $C_2 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en $ClCH_2COOH$ ainsi que le coefficient de dissociation α_2 de cet acide. Justifier les approximations utilisées.

c- Comparer les coefficients de dissociation α_1 et α_2 . Conclure.

2- Tracer l'allure de la courbe de dosage, $pH = f(V)$, d'un monoacide faible par une base forte en précisant les points et les zones remarquables (V étant le volume ajouté de base)

3- Quel indicateur coloré convient-il à ce type de dosage? Justifier.

4- On prépare les deux solutions S_A et S_B suivantes:

- Solution S_A : 100 mL de (S_1) + 50 mL d'une solution molaire de soude.

- Solution S_B : 100 mL de (S_1) + 100 mL d'une solution molaire de soude.

a- Calculer le pH de la solution S_A et conclure quant à la nature de cette solution.

b- Calculer le pH de la solution S_B .

On donne :

Indicateur coloré	Bleu de bromothymol	Rouge de crésol	Phénolphthaléine
Zone de virage	6,0 – 7,6	7,3 – 8,8	8,2 - 10

Exercice 4 (D'après l'examen de janvier 2001)

1a- Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant 0,535 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) par litre.

1b- On ajoute à 15 mL de la solution précédente 10 mL d'une solution aqueuse d'ammoniac $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Equilibres acide/base

Les tâches

TS1- Ecrire l'équation de « dissociation » d'un acide faible (E1.1).

TS2- Calculer le pK_a d'un acide faible connaissant la valeur de sa constante d'acidité (E1.2).

TS3- Comparer les coefficients de dissociation α_1 et α_2 d'un même acide faible à des concentrations initiales C_1 et C_2 et conclure (E3.1.c).

TC1- Déterminer le coefficient de dissociation α d'un acide faible dont on a calculé le pH (E3.1.a et b)

Les techniques

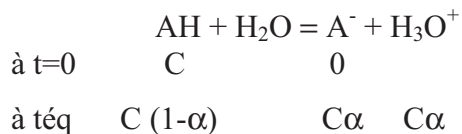
TS1- L'acide faible se « dissocie » (en fait, la réaction entre l'acide faible et l'eau est symbolisée par) partiellement dans l'eau suivant la réaction : $AH_{aq} + H_2O \rightleftharpoons A^-_{aq} + H_3O^+$ (034)

TS2- $pK_a = -\log K_a$ (015)

TS3- On a $C_1 > C_2$ et $\alpha_2 > \alpha_1$.

Lorsque la concentration diminue, le coefficient α augmente et par conséquent l'acide AH se comporte comme un acide fort. (01sup)

TC1- Utiliser un tableau d'avancement (02sup)



Donc $[A^-] = C\alpha$ or $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH}$ (020) $\Rightarrow 10^{-pH} = C\alpha \Rightarrow \alpha = 10^{-pH}/C$

Calculs de pH

Les tâches

TC2- Calculer le pH d'une solution d'acide (de base) faible dont on connaît la composition (concentration initiale/masse d'acide ou de base mis en solution/facteur de dilution) et la constante d'acidité (ou le pK_a) (E1.3 et 4, E2.1, E3.1.a).

TC3- Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant une masse m d'un sel d'acide faible par litre (E4.1a).

TC4- Calculer le pH d'une solution obtenue par mélange d'un certain volume d'acide faible dont on connaît le pK_{a1} et d'une masse m de base faible dont on connaît le pK_{a2} de l'acide conjugué (E2.2).

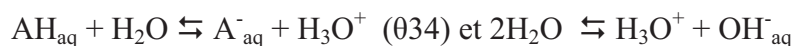
Les techniques

TC2- La résolution de ce type de tâche repose sur la mise en œuvre d'une succession de techniques dont la présentation à été faite en cours par l'enseignant 1 ou qui figure dans les exercices corrigés distribués en fin de la séquence d'enseignement. Cette « routine » consiste en une succession de technique que nous allons détailler dans le cas d'un acide faible :

* Calculer si nécessaire la concentration initiale :

- lorsque la masse est connue : $n = m/M$ et $C = n/V$ (025 et 026)
- lorsqu'un facteur de dilution n intervient : diluer une solution de concentration C , n fois veut dire qu'on obtient une nouvelle solution de concentration $C' = C/n$. (03sup).

* 04sup- Ecrire les équations des réactions chimiques indépendantes en solution :



* 05sup- Identifier les entités chimiques présentes en solution : H_3O^+ , OH^- , A^- , AH .

* 06sup- Exprimer les constantes des différents équilibres mis en jeu

$$K_a = [A^-][H_3O^+]/[AH] \quad (1) \quad (015)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (2) \quad (019)$$

* 07sup- Ecrire le principe de la conservation de la matière (PCM) : $[AH] + [A^-] = C$
concentration initiale (3)

* 08sup- Ecrire la condition d'électro neutralité de la solution (EN) : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ (4)

* 09sup- Appliquer les approximations usuelles :

• Approximation 1 : le milieu est acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc (4) devient $[A^-] = [H_3O^+]$ (5)

• Approximation 2 : l'acide est faible donc on néglige la forme « dissociée » devant la forme de l'acide : $[A^-] \ll [AH]$ donc (3) devient $[AH] = C$ (6).

De (1), (5) et (6) il résulte $K_a = [H_3O^+]^2/C \Rightarrow [H_3O^+] = (K_a \cdot C)^{1/2}$

D'où (020) $pH = -\log [H_3O^+] = -\log(K_a \cdot C)^{1/2} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$.

* 010sup- Vérifier les approximations :

D'une façon générale A est négligeable devant B quand $[A]/[B] < 0,05$

Si $[OH^-]/[H_3O^+] < 0,05$, la première approximation est valable.

Si $[A^-]/[AH] < 0,05$, la deuxième approximation est également valable.

* 011sup- Abandonner les approximations si elles ne sont pas validées et faire un calcul plus complet (résolution d'une équation du deuxième degré) : $[H_3O^+]^2 + K_a \cdot [H_3O^+] - K_a C = 0$

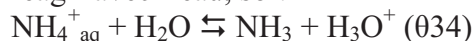
Remarques :

1- Une variante consiste à appliquer directement la formule relatif au pH d'un acide faible résultant de l'application des techniques 04sup à 09sup : $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C)$ (023) puis vérifier les approximations (010sup et éventuellement 011sup).

2- L'abandon de l'approximation consistant à négliger les ions venant de l'autoprotolyse de l'eau n'apparaît que dans les exercices corrigés avec des exemples de calculs de pH de solutions d'acide (de base) fort(e) de concentrations $< 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

TC3- On a une solution aqueuse contenant une masse m d'un sel d'acide faible (NH_4Cl) par litre. Pour déterminer le pH d'une telle solution, l'étudiant doit :

- écrire les équations des réactions mises en jeu : (012sup) $NH_4Cl(s) \rightarrow NH_4^+_{aq} + Cl^-_{aq}$, et comme Cl^- est une base indifférente en solution aqueuse, seul l'acide faible NH_4^+ va réagir avec l'eau, soit

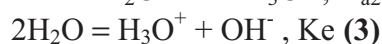
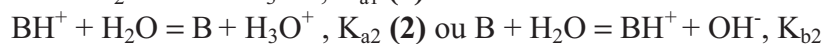
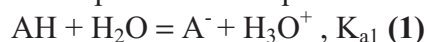


Il convient ensuite de suivre la même démarche que pour le calcul du pH d'une solution d'acide faible en justifiant la validité des approximations adoptées.

TC4- Il s'agit dans un premier temps d'identifier la diéthylamine comme étant une base faible (la méthylamine et l'aniline figurent comme exemples de bases faibles dans les exercices corrigés, de plus le pK_a de « l'acide conjugué » est donné).

La solution consiste donc en un mélange d'acide faible de concentration C_a et de base faible de concentration C_b . ($C_a = n_{AH}/V_{sol} = (m_{AH}/M_{AH})/V_{sol}$) et $C_b = (m_b/M_b)/V_{sol}$ (025 et 026). Compte tenu des calculs $C_a = C_b$.

* 04sup- Ecrire les équations des réactions chimiques indépendantes en solution :



* 05sup- Espèces en solution : $H_3O^+, OH^-, AH, A^-, B, BH^+$

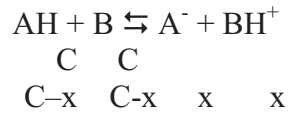
* 06sup- $K_{a1} = [A^-][H_3O^+]/[AH]$ et $K_{a2} = [B][H_3O^+]/[BH^+]$ (en fait 015)

* 08sup- EN : $[A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] + [BH^+]$ (4)

* 07sup- PCM : $[AH] + [A^-] = C_a = C$ (5)

$[BH^+] + [B] = C_b = C$ (6)

* Equation de la réaction entre l'acide faible et la base faible (033) et tableau d'« avancement » (02sup)



* (020) $pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow K_{a1} \cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2 [A^-][B] / [AH][BH^+] = [H_3O^+]^2 \Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$

Réaction acide/base - Courbe de dosage

Les tâches

TS4- Préciser quel indicateur coloré convient au dosage d'un monoacide faible par une base forte. (E3.3).

TC5- Tracer l'allure de la courbe de dosage $pH = f(V)$ d'un monoacide faible par une base forte en précisant les points et les zones remarquables (V étant le volume ajouté de base) (E3.2).

TC6- Calculer le pH d'une solution obtenue par addition d'une quantité connue de base forte (un volume V d'une solution de concentration connue, une masse m) à un certain volume d'une solution d'acide faible de concentration connue. (E1.5, E2.3, E3.4a et b).

Les techniques

TS4- Pour qu'un indicateur coloré soit adéquat pour un dosage A/B, il faut que sa zone de virage encadre le pH du point équivalent (011). Ici phénolphtaléine ou rouge de crésol car $pH_{eq} > 7$.

TC5- La courbe de dosage $pH = f(V)$ d'un monoacide faible par une base forte présente deux points d'inflexion (012 et 014) :

- Le point de demi-équivalence où le $pH = pK_a$ (030). Dans cette zone particulière, zone des solutions tampons, le pH varie faiblement (031).
- A l'équivalence $pH > 7$ car la base faible conjuguée de l'acide faible est majoritaire en solution (013)
- Après le point d'équivalence, le pH du mélange va devenir basique (fixé par les ions OH^- en excès).

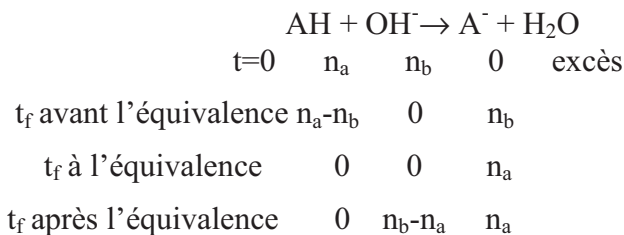
TC6- pour résoudre les différents cas possibles correspondant à cette tâche, la succession des techniques à utiliser est la suivante :

- 025 et 026 - Calculs préalables : $n_b = C_b \cdot V_b$ ou m_b/M_b ; $n_a = C_a \cdot V_a$

- Ecriture de l'équation de la réaction du dosage : $AH + OH^- = A^- + H_2O$ (035)

La réaction est « totale », le réactif en défaut est entièrement consommé (013sup)

- Tableau d'avancement (02sup) : trois cas sont à considérer suivant que $n_a > n_b$; $n_a = n_b$; $n_a < n_b$



- (E3.4a) Avant l'équivalence: $K_a = [A^-][H_3O^+] / [AH]$ (015) $\Rightarrow pH = pK_a + \log [A^-] / [AH]$ (031)

$n_a = C_a \cdot V_a$, $n_b = C_b \cdot V_b$ (026) et $[] = n/V$

$pH = pK_a + \log (C_b \cdot V_b) / (C_a \cdot V_a - C_b \cdot V_b)$

Si $n_b = \frac{1}{2} n_a$, à la $\frac{1}{2}$ équivalence, $\text{pH} = \text{pK}_a$ (030), on a une solution tampon qui a le meilleur pouvoir tampon (014sup).

- (E2.3 et E3.4b) A l'équivalence, $n_{a, \text{initial}} = n_{b, \text{versé}}$ (029), l'entité chimique majoritaire en solution est A^- , c'est une base faible (013),

$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C'$ (024), avec $C' = C_a \cdot V_a / (V_a + V_{bE})$ (015sup)

- Après l'équivalence $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]_{\text{excès}}$ (019) avec $[\text{OH}^-]_{\text{excès}} = (C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a) / (V_a + V_b)$

Solution tampon

Les tâches

TC7- Calculer le pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée dont on doit calculer les quantités de matière (E2.4 et E4.1b).

TC8- Calculer le pH d'une solution obtenue par mélange d'un certain volume de solution tampon et d'une quantité modérée de base forte. Quel phénomène observe-t-on lorsqu'on passe de la solution de départ à la solution finale ? (E2.5).

Les techniques

TC7- (E2.4) La réponse à la question E2.3 fait apparaître que la quantité de matière de soude ajoutée (0,1 mol.) est égale à la quantité de matière initiale d'acide contenue dans 100 mL (0,1 mol.). On est donc à l'équivalence et la quantité de matière de A^- dans la solution C est de 0,1 mol.

L'ajout de 8,8 g d'acide correspond à l'ajout de 0,1 mol., (025) sans variation de volume.

La solution contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités égales $\Rightarrow [AH] = [A^-]$, c'est une solution tampon (016sup).

Le pH a pour expression : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [A^-]/[AH] = \text{pK}_a = 4,8$ (031).

- (E4.1b) La réponse à la question E4.1a nécessite le calcul de la quantité de matière de NH_4Cl dissoute dans un litre de solution : $n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = m/M = 10^{-2}$ mol, soit une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Soit dans 15 mL. de solution : $n_{\text{NH}_4^+} = C_a \cdot V_a = 1,5 \cdot 10^{-4}$ mol. (026)

La quantité de matière de NH_3 introduite est donnée par $n_{\text{NH}_3} = C_b \cdot V_b = 10^{-4}$ mol. (026)

La solution contient un acide faible et sa base conjuguée en quantités voisines, c'est une solution tampon (016sup).

Le pH a pour expression : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log [A^-]/[AH] = 9,07$ (031).

TC7- La quantité de matière de soude ajoutée, sans variation de volume, est $n_{\text{OH}^-} = m_b/M_b = 10^{-3}$ mol. (025)

- Le tableau d'avancement (02sup) :



t=0 0,1 10^{-3} 0,1

tf $0,1-10^{-3}$ 0 $0,1+10^{-3}$

montre que les quantités de matière de l'acide et de sa base conjuguée sont peu différentes.

- La nouvelle solution reste une solution tampon. Le pH a pour expression (031) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log (0,1+10^{-3}) / (0,1-10^{-3}) = 4,81.$$

- L'ajout d'une quantité modérée de base forte à une solution tampon se traduit par une faible augmentation du pH (017sup).

Annexe 6 : Transcription des interventions de deux enseignants de première année de la faculté des sciences de Tunis lors de la correction des TD

E'1	E'2
<p>Soit l'acide éthanóïque HCOOH : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Acide faible se dissocie partiellement dans l'eau → d'après Ka</p>	<p>Soit l'acide éthanóïque HCOOH : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Acide faible se dissocie partiellement dans l'eau → d'après Ka</p>
<p>$\text{pKa} = -\log\text{Ka} = -\log 10^{-4} = 3,7$</p>	<p>$\text{pKa} = -\log\text{Ka} = 3,7$</p>
<p>• pH d'une solution de HCOOH de concentration $c = 0,1\text{M}$: Ecrire les équations qui se passent dans l'eau : - Les équations des réactions en solution $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ Les espèces présentes en solution : H_3O^+, OH^-, HCOO^-, HCOOH Etablissons 4 relations : $\text{Ka} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ (1) $\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ à 25°C (2) Principe de la conservation de la matière : la quantité dissoute et la quantité restante = quantité initiale PCM : $[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \text{C}$ (3) NE : $[\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (4) La somme des - est égale à la somme des charges +, d'une façon générale pour simplifier le calcul on doit faire des approximations : Approximations : Le milieu est acide $\Rightarrow [\text{OH}^-] \leq [\text{H}_3\text{O}^+]$ (4) devient $[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ (5) L'acide est faible donc on néglige la forme dissociée devant la forme de l'acide $[\text{HCOO}^-] \leq [\text{HCOOH}]$, (3) devient $[\text{HCOOH}] = \text{C}$ (6). Donc (1), (5) et (6) \Rightarrow $\text{Ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{C}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{Ka} \cdot \text{C})^{1/2}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(\text{Ka} \cdot \text{C})^{1/2} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log\text{C}) = 2,35$ *vérification des approximations : Remarque : [A] est négligeable devant [B] si $[\text{A}]/[\text{B}] < 0,05$ $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = ?$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,35}$ mol/L et $[\text{OH}^-] = \text{Ke}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}/10^{-2,35} = 10^{-11,65}$ mol/L Le rapport $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,65}/10^{-2,35} = 10^{-9,3} \leq 0,05$ donc la 1ère approximation est valable. $[\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}] = ?$ $[\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}] = \text{Ka}/[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-4}/0,044 = 0,045 < 0,05$ donc la 2^{ème} approximation est aussi valable. • $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]_0 = n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{Vsol} = n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2/\text{M} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{Vsol} = 88/(88) \times 1 = 1$ mol/L $\text{pKa} = 4,8$ $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{H}$ est un acide faible. Supposons qu'ils n'ont pas dit acide, comment savoir que c'est un acide ? selon Bronsted, on remarque que cette entité libère un proton H^+ $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ $\quad \quad \quad \text{I}$ $\quad \quad \quad \text{O}-\text{H}$ $\quad \quad \quad -\delta \quad +\delta$ facile de le libérer $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$</p>	<p>• Quelle est la méthode? On commence par écrire les équilibres, CM, NE : $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, Ka $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, Ke = 10^{-14} à 25°C $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$ $[\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-] = \text{C}$ concentration initiale En tout nous avons 4 relations Approximation 1 : Le milieu est acide $\Rightarrow [\text{OH}^-] \leq [\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-]$ Approximation 2 : L'acide est faible, sa dissociation est très limitée \Rightarrow $[\text{HCOO}^-] \leq [\text{HCOOH}]$ et la concentration de l'acide est à peu près égale à la Ci $\Rightarrow [\text{HCOOH}] \cong \text{C}$ $\text{Ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{\text{C}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (\text{Ka} \cdot \text{C})^{1/2}$ $\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2}(\log\text{Ka} + \log\text{C}) \Rightarrow$ $-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 1/2(-\log\text{Ka} - \log\text{C})$ d'où $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log\text{C})$ Justifions les approximations, $\text{pH} = 1/2(3,7 - \log 0,1) = 2,35$. Justification des approximations : $\text{pH} = 2,35 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,35}$ mol/L et $[\text{OH}^-] = 10^{-11,65}$ mol/L $[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-9} < 1/20$ N.B : A est négligeable devant B quand $[\text{A}]/[\text{B}] < 1/20$ \Rightarrow Approximation 1 justifiée. Une fois l'approximation 1 justifiée $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-]$ rigoureusement $[\text{HCOOH}] = \text{C} - [\text{HCOO}^-] = 0,1 - 10^{-2,35} = 0,0955$ mol/L $[\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}] = 10^{-2,35}/0,0955 = 0,047 < 1/20$ donc $[\text{HCOO}^-] \leq [\text{HCOOH}] \rightarrow$ approximation 2 justifiée. Voilà la différence avec la terminale, chaque fois que vous faites les approximations, il faut les justifier.</p> <p>• Essayons toujours de caractériser la solution : solution d'acide faible de Ci \Rightarrow appliquons la formule du pH des acides faibles. A : solution d'acide faible de concentration C $\text{C} = \frac{88}{88} = 1$ mol/L $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log\text{C}) = 2,40$ justification des approximations : Approximation 1 : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4}$ mol/L et $[\text{OH}^-] = 10^{-11,6}$ mol/L</p>

*Espèces en solution, c'est un travail systématique AH, A⁻, H₃O⁺ et OH⁻

* Relations : on a 4 espèces donc 4 relations. Essayons d'écrire les relations, constante d'acidité, produit ionique de l'eau, PCM et NE, voilà les 4 relations.

L'enseignant laisse les étudiants travailler seuls un peu puis il retourne au tableau.

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (1)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \quad (2)$$

$$\text{PCM} : [AH] + [A^-] = [AH]_0 = 1 \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$\text{NE} : [A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \quad (4)$$

* Approximations :

- Le milieu est acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ donc (4) devient $[A^-] = [H_3O^+]$ (5)

- L'acide est faible $\Rightarrow [A^-] \ll [AH]$ d'où (3) $\Rightarrow [AH] = [AH]_0 = 1 \text{ mol/L}$

$$(1), (5) \text{ et } (6) \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[AH]_0} \Rightarrow$$

$$[H_3O^+] = (K_a)^{1/2} = [AH]_0 \text{ d'où } pH = -\log [H_3O^+] = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log [AH]_0) \text{ soit } pH = 2,4$$

Vérifions ces deux approximations :

Calculons le rapport $\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]}$ = ?

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,4} \text{ mol/L et } [OH^-] = K_e / [H_3O^+] = 10^{-11,6} \text{ mol/L}$$

$$\frac{[OH^-]}{[H_3O^+]} = 10^{-9,2} \ll \text{donc approximation}$$

valable. Si cette approximation n'est pas valable : je reprends (4) et j'écris

$[A^-] + K_e / [H_3O^+] = [H_3O^+]$ équation du second degré. Le rôle des approximations c'est simplifier les calculs.

$$[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-2,4} \text{ mol/L et } [AH] = ?$$

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = K_a / [H_3O^+] = 10^{-4,8} / 10^{-2,4} = 0,0039$$

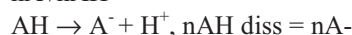
$$[AH]$$

0,0039 < 0,05 cette approximation est aussi valable.

Etudiant : Monsieur, dans le cours il nous a parlé du coefficient α .

Enseignant : ça revient au même.

$$\alpha = \frac{nA^-}{nAH} = \frac{nAH \text{ dissocié}}{nAH \text{ initial}} = \frac{nA^-}{nAH}$$



Si $\alpha \ll 1 \rightarrow$ La dissociation de AH est trop limitée.

$$\frac{[A^-]}{[AH]} \ll 1.$$

Nombre de mole ou concentration c'est la même chose puisque je suis dans le même milieu.

• Soit l'acide AH, $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$, pH d'une solution S1 (1 mol/L) ?

Les réactions : AH est un acide faible $AH + H_2O = A^- + H_3O^+$



- Espèces en solution : AH, A⁻, H₃O⁺ et OH⁻

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} = 1,4 \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\text{PCM} : [AH]_0 = C = [AH] + [A^-] \quad (3)$$

$$\text{NE} : [A^-] + [OH^-] = [H_3O^+] \quad (4)$$

Approximations :

- Milieu est acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow$ (4) devient $[A^-] = [H_3O^+]$ (5)

L'acide est faible $\Rightarrow [A^-] \ll [AH] \Rightarrow$ (3) devient $[AH] = C$ (6).

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \Rightarrow [A^-] = [H_3O^+]$$

$$C_3H_7CO_2H / C_3H_7CO_2^- : AH / A^-$$

$$[AH] = C - [A^-] = C - [H_3O^+]$$

$$[AH] = 1 - 10^{-2,4} = 0,996 \text{ mol/L}$$

$$[A^-] / [AH] = 10^{-2,4} / 0,996 = 0,004 < 1/20,$$

approximation 2 justifiée $\Rightarrow pH = 2,40$.

• Solution d'acide faible : $pH = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_1) = 1,43$

Justification des approximations :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \text{ approximation 1 justifiée.}$$

$$[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-1,43} \text{ mol/L}$$

Les relations (1), (5) et (6) \Rightarrow

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = (K_a \cdot C)^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C) = 1,42$$

Vérification des approximations : $\text{pH} = 2,85 \Rightarrow$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,42} \text{ mol/L et}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-12,15}$$

$$[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12,15} / 10^{-1,42} = 10^{-11,16} \ll 0,05, \text{ cette approximation est valable}$$

$$[\text{A}^-] / [\text{AH}] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,4 \cdot 10^{-3} / 10^{-1,42} = 0,036 < 0,05$$

Donc cette approximation est valable. Puis ils se sont rendus compte qu'il y a une faute dans la valeur du pH. Attention aux calculs, dit l'enseignant.

• Diluer une solution 3 fois ça veut dire $C' = C/3 \Rightarrow C' = 0,1/3 = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C') = 2,58$$

vérification des approximations :

$$[\text{OH}^-]/[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11,42} / 10^{-2,58} = 10^{-8,84} < 0,05 \text{ donc la première approximation reste valable}$$

$$[\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] =$$

$$2 \cdot 10^{-4} / 10^{-2,58} = 0,07 > 0,05$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C/3) = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C + \log 3).$$

K_a est une constante d'équilibre, ne dépend que de la température. Donc la 2^{ème} approximation n'est pas valable c'est-à-dire je ne peux pas négliger la forme dissociée devant la forme de l'acide.

Or je dois reprendre le calcul du pH sans considération de la 2^{ème} approximation.

J'ai toujours les 4 relations ; en me limitant à la 1^{ère} approximation :

A partir de (4), on a $[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où (3) devient $[\text{HCOOH}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = C'$ soit $[\text{HCOOH}] = C' - [\text{H}_3\text{O}^+]$ d'où (1) devient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C' - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C' = 0$$

$$\text{La résolution de cette équation : } \Delta = K_a^2 + 4 K_a C' = (2 \cdot 10^{-4})^2 + 4 (2 \cdot 10^{-4})(3,33 \cdot 10^{-2}) = 1,39 \cdot 10^{-4} = 2,66 \cdot 10^{-5}$$

$$(\Delta)^{1/2} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

$$(\Delta)^{1/2} = 5,15 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{-K_a + (K_a^2 + 4K_a C')^{1/2}}{2}$$

$$= \frac{-2 \cdot 10^{-4} + 1,8 \cdot 10^{-2}}{2} = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$= 2,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = \frac{-K_a - (K_a^2 + 4K_a C')^{1/2}}{2}$$

$$= \frac{-2 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-2}}{2} < 0 \text{ à ne pas considérer.}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,05.$$

Etudiant : Monsieur la valeur de Δ est fautive.

Enseignant : Donnez moi la valeur exacte et donc log décimal, $\text{pH} = 2,60$. il faut faire attention pour les calculs.

Remarque : Les valeurs écrites en rouge sont les valeurs exactes.

La solution de NH_4Cl : $v=1\text{L}$ et $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,535\text{g} \Rightarrow \text{pH} ?$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_0 = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{sol}}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} V_{\text{sol}}}$$

$$= \frac{0,535}{535 \cdot 1} = 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{3,7 \cdot 10^{-2}} =$$

$$= 0,038 < 1/20 = 0,05$$

$[\text{A}^-] \ll [\text{AH}]$: approximation 2 est justifiée.

• 3 : facteur de dilution.

Solution d'acide méthanoïque de concentration $C' / C' = C/3 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. Quelle est la différence par rapport à tout à l'heure ? c'est toujours un acide faible mais dans ce cas, une des 2 approximations ne vas pas être justifiée parce que c'est bête de refaire (dit l'enseignante).

$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C') = 2,59$. c'est logique ou pas ? pourquoi pH

augmente avec la concentration ? est-ce que pH augmente ou diminue ? pH va augmenter avec la dilution : pour un acide faible, plus on augmente la dilution, l'acide faible \rightarrow fort, c'est la loi d'Ostwald.

$C_{\text{Af}} \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 1$, la quantité de la base conjuguée augmente. Donc c'est logique d'avoir pH grand.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C'), \text{pH} = 2,59.$$

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{HCOO}^-] \ll [\text{HCOOH}].$$

Généralement, la première est toujours vérifiée. le problème se pose au niveau de la deuxième.

$$\text{pH} = 2,59 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,59} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-11,41} \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] \cong 10^{-9} < 1/20$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Approximation 1 est justifiée. si approximation est justifiée \rightarrow

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HCOOH}] = C' - [\text{HCOO}^-] = 3,3 \cdot 10^{-2} - 2,6 \cdot 10^{-3} = 0,0304 \text{ mol/L.}$$

$$\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 0,09 > 1/20 \text{ donc}$$

$$[\text{HCOOH}]$$

$[\text{HCOO}^-]$ n'est pas négligeable devant $[\text{HCOOH}]$. il faut refuser 2,59 et refaire le calcul. on reprend les calculs : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ et on s'arrête là.

$$[\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{HCOOH}] = C' - [\text{HCOO}^-] = C' - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C' - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C' = 0$$

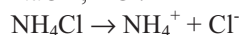
$(\Delta)^{1/2} = 0,005$, la racine de Δ ; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est une constante qui est positive, la racine négative est à rejeter.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + 0,005}{2} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

K_a est une constante d'équilibre même si on change la concentration, K_a ne change pas.

$$\text{pH} = 2,62 ; \text{ on vérifie que } [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$$

NH_4Cl est un sel, c'est un électrolyte fort comme NaOH , HCl .



NH_4^+ va donner un équilibre, c'est un acide faible. eau

<p>$a=b=0,1 \text{ mol/L}$. les 4 entités sont présentes au cours du temps.</p> <p>* Les réactions possibles :</p> $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+$ $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $K_{a1} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]}$ $K_{a2} = \frac{[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}^+]}$ $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}$ <p>On va continuer samedi, dit l'enseignant :</p> $K_{a1} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$ et $K_{a2} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$ $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \cdot \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ $\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}^+$ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>0,1</td> <td>0,1</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>(0,1-x)</td> <td>(0,1-x)</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> $[\text{H}_3\text{O}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2}$ $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \text{ d'où } \text{pH} = \frac{1}{2} (4,8 + 10,5) = 7,65.$	0,1	0,1	0	0	(0,1-x)	(0,1-x)	x	x	$[\text{AH}] + [\text{A}^-] = C \text{ (5)}$ $[\text{BH}^+] + [\text{B}] = C \text{ (6)}$ <p>Légèrement B Af + BF A AF + Bf</p> <p>AF + BF neutre</p> <p>Je vais supposer que ma solution est un mélange d'acide faible et de base faible \rightarrow pH moyen. $\rightarrow [\text{OH}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \cong 10^{-7} \text{ mol/L}$ App $[\text{OH}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{AH}] \text{ et } [\text{B}] \text{ et } [\text{BH}^+]$ $\text{pH} = 7,65 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ $[\text{OH}^-] = 4,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$</p> $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{AH}] \ll [\text{A}^-]$ <p>Remarque : $[\text{A}^-] / [\text{B}] < 1/20 \Rightarrow [\text{A}^-] \ll [\text{B}]$ $[\text{A}^-] / [\text{B}] > 1/20 \Rightarrow [\text{A}^-] \gg [\text{B}]$ $[\text{A}^-] = C = 1 \text{ mol/L}$ et $[\text{AH}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}^-]} < 1/20, \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} < 1/20, \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} < 1/20,$ $\frac{[\text{OH}^-]}{[\text{AH}]} < 1/20$ $\frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 0,0014 < 1/20$ donc $[\text{B}] \ll [\text{BH}^+] \Rightarrow [\text{BH}^+] = C$ $[\text{B}] = \frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{BH}^+] = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $[\text{OH}^-] \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{B}] \text{ et } [\text{BH}^+]$ approximation justifiée.</p> <p>Mélange d'acide faible et de base faible \rightarrow pH = 7,65 donc on néglige $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant les autres entités.</p>
0,1	0,1	0	0						
(0,1-x)	(0,1-x)	x	x						
<p>Pour qu'un indicateur coloré soit adéquat pour un dosage A/B, il faut que sa zone de virage encadre le pH à l'équivalence. le rouge e crésol et la phénolphtaléine peuvent être de bons indicateurs colorés pour ce dosage. la zone de virage d'un indicateur coloré, c'est la zone dans laquelle l'indicateur va changer de couleur. on arrête l'addition dès qu'il y a changement de couleur.</p>	<p>Choix : il faut que le pH_E appartienne à la zone de virage de l'indicateur.</p> <p>Pour un acide faible, $\text{pH}_E > 7$ donc BBT ne convient pas. le rouge de crésol vire à 7,3 \Rightarrow il convient au dosage d'un acide fort par une base forte. le meilleur indicateur qui convient est la phénolphtaléine sachant que la méthode volumétrique n'est pas précise.</p> <p>BBT : Acide fort/Base faible Rouge de crésol : Acide fort /Base forte Phénolphtaléine : Acide faible /Base faible.</p>								
<p>* $\text{pH}_{\text{eq}} > 7$ situé dans la zone de pH basique parce que le mélange obtenu va être basique.</p> <p>* A la $\frac{1}{2}$ équivalence, $\text{pH} = \text{p}K_a$ $[\text{A}^-]/[\text{AH}] = 1$ $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$</p> <p>La quantité dissociée et la quantité restante sont égales. , $n\text{A} = n\text{B}$.</p> <p>$n\text{AH} = n\text{A}^- \Rightarrow$ solution tampon. dans cette zone, le pH varie légèrement, il augmente légèrement.</p>	<p>A fort : 1 point d'inflexion. les caractéristiques de la courbe : Elle présente 2 points d'inflexion. déjà pratiquement d'après l'allure, on peut savoir s'il s'agit d'un acide fort ou d'un acide faible.</p> <p>A faible : 2 points d'inflexion.</p> <p>Au point de $\frac{1}{2}$ équivalence, la même chose, vous faites les tangentes.....la zone particulière où le pH varie faiblement : zone des solutions tampons.</p> <p>Comment agit l'indicateur coloré ? comment il fonctionne ? c'est quoi l'indicateur coloré ? la couleur varie d'un milieu acide à un milieu basique.</p> <p>Enseignante : Qu'est ce qu'un indicateur coloré ? Personne ne répond.</p> <p>Enseignante : C'est un couple acido-basique. La forme acide a une couleur et la forme basique a une autre couleur. C'est un couple acide-base Hind/ind. $[\text{Hind}] \gg [\text{ind}^-]$: couleur de la forme acide. $[\text{ind}^-] \gg [\text{Hind}]$: couleur de la forme basique. $[\text{Hind}] \approx [\text{ind}^-]$: zone de virage (milieu des deux couleurs).</p> <p>Sur quel critère je choisis l'indicateur coloré ? Si dans un mélange je mets une goutte de chacun des</p>								

	<p>indicateurs colorés et je fais mon dosage. 7,6 changement de couleur 7,3..... 9,2..... L'indicateur coloré fonctionne indépendamment de la nature de la solution.</p>
<p>• $\text{HCCOH} \{ V_a = 100 \cdot 10^{-3}, C_a = 0,1\text{M} \} + \text{NaOH} \{ V_b = 20 \cdot 10^{-3}, C_b = 0,25\text{M} \}$ Il s'agit d'un acide faible auquel on va ajouter une base faible. Etudiant : non monsieur forte. La réaction est pratiquement totale, réaction du dosage : $\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$ $t=0 \quad n_A \quad n_B \quad \approx 0$ A la fin du mélange $n_A - n_B$ Il faut voir d'abord lequel des 2 réactifs est en défaut. $n_A = C_A V_A = 10^{-2} \text{ mol}$ $n_B = C_B V_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_A > n_B$ donc c'est la base qui est en défaut. C'est la soude qui va être épuisée en premier lieu. Donc à t_f $n_A - n_B \quad 0 \quad n_B$ En général $aA + bB \rightarrow$ $\frac{n_i A}{a} \text{ et } \frac{n_i B}{b}$ $n \text{ HCOOH} = n_A - n_B = 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n \text{ HCOO}^- = n_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Donc la concentration de la forme acide = concentration de la forme basique. On a quantité d'acide faible = quantité de sa base conjuguée. Vous avez vu ça en TP donc on a une solution tampon. TP, TD et cours sont complémentaires. Pour le calcul du pH, $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ Or $\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{n \text{ HCOO}^- / V_{\text{sol}}}{n \text{ HCOOH} / V_{\text{sol}}} = \frac{n \text{ HCOO}^-}{n \text{ HCOOH}} = 1$ C'est à dire que $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ par conséquent $\text{pH} = \text{p}K_a = 3,7$: je suis au maximum du pouvoir tampon. Il s'agit d'une solution tampon où le pouvoir tampon est maximal car son pH est identique au $\text{p}K_a$ du couple acide-base. • S_A : 100 ml de S_1 (1 mol/L) acide faible + 50 ml de NaOH (1 mol/L) base faible $n_{\text{acide}} = C_{S1} V_{S1} = 100 \cdot 10^{-3} = 0,1 \text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}} = 50 \cdot 10^{-3} = 0,05 \text{ mol}$ j'ai transformé la moitié de la quantité d'acide : $n_{\text{NaOH}} = \frac{1}{2} n_{\text{acide}} \Rightarrow$ On est au point de demi-équivalence $\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a = 2,85$.</p>	<p>• A une solution d'acide faible, on ajoute une base forte \Rightarrow réaction de neutralisation qui est totale (quantitative) et rapide. En neutralisant une solution, quels sont les 3 cas possibles ? Quand on a une réaction chimique, la stoechiométrie concerne les nombres de moles. Cherchons n_{NaOH} ajouté et comparons n_{NaOH} aux n_{acide}. Envisageons 3 cas : • Si NaOH est en défaut, la réaction s'arrête quand OH- s'épuise : $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $t=0 \quad n_A \quad n_B \quad \cong 0$ $t_f \quad n_A - x \quad n_B - x = 0 \quad x$ • Si NaOH est en excès, tout l'acide se transforme en sa base conjuguée. • S'ils sont égaux, l'acide et la base sont tous épuisés. $n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 0,25 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_B < n_A$ $n_{\text{HCOOH}} = C V_{\text{HCOOH}} = 0,1 \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ mol}$ n_A \Rightarrow NaOH est en défaut. La réaction s'arrête lorsque NaOH s'est épuisé totalement. On va neutraliser une partie de l'acide. A t_f : $n_{\text{HCOOH}} = n_A - n_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{\text{HCOO}^-} = n_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ j'ai des concentrations égales en acide et en base conjuguée. $K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]}$ $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a$ (point de $\frac{1}{2}$ équivalence) donc c'est une solution tampon qui a le meilleur pouvoir tampon (c'est la meilleure solution tampon) elle s'oppose plus aux variations de pH. Solution tampon : le meilleur pouvoir tampon, c'est la solution qui s'oppose plus à la variation de pH. • Acide faible et NaOH qu'est-ce qui se passe ? C'est une neutralisation : réaction rapide et totale. $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ Trois cas possibles : - Quantité de base ajoutée va neutraliser une partie - Équivalence - Au-delà de l'équivalence $n(\text{AH}) = 1,0,1 = 0,1 \text{ mol}$ $n(\text{NaOH}) = 1,0,05 = 0,05 \text{ mol}$ je vais neutraliser 0,05 mole donc $n(\text{AH})$ restant = 0,05 mol et $n(\text{A}^-)$ formé = 0,05 mol : quantités comparables \Rightarrow solution tampon. $\text{pH} = 7$ (d'après les étudiants) Enseignante : Comment ? $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} = \text{p}K_a = 2,85$ c'est la meilleure solution qu'on peut obtenir lorsqu'il y a égalité des concentrations. • $n(\text{AH}) = 0,1 \text{ mol}$</p>

<ul style="list-style-type: none"> • S_B : 100 ml de S1 (1 mol/L) + 100 ml de NaOH (1 mol/L) $n_{\text{acide}} = 0,1 \text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mol}$ on a neutralisé la totalité d'acide \Rightarrow on est au point d'équivalence. Calculons le pH dans ce cas : le milieu est basique $\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{pKe} + \log C)$ avec C concentration de l'acide, $\text{pH} = \frac{1}{2} (2,85 + 14 + 0) = 8,42$.	$\} \text{Équivalence}$ $n (\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol}$ Solution B équivalente à une solution de base faible de concentration $C = \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \text{ mol/L}$ $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} + \text{pKe} + \log C) = \frac{1}{2} (2,85 + 14 + \log 0,5) = 8,27$ N'oubliez pas la dilution lorsque vous calculez la concentration de cette solution de base faible.
---	---

Annexe 7 - Les textes des manipulations de TP relatives aux acides et aux bases

PREPARATION DE SOLUTIONS TITREES

BUT DE LA MANIPULATION:

- Préparer une solution aqueuse de concentration donnée à partir :
 - . d'un soluté solide
 - . par dilution d'une solution concentrée
 - . de deux solutions de concentrations différentes
- Vérifier la concentration des solutions préparées

MANIPULATION N° 1

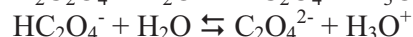
I- PREPARATION D'UNE SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE PAR PESEE

L'acide oxalique cristallisé existe sous la forme hydratée $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Peser exactement 0,44 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à l'aide d'une balance de précision. Transvaser sans perte cette masse dans une fiole jaugée de 100 cm^3 . Dissoudre l'acide oxalique avant d'ajuster au trait de jauge de la fiole, avec de l'eau distillée et mélanger la solution.

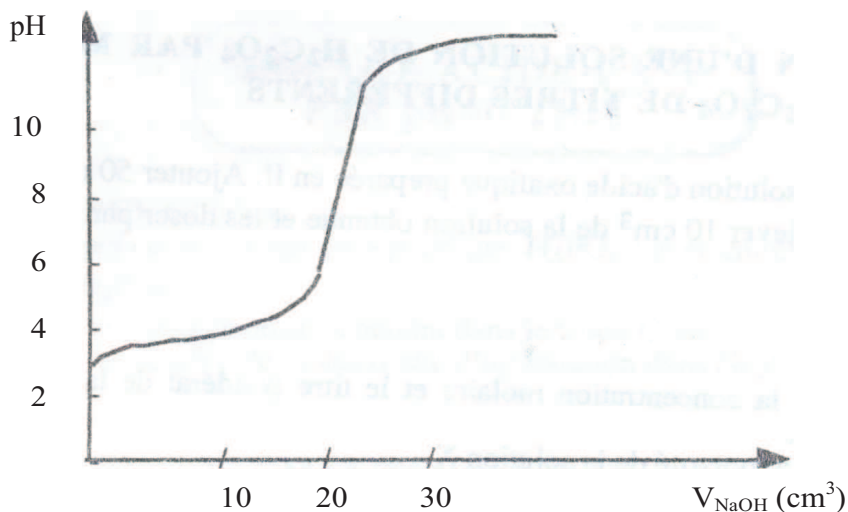
Calculer théoriquement le titre en mol.L^{-1} et g.L^{-1} de la solution d'acide ainsi préparée.

II- ETALONNAGE DE LA SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE

L'acide oxalique étant un diacide, dans l'eau il donne lieu aux réactions suivantes:



Doser la solution d'acide oxalique préparée en I par une solution étalon de soude, choisir l'indicateur coloré qui convient à ce dosage après examen de la courbe (variation du pH de la solution en fonction du volume de soude versé). Faire un dosage rapide et au moins deux dosages précis ?



Allure de la courbe de dosage d'une solution d'acide oxalique de concentration C par une solution de soude 0,1 mol.L⁻¹

Questions

- 1) Déterminer la molarité et le titre pondéral de la solution d'acide oxalique. Faites un calcul d'erreur.
- 2) Comparer la composition expérimentale à celle déduite de la pesée. A quoi est due la différence entre ces deux valeurs ?
- 3) Justifier le choix de l'indicateur colore utilisé (voir le tableau).

ZONE DE VIRAGE DES INDICATEURS COLORES AU COURS DES DOSAGES ACIDE-BASE

Nom de l'indicateur	concentration (% massique)	solvant	domaine de virage de couleur	changement
Héliantine	0,05	éthanol	3 - 4.4	rouge - jaune
Méthylorange	0,1	eau	3 - 4.5	rouge - jaune
Rouge de méthyl	0,02	éthanol (50%)	4.2 - 6.4	rouge - jaune
Rouge de chlorophénol	0,04	éthanol	4.8 - 6.4	Jaune -rouge
Tournesol	1	eau	5 - 8	rouge - bleu
Rouge de phénol	0,02	éthanol	6,8 - 8,4	jaune - rouge
Bleu de thymol	0,04	éthanol	8 - 10	jaune - bleu
Phénolphtaléine	0,1	éthanol	8,2 - 9,8	incoloré - rouge
Violet de β -naphtol	0,1	eau	10 - 12	orangé - violet
Tropéoline O	0,1	eau	11 - 13	jaune - orange
Carmin d'indigo	0,25	éthanol (50%)	11,6 - 14	bleu - jaune

III PREPARATION D'UNE SOLUTION DE $H_2C_2O_4$ PAR MELANGE DE DEUX SOLUTIONS DE $H_2C_2O_4$ DE TITRES DIFFERENTS .

A 20 cm³ de la solution d'acide oxalique préparée en I. Ajouter 50 cm³ de la solution d'acide oxalique de titre X. Prélever 10 cm³ de la solution obtenue et les doser par la soude en présence d'un indicateur coloré.

Questions:

- 1) Déterminer la concentration molaire et le titre pondéral de la solution d'acide oxalique obtenue après mélange.
- 2) Déterminer la molarité de la solution X .

MANIPULATION N°2

I- PREPARATION D'UNE SOLUTION DE TITRE EXACT

1) Solution mère (A) de H_2SO_4 (C_0)

On veut préparer 50 cm³ d'une solution de H_2SO_4 à C_0 (demander à votre enseignant de fixer C_0) à partir d'une solution commerciale (S) de H_2SO_4 (les caractéristiques de la solution sont sur l'étiquette du flacon)

Il s'agit de prélever V (cm³) de (S), de les introduire dans une fiole jaugée de 50 cm³ contenant déjà un peu d'eau distillée et enfin d'ajuster au trait jauge de la fiole avec de l'eau distillée puis mélanger.

2) Préparation d'une solution (B) de H_2SO_4 (C_1)

Préparer 50 cm³ de H_2SO_4 de concentration C_1 (demander à votre enseignant la valeur de C_1) par dilution de la solution mère (A) de H_2SO_4 de concentration C_0

3) Vérification

Le titre de la solution (B) est vérifié en effectuant son dosage à l'aide d'une solution étalon de NaOH.

Question

Calculer la concentration (en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹) de la solution (B).

III DILUTION D'UNE SOLUTION DE VINAIGRE COMMERCIALE

Diluer la solution de vinaigre commercial n fois (votre enseignant vous proposera la valeur de n) dans une fiole de 50 cm³ et procéder au dosage de la solution diluée avec la solution de soude.

Question

Calculer la concentration (en mol.L⁻¹ et en g.L⁻¹) de la solution de vinaigre préparée ainsi que celle de la solution de vinaigre commerciale.

DOSAGE ACIDE-BASE PAR pH-METRIE

BUT DE LA MANIPULATION

- Dosage d'un polyacide (acide phosphorique: H_3PO_4) et détermination des constantes d'acidité de H_3PO_4 .
- Dosage de l'acide phosphorique contenu dans le Coca-Cola
- Détermination du nombre de moles d'eau d'hydratation dans Na_2CO_3, nH_2O

MANIPULATION N°3

1- INTRODUCTION

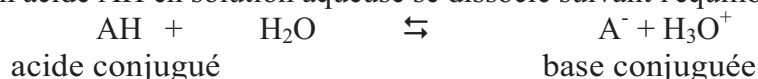
Les réactions acide-base interviennent beaucoup en chimie. Les variations de pH conditionnent les réactions chimiques et biochimiques, donc la vie elle-même. Beaucoup d'analyses et de contrôles ont recours aux dosages d'acides ou de bases. Etant donnée l'importance de ces réactions, leur mise en œuvre mérite une attention particulière. Le but de cette manipulation est de doser des solutions acides et basiques par pH-métrie en traçant leurs courbes de neutralisation.

II- CONSTANTE D'ACIDITE (K_a) ET CONSTANTE DE BASICITE (K_b)

La force des acides et des bases est respectivement liée à la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils cèdent ou acceptent un proton. L'eau étant le solvant le plus fréquemment utilisé, on a défini une échelle d'acidité relative par rapport à l'eau.

1- Force des acides : constante d'acidité K_a

Un acide AH en solution aqueuse se dissocie suivant l'équilibre:



L'eau joue ici le rôle de base. On définit une constante d'acidité K_a (ou constante de dissociation de l'acide) par le rapport:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

K_a est une constante dont la valeur ne dépend que de la température. Comme les acides ont des constantes d'acidité dont les valeurs peuvent se situer dans un très large intervalle, on utilise le plus souvent une échelle logarithmique en posant:

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

Selon les valeurs de K_a et de $\text{p}K_a$ qui varient en sens inverse, on peut distinguer les cas suivants:

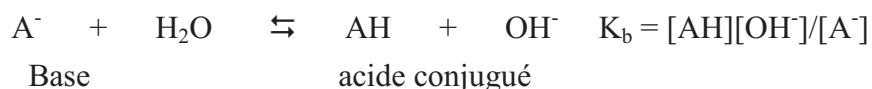
- K_a est très grand: la réaction directe est pratiquement totale, la forme acide (AH) n'existe pratiquement pas dans l'eau; on dit qu'il s'agit d'un acide fort et la base conjuguée est pratiquement inerte.

- K_a est faible ($\sim 10^{-4}$): la réaction est limitée, on dit que l'acide est faible et sa base conjuguée aussi.

Exemple: acide acétique (CH_3COOH): $K_a = 10^{-4,75}$

2- Force des bases: constante de basicité K_b

Les valeurs des constantes d'acidité K_a (ou des $\text{p}K_a$) sont caractéristiques du couple acide/base et suffisent donc à classer à la fois les acides et les bases entre eux. On utilise néanmoins, pour définir la force des bases, une constante de basicité K_b définie à partir de l'équilibre:



Entre la constante d'acidité K_a et la constante de basicité K_b de sa base conjuguée, on montre facilement qu'il existe la relation:

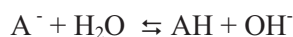
$$K_a \cdot K_b = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14} \text{ (à } 25^\circ\text{C)} \quad \text{soit } \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$

3- Détermination graphique du pK_a d'un acide faible

L'acide faible AH n'est pas entièrement dissocié: $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$. A partir de sa constante K_a, on peut écrire $pH = pK_a + \log [A^-]/[AH]$.

L'expression du pH en fonction du pK_a et des concentrations du couple acide-base conjuguée est décrite par la courbe pH-métrique du dosage d'un monoacide faible AH par une base forte. Au point d'équivalence, la courbe présente un point d'inflexion pour lequel la solution ne contient que le sel résultant de la réaction de salification suivante: $AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$

Lors du dosage de l'acide faible par la soude (NaOH) le sel résultant sera totalement dissocié en A⁻ et Na⁺. Mais l'anion A⁻, base conjuguée de l'acide faible, s'hydrolyse selon :



Cette réaction libère des ions OH⁻ ce qui donne à la solution au point d'équivalence un pH basique donc supérieur à 7. Si nous nous plaçons au point de demi-équivalence, c'est à dire quand la moitié de l'acide a réagi avec la base, nous aurons:

$$[A^-] = [AH] \quad \text{donc} \quad pH = pK_a$$

Ainsi le pH relatif au point de demi-équivalence n'est autre que le pK_a de l'acide faible.

REMARQUE : Un raisonnement analogue permet de montrer que dans le cas du dosage d'une base faible par un acide fort, au point de demi-équivalence, le pH est égal au pK_a, K_a étant la constante d'acidité de l'acide conjugué de la base faible considérée.

4- Dosage acide-base à l'aide d'un pH-mètre

Il est actuellement admis que pour réaliser un dosage acide-base, il est préférable d'utiliser un pH-mètre qui est un appareil électronique muni d'un système d'électrodes: une électrode de référence et une électrode indicatrice.

a) Electrode de référence

On utilise généralement l'électrode au calomel et au KCl saturée, symbolisée par (Pt-Hg-Hg₂Cl₂(sd) -solution saturée en KCl), comme électrode de référence. C'est un tube en verre de faible diamètre contenant un fil de platine en contact du calomel (Hg₂Cl₂) solide; ce contact est réalisé à l'aide d'une couche de mercure. Ce tube plonge dans un autre de diamètre supérieur et rempli d'une solution de chlorure de potassium saturée. La jonction entre le calomel et le chlorure de potassium KCl est assurée à l'aide d'un bouchon poreux. Le bout du tube externe est muni d'une pastille poreuse en verre fritté permettant ainsi le contact de l'électrode de référence avec la solution à étudier (voir schéma sur la page suivante).

b) Electrode indicatrice

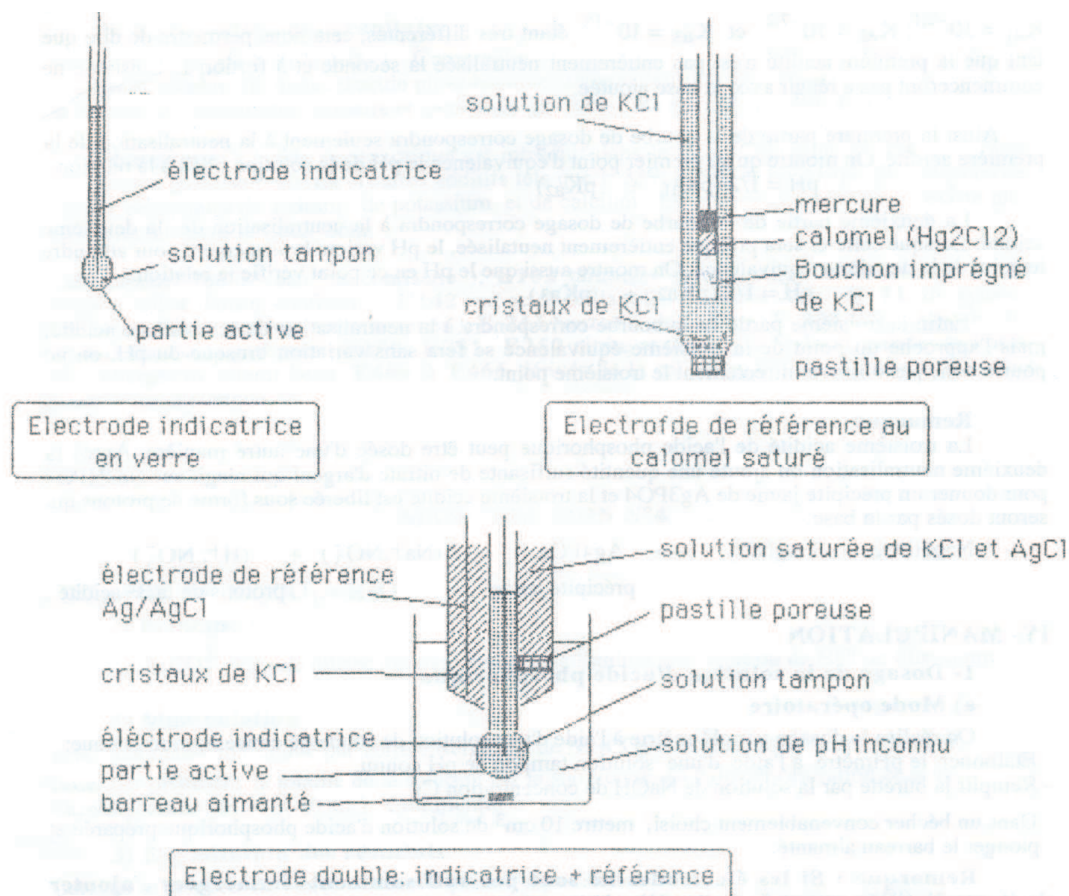
L'électrode indicatrice est une électrode en verre; elle est spécifique aux ions H⁺. L'électrode est constituée par un tube de verre contenant une solution tampon dans laquelle trempe un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent. L'extrémité du tube est une boule de verre très mince permettant la jonction avec la solution à étudier. (voir schéma ci dessous). Le potentiel de cette électrode varie avec la différence de potentiel qui s'établit de part et d'autre de la mince paroi de verre séparant des solutions de pH différents.

c) Electrode double

Pour plus de commodité les constructeurs livrent avec les pH-mètres les deux électrodes (de référence et indicatrice), sous formes "d'une électrode double" appelée aussi électrode combinée de verre qui est, en fait, un système formé de deux électrodes (voir schéma).

Dans ce cas nous avons présenté un autre type d'électrode de référence, qui est l'électrode Ag/AgCl réalisée à l'aide d'un fil d'argent enrobé de chlorure d'argent et immergé dans une solution saturée de chlorure de potassium. Si le contact entre la solution à étudier et l'électrode indicatrice est assuré par la paroi fine de la boule en verre, le contact entre l'électrode de référence et la solution n'est possible que lorsque la pastille poreuse, située légèrement au dessus de la boule, immerge dans la solution. Dans le cas où la pastille poreuse n'immerge pas dans la solution à étudier, la mesure du pH n'est plus possible (oscillation continue et rapide de l'aiguille du pH-mètre): le circuit électrique reste ouvert.

Remarque: Etant donné qu'au laboratoire de PC₁ on utilise éventuellement plusieurs types de pH-mètre, leur mise en marche et leur utilisation (étalonnage, lecture) seront présentées par l'enseignant au cours de la séance.

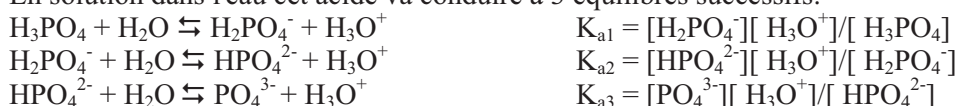


III. DOSAGE D'UN POLYACIDE: acide phosphorique

1- Rappels théoriques

L'exemple que nous étudions est celui de l'acide phosphorique H₃PO₄, qui est un triacide mais dont les deux premières acidités seulement peuvent être dosées dans les conditions utilisées. Chacune d'elles correspond à un saut de pH de près de 3 unités pH donc suffisamment visible pour que l'on puisse sur la courbe de dosage déterminer le point de la première puis de la deuxième équivalence. Pour le troisième point, le saut de pH correspondant n'est pas visible et ne peut donc être observé.

En solution dans l'eau cet acide va conduire à 3 équilibres successifs:



Chaque équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_a. Les valeurs théoriques sont K_{a1} = 10^{-2,1}; K_{a2} = 10^{-7,2} et K_{a3} = 10⁻¹² étant très différentes, cela nous permettra de dire que tant que la première acidité n'est pas entièrement neutralisée la seconde et à fortiori la troisième ne commenceront pas à réagir avec la base ajoutée.

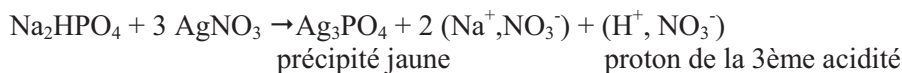
Ainsi la première partie de la courbe de dosage correspondra seulement à la neutralisation de la première acidité. On montre qu'au premier point d'équivalence le pH de la solution obéit à la relation: $\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

La deuxième partie de la courbe de dosage correspondra à la neutralisation de la deuxième acidité. Lorsque celle-ci sera presque entièrement neutralisée, le pH variera brusquement pour atteindre le point de la deuxième équivalence. On montre aussi que le pH en ce point vérifie la relation:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$$

Enfin la troisième partie de la courbe correspondra à la neutralisation de la troisième acidité, mais l'approche du point de la troisième équivalence se fera sans variation brusque du pH, on ne pourra donc pas observer directement le troisième point.

Remarque : La troisième acidité de l'acide phosphorique peut être dosée d'une autre manière. Après la deuxième neutralisation on ajoute une quantité suffisante de nitrate d'argent qui réagit sur Na₂HPO₄ pour donner un précipité jaune de Ag₃PO₄ et la troisième acidité est libérée sous forme de protons qui seront dosés par la base.



IV- MANIPULATION

1- Dosage de la solution d'acide phosphorique

a) Mode opératoire

On réalise le dosage par pH-métrie à l'aide d'une solution de soude de concentration connue:

- Etalonner le pH-mètre à l'aide d'une solution tampon de pH connu.
- Remplir la burette par la solution de NaOH de concentration C_1 .
- Dans un bécher convenablement choisi, mettre 10 cm³ de solution d'acide phosphorique préparée et plonger le barreau aimanté.

Remarque : Si les électrodes ne sont pas suffisamment immergées, ajouter de l'eau distillée avant de mettre l'agitateur en marche.

- Faire le dosage en mesurant après chaque addition, la valeur du pH de la solution. Lorsque la variation du pH augmente, réduire la quantité de soude versée.
- Lorsque la variation de pH diminue, continuer à ajouter la soude jusqu'à ce que vous obtenez une variation presque linéaire du pH.

b) Exploitation des résultats

- Tracer la courbe $\text{pH} = f(\text{volume de soude ajouté})$
- En déduire la concentration molaire de la solution d'acide phosphorique préparée ainsi que les trois constantes d'acidité de l'acide phosphorique.

2- Dosage de l'acide phosphorique dans le coca-cola

L'acide phosphorique contenu dans le Coca-Cola est dosé à l'aide d'une solution de soude de titre connu par pH-métrie .

a) Manipulation

- Le gaz carbonique existant dans le Coca-Cola doit être éliminé au préalable : porter à ébullition, en présence de quelques grains de pierre ponce, pendant vingt minutes à l'air libre, 250 cm³ de Coca-Cola. Laisser refroidir.
- Doser par pH-métrie, 20 cm³ de la solution acide (Coca-Cola) par une solution de soude de concentration C_2 .

b) Exploitation des résultats

- Tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Commenter.
- Calculer le nombre de moles d'acide phosphorique contenu dans la prise d'essai.
- En déduire la concentration molaire et pondérale du Coca-Cola en acide phosphorique

Remarques : L'acide phosphorique est introduit dans le Coca-Cola sous le nom de E338. Cette boisson gazeuse renferme d'autres additifs tels que E339, E340 et E341 qui sont respectivement des phosphates de sodium, de potassium et de calcium. En plus de ces additifs, il existe plusieurs colorants dans le Coca-Cola : E150 caramel (utilisé dans la confiserie); E102 tartrazine (utilisé dans la biscuiterie); E123 amarante (utilisé dans la confiserie); E142 vert acide brillant BS (légumes verts); E171 dioxyde de titane (décoration extérieure des pâtisseries); E 211 benzoate de Sodium; E330 acide citrique antioxydant (boissons gazeuses); E250, E251, E252 nitrite et nitrate de Sodium, nitrate de Potassium, chargés de retenir l'eau; E460 à E466 dérivés de la cellulose, utilisés comme ballast dans l'alimentation diététique.

MANIPULATION N°4

1- DOSAGE DE Na_2CO_3 , $n\text{H}_2\text{O}$

1) Principe :

L'ion CO_3^{2-} est une dibase qui peut être dosé à l'aide d'une solution de HCl de titre connu.

2) Manipulation

- peser une masse m (donnée par votre enseignant) de Na_2CO_3 et la dissoudre dans un bécher.
- doser par pH-métrie, la totalité de la solution par la solution de HCl de concentration connue.
- tracer la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$. Commenter.

3) Exploitation des résultats

- Calculer le nombre de moles d'acide au point d'équivalence.
- En déduire le nombre de mole, la masse de Na_2CO_3 , et le nombre de moles d'eau d'hydratation.

4) Vérification du résultat précédent par un dosage volumétrique

Procéder à un dosage volumétrique de la solution de Na_2CO_3 préparée de la même façon que précédemment en utilisant l'indicateur coloré le plus approprié pour déterminer n. Conclure.

MANIPULATION N° 8 SOLUTIONS TAMPONS

I-BUT

- Préparer une solution tampon de pH connu
- mesurer le pouvoir tampon de la solution préparée.
- étudier les propriétés d'une solution tampon.

II-RAPPELS

1- Solution tampon

En général, lorsqu'on ajoute, même en très petites quantités, un acide fort ou une base forte à de l'eau pure, le pH varie très rapidement. Toutefois, il existe des solutions qui ne subissent que de faibles variations de pH lorsqu'on leur ajoute de petites quantités d'acide ou de base. De telles solutions sont appelées solutions tampons. L'effet tampon de ces solutions s'explique par le fait qu'elles comportent deux constituants:

- l'un susceptible de capter des protons (une base faible comme CH_3COO^- par exemple)
- l'autre susceptible de donner des protons pour neutraliser les ions OH^- (acide faible comme

CH_3COOH par exemple).

Considérons la demi-neutralisation d'un acide faible (C_1) par une base forte (C_2). Nous allons démontrer que ce milieu correspond précisément au mélange tampon maximum ($n_{A^-} = n_{AH}$).



Soient V_1 : le volume de la prise d'essai de l'acide (1)

V_2 : le volume de la base versé à la demi-équivalence

A partir de l'expression de K_a on peut déduire: $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2V_2}{(C_1V_1 - C_2V_2)} \quad (1)$$

avec C_2V_2 : le nombre de moles de base ajouté à la demi-neutralisation.

$C_1V_1 - C_2V_2$: le nombre de moles d'acide (1) à la demi-neutralisation.

Dérivons la relation (1): $d(\text{pH})/dV_2 = C_1V_1/2,3.V_2(C_1V_1 - C_2V_2)$

$$d^2(\text{pH})/d^2V_2 = C_1V_1(2C_2V_2 - C_1V_1)/2,3.V_2^2(C_1V_1 - C_2V_2)^2$$

La dérivée seconde s'annule pour $2 C_2V_2 = C_1V_1$: c'est-à-dire à la demi-neutralisation il y a un point d'inflexion. De plus, cette dérivée est d'abord négative puis positive de part et d'autre de ce point d'inflexion. Il en résulte que $d\text{pH}/dV_2$ présente un minimum en ce point. C'est donc bien à la demi-neutralisation que la variation du pH est la plus lente.

Exemple:

Solution d'acide acétique

$$C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_1 = 20 \text{ cm}^3$$

$$\text{On a bien: } C_1 V_1 = 2 C_2 V_2 = 2 \times 10^{-3}$$

$$d\text{pH}/dV_2 = 0,4 \times 10^2 = 40 \text{ unités de pH par litre}$$

De combien varie le pH par introduction de deux gouttes de soude ($dV_2 = 1/10 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ L}$) ? $d\text{pH} = 40 \times 10^{-4} = 4 \times 10^{-3}$. La variation est infime.

2- Pouvoir tampon

On peut définir le pouvoir tampon d'une solution comme étant le nombre de moles d'équivalents d'acide fort ou de base forte nécessaire pour faire varier le pH d'un litre de solution tampon d'une unité de pH. On mesure le pouvoir tampon par le rapport: $e = \Delta C / \Delta \text{pH}$ ou ΔpH est la valeur absolue de la variation de pH provoquée par l'addition de $\Delta C \text{ mol.L}^{-1}$ de base forte ou d'acide fort.

III-MANIPULATION

1- PRÉPARATION DES SOLUTIONS TAMPONS

On peut préparer une solution tampon par un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée contenue dans un sel ou par mélange de la base faible avec son acide conjugué contenu dans un sel.

On dispose des solutions de concentration connues : acide acétique CH_3COOH , acétate de sodium (CH_3COONa), carbonate de sodium (NaHCO_3), bicarbonate de sodium (Na_2CO_3), acide phosphorique (H_3PO_4), phosphate de sodium (NaH_2PO_4 ou Na_2HPO_4), une solution de HCl et une solution de NaOH .

Acide	Base	pKa (à 25°C)
CH_3COOH	CH_3COO^-	4,7
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,2
H_3PO_4	H_2PO_4^-	2,1
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	7,2

a- Exemple Pratique

Supposons qu'il s'agit de préparer une solution tampon de $\text{pH} = 7,40$. Le meilleur couple acide base sera celui dont le pK_a est le plus proche du pH envisagé.

Notre choix se porte alors sur le couple acide-base $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ dont le pK_a est égal à 7,2. Partons d'un volume $V_a = 100 \text{ cm}^3$ d'une solution de phosphate disodique Na_2HPO_4 (0,1 M) et cherchons le volume V à ajouter pour ramener le pH de cette solution à celui envisagé soit $\text{pH} = 7,4$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}] \text{ donc } 10^{-7,4} = 10^{-7,2} \cdot C_a / C_b = 10^{-7,2} \cdot n_a / n_b$$

Le nombre de moles de HPO_4^{2-} dans la prise d'essai est $n_0 = 10^{-2} \text{ mol}$. Sachant que l'ajout de HCl transforme une partie de HPO_4^{2-} en H_2PO_4^- , on aura alors le système suivant :

$$n_a / n_b = 10^{-7,4} / 10^{-7,2} = 0,63 \text{ et } n_a + n_b = n_0 = 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{d'où, } n_a = 0,387 \cdot 10^{-2} \text{ mol. et } n_b = 0,613 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\text{d'où, } V = 0,387 \cdot 10^{-2} / 0,1 = 38,7 \cdot 10^{-3} \text{ L soit } 38,7 \text{ cm}^3.$$

Donc pour transformer $0,387 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. de HPO_4^{2-} en H_2PO_4^- on doit verser $38,7 \text{ cm}^3$ de solution de HCl (0,1 M). Ainsi on forme une solution tampon dont le pH est voisin de 7,40.

b – Application

* L'enseignant indiquera à chaque groupe de travail, le pH des solutions tampons à préparer. Il faut ensuite choisir le couple acide/base convenable pour la réalisation de la solution tampon envisagée.

* Déterminer par le calcul, le volume V de la solution de HCl ou de NaOH de concentration connue, qu'il faut ajouter à 20 cm^3 (V_0) de la solution choisie pour préparer la solution tampon fixée précédemment

* Préparer la solution tampon et vérifier son pH .

2- PROPRIÉTÉS D'UNE SOLUTION TAMPON

a- Préparation d'une solution tampon à partir du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

* Prélever 10 cm^3 de la solution d'acide acétique (C_1) et 10 cm^3 d'eau distillée dans un bécher. Placer la solution d'acétate de sodium de concentration (C_2) dans la burette et ajouter cette solution à la prise d'essai en notant le pH après l'addition de chaque cm^3 . Arrêter l'addition à volume égal à 10 cm^3 . Ne pas jeter la solution finale: (solution A)

* Refaire les mêmes opérations en prélevant 10 cm^3 de la solution d'acétate de sodium (C_2), 10 cm^3 d'eau distillée et en plaçant la solution d'acide acétique (C_1) dans la burette. Ne pas jeter la solution finale (solution B)

* Tracer sur une même feuille de papier millimétré la variation de pH en fonction du volume de la solution ajouté pour les deux expériences. Qu'observe-t-on ? Justifier votre réponse.

b- Pouvoir tampon

Mélanger les deux solutions A et B obtenues précédemment (solution C). Prélever de cette solution C, 20 cm^3 et leur ajouter goutte à goutte la solution de HCl. Que constate-t-on ? Noter le volume de la solution de HCl lorsque le pH varie d'une unité. Calculer le nombre de moles de HCl utilisées et en déduire le pouvoir tampon de cette solution.

c: Effet de la dilution

* Après avoir mesuré le pH, introduire 10 cm^3 de la solution C dans un bécher et ajouter 90 cm^3 d'eau distillée (dilution 10 fois). Mesurer de nouveau le pH de la solution obtenue.

* Prélever dans un bécher 10 cm^3 de la solution de HCl de concentration connue; mesurer son pH et ajouter 90 cm^3 d'eau distillée. Mesurer de nouveau le pH de la solution.

* Comparer le comportement de la solution C à celui de la solution de HCl à la dilution. Justifier.

Annexe 8 : Notes prises lors de l'observation de deux séances de TP

A7.1. : Notes prises lors de l'observation de la séance : Dosage acide-base par pH-métrie

L'enseignant fait l'appel.

Enseignant: alors c'est la manipulation n03, dosage acide-base par pH- métrie. La première partie qui consiste à doser un polyacide qui est H_3PO_4 , la deuxième partie, c'est le dosage de l'acide H_3PO_4 qui existe dans le coca. Ce dosage n'est pas un dosage volumétrique, cette fois-ci on va utiliser un appareil pH mètre.

Venez tous ici, c'est un appareil électronique, il permet de mesurer le pI-I et la tension. Le cadran d'en haut indique le pH. Pour qu'un pH mètre soit fonctionnel, on doit l'étalonner, il faut qu'on lui donne une référence. On a une solution tampon pH = 4,6. Son pH est peu sensible à la dilution qui garde son pH constant.

Voici une solution dont le pH = 4,6, les étudiants sont autour de lui. La partie sensible, c'est l'électrode.

Maintenant on passe à l'étape d'étalonnage: d'abord le pH mètre est hors tension, stand by c'est-à-dire off. On règle le zéro, on tourne l'aiguille, le zéro électrique,d'accord ?

Etudiants : D'accord.

Enseignant: On immerge toujours l'électrode dans l'eau. Au début on rince l'électrode avec de l'eau distillée puis on l'essuie avec du papier filtre. Et après on la plonge dans la solution tampon. Maintenant je bascule sur pH, il faut régler avec ce bouton là la valeur du pH à la valeur 4,6. la variation du pH est très peu sensible.

Pour que la lecture soit correcte, il faut que l'aiguille et son image sur le miroir coïncident. Je reviens sur stand by (si non si je retire l'électrode sans revenir sur stand by, le pH est celui de l'air). On rince de nouveau l'électrode avec l'eau distillée, le pH mètre est étalonné.

Pour la partie pratique, vous allez remplir la burette avec une solution de NaOH de concentration 0,07 M (cette solution c'est pour le premier dosage) et dans un bécher vous allez mettre 10 cm^3 de H_3PO_4 , vous plongez u barreau, vous préparez votre montage et puis vous dressez un tableau. Si l'électrode ne plonge pas directement, vous ajoutez de l'eau distillée.

Ah pour les pH mètres électroniques, ils sont déjà étalonnés il parle à un binôme qu a un pH mètre électronique.

Etudiant: Monsieur du papier filtre s'il vous plait.

Enseignant : Ah d'accord, papier filtre. Commencez d'abord par remplir la burette et mettre les 10 cm^3 .

Etudiant : Monsieur barreau.

Enseignant : Tu as rempli la burette? tu as préparé les 10 cm^3 ?

Il est 2h25 111n. L'enseignant revient à son bureau et fais l'appel de nouveau parce qu'il y avait des retardataires.

Chaque binôme travaille seul, l'enseignant est assis.

Enseignant : Silence, travaillez en silence. **Etudiant:** Barreau Monsieur.

Enseignant : Vous centrez le barreau avant de mettre l'agitateur en marche, il ne faut pas que ça touche les électrodes.

Il se lève et se dirige vers un binôme et contrôle le pH mètre électronique.

Etudiant : Monsieur dosage avec 1 ou $0,5\text{ cm}^3$?

Enseignant : Lis le fascicule.

Il se dirige vers un autre binôme.

Etudiant: Monsieur l'aiguille dévie beaucoup.

Enseignant: Parce que l'électrode n'immerge pas totalement. Apporte un barreau. Voilà tu vois c'est stable, allez-y tu notes.

Un autre binôme : Monsieur le pH ne varie pas, qu'est ce qu'il y a ?

Enseignant : Vous êtes sûr que NaOH est dans la burette? Que le pH mètre a été étalonné? Quelle est la source de votre erreur?

je viens de parler à vos camarades, regardez l'électrode ne plonge pas dans la solution.

Etudiant : Monsieur, la baguette aimantée.

Enseignant : Lorsque vous voyez qu'il y a variation brusque, vous ajoutez avec 0,1 ; 0,2 Un étudiant voudra fermer le pH mètre.

Enseignant: Non. Ajoute de l'eau dans le bécher, ajoute, ajoute. Règle bien ton montage. Allez y vous notez la valeur. Dresser un tableau, pH en fonction du volume.

Qu'est ce que vous faites?

Un binôme : On a refais.

Enseignant : Pourquoi?

Le binôme: On refait parce qu'on a oublié la

Enseignant : Vous ajoutez jusqu'à ce que la valeur du pH soit constante. Il faut suivre l'expérience jusqu'à la fin puis vous interprétez les résultats.

Nous allons les interpréter ensemble.

Mohamed, Wafa, Khadija, Narjess, vos cahiers de TP sil vous plait.

Narjess : Monsieur, je n'ai pas apporté mon cahier.

Enseignant: D'accord. Mais.la prochaine fois, vous devez l'apporter.

Etudiant : Monsieur, on ajoute encore?

Enseignant : Tant que le pH varie, vous devez ajouter NaOH.

Au moment où les étudiants font la partie pratique, l'enseignant corrige les cahiers de TP.

Etudiant : Monsieur ça y est Il,7.

Enseignant: C'est stable? Vérifiez, vous ajoutez et vous vérifiez. S'il vous plait, travaillez en silence. Ceux qui ont fini passent à la deuxième partie. Vous allez faire le dosage de H_3PO_4 contenu dans le coca-cola. Vous avez le coca-cola sur la paillasse et vous allez utiliser le NaOH 0,035 (l'enseignant ne précise ni M ni N c'est-à-dire ni 0,035M ni 0,035N).

Un binôme: une étudiante vide la burette et la remplit avec NaOH 0,035M, l'autre étudiante lave la pipette, verse 20cm^3 de coca-cola dans le bécher, ça y est, où est le barreau? Monsieur papier filtre s'il vous plait.

Enseignant: L'électrode ne doit pas rester longtemps à l'air libre parce qu'à l'extrémité, il y a une paroi poreuse, la solution de KCl peut s'évaporer.

Etudiant : Monsieur on peut ajouter de l'eau distillée?

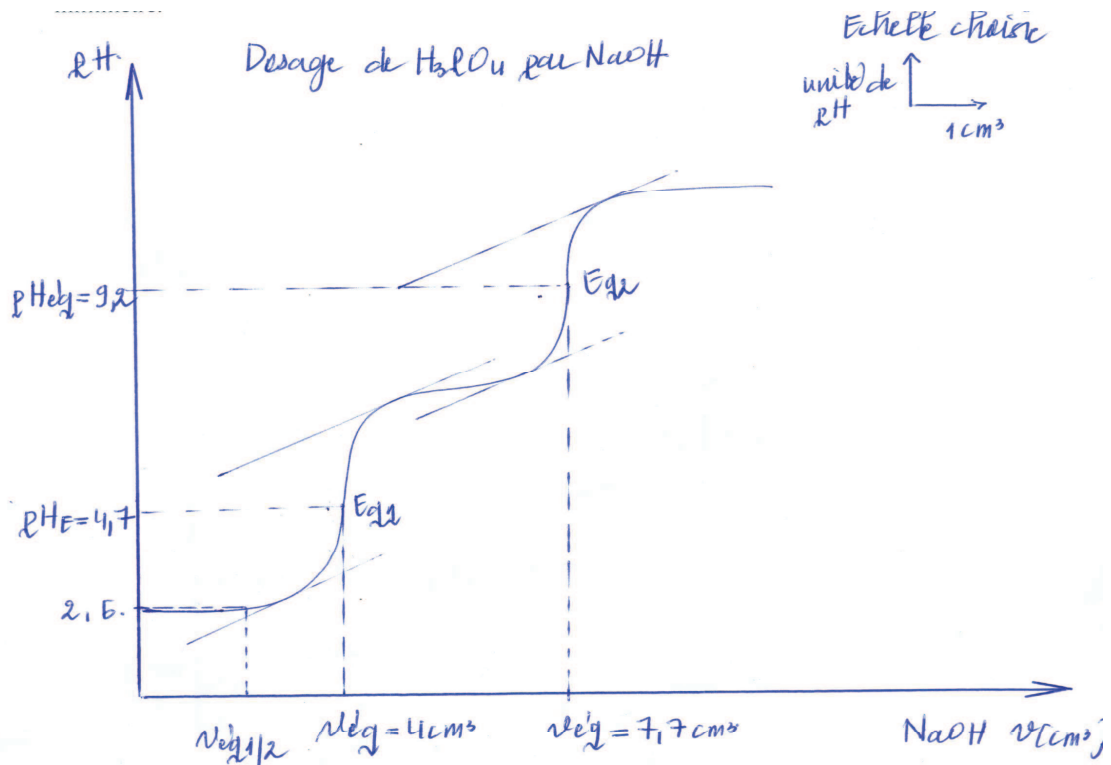
Enseignant : Le minimum d'eau distillée.

Une étudiante a tracé une courbe.

Enseignant : Oui d'accord mais où est le titre, l'échelle, etc Allez faites sortir les points d'équivalence.

L'enseignant corrige la courbe qui a été tracée par l'étudiante il note sur la feuille de papier

millimétré



$$\boxed{\text{p}K_{a1} = 2,6}$$

$$\text{pH}_{\text{Eq}_1} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}]$$

$$\text{p}K_{a2} = 2 \text{pH}_{\text{Eq}_1} - \text{p}K_{a1}$$

$$\boxed{\text{p}K_{a2} = 5,8}$$

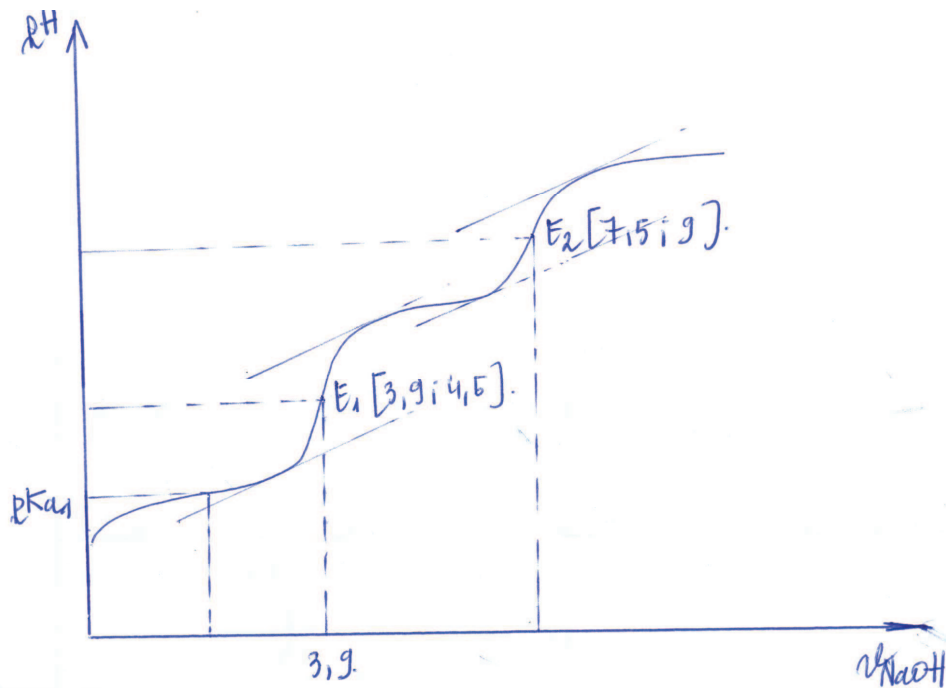
$$\text{p}K_{a3} = 2 \text{pH}_{\text{Eq}_2} - \text{p}K_{a2}$$

$$\boxed{\text{p}K_{a3} = 11,5}$$

3

Les étudiants ont fini la partie pratique et sont entrain de tracer leurs courbes de dosage. Il se lève et commence à contrôler les binômes. Fais sortir les coordonnées des points d'équivalence, dit-il (l'enseignant) à un étudiant. Allez y tracez la deuxième courbe. Rendez-moi les barreaux.

Une autre étudiante apporte sa courbe à l'enseignant juste pour vérifier est ce que les valeurs sont bonnes ou non mais je vais tout expliquer après dit-il.



$$\boxed{pK_{a1} = 2,5}$$

$$pK_{a2} = 2 \text{ pH}_{E1} - pK_{a1}$$

$$\boxed{pK_{a2} = 5,7}$$

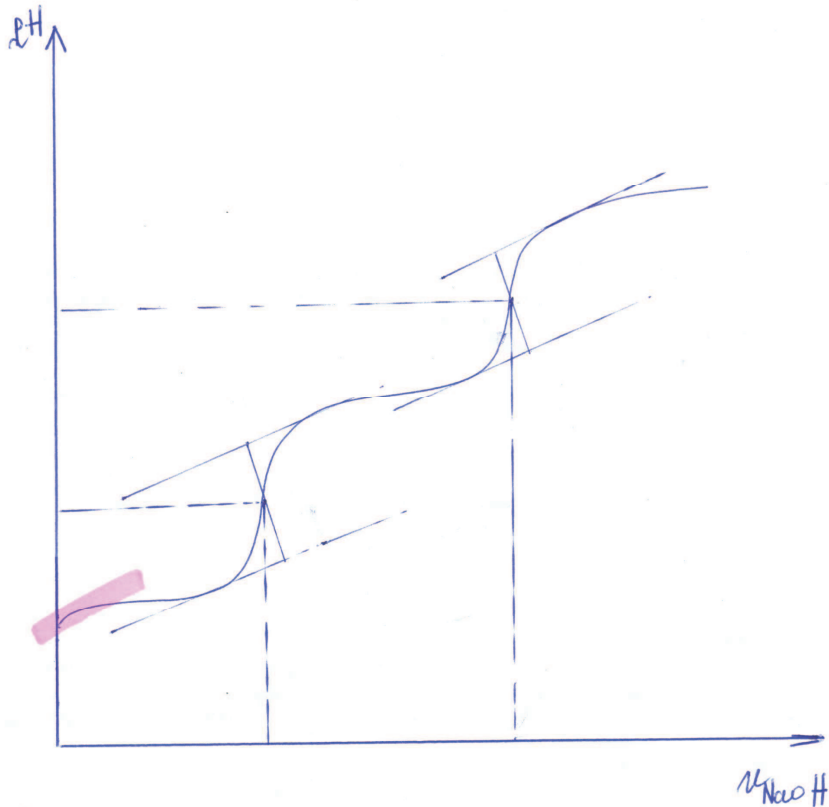
$$pK_{a3} = 2 \text{ pH}_{E2} - pK_{a2}$$

$$\boxed{pK_{a3} = 11,3}$$

Enseignant : Ok, les valeurs trouvées sont proches des valeurs théoriques. Alors mademoiselle, le titre de votre courbe n'est pas courbe de pH mais courbe de dosage pH métrique d'une solution d'acide phosphorique par une solution de soude.

Allez y plongez l'électrode de nouveau dans de l'eau distillée. L'enseignant circule entre les paillasses pour voir ce qu'ils ont tracé comme courbes.

Allez on passe au tableau. On commence par le traçage des courbes. Alors ça c'est l'! ure de la courbe. Un point c'est l'intersection de 2 droites.

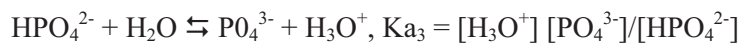


Lorsqu'on trace la tangente, pour la perpendiculaire, on prend la médiatrice, l'intersection de la médiatrice avec la courbe, c'est le point d'équivalence.

On dose l'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$. H_3PO_4 est un polyacide, un triacide selon Bronsted, il libère 3H^+ :



Application directe de la loi d'action de masse. H_2PO_4^- est un diacide :



Voilà les 3 acidités et les constantes d'acidité. Lorsqu'on ajoute NaOH qui est une monobase, elle capte un H^+ selon Bronsted. Lorsque j'ajoute la base, le pH augmente jusqu'à un 1^{er} saut d'où neutralisation de la 1^{ère} acidité. La réaction de dosage est une réaction totale et rapide.

$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$, conservation de masse et conservation de charge. H_3PO_4 libère H^+ qui sera capté par OH^- pour donner H_2O .



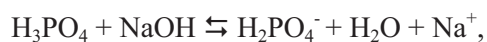
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$, la variation de la 3^{ème} est trop rapide qu'on n'arrive pas à la détecter.

Pour la détecter, on introduit Ag^+ selon: $\text{HPO}_4^{2-} + 3\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{H}^+$

H^+ est libéré, je peux le neutraliser par NaOH ; $\text{H}^+ + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$

Pour nous on s'arrête au niveau des 2 premières équivalences.

Pour calculer $[\text{H}_3\text{PO}_4]$: Au 1^{er} point d'équivalence, qu'est ce que j'ai comme relation ?



En E1: $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{NaOH}}$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{NaOH}]_{V_{\text{NaOH}, E1}}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}, E1} / V_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \text{ en mol/L}$$

Prise d'essai

$$T_p = [\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ en g/L}$$

Votre camarade dit que $\text{pH}_{E1} = 1/2 (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$ et $\text{pH}_{E2} = 1/2 (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$. Et j'ai aussi une troisième acidité, dit l'enseignant. Au point de 1/2 équivalence, lorsque je projette sur la courbe, $\text{pH} = \text{pK}_{a1}$. Une fois que j'ai déterminé pK_{a1} à partir de la courbe, à partir des relations précédentes, je peux tirer pK_{a2} et pK_{a3} .

La deuxième courbe a la même allure que la 1ère puisqu'on dose le même acide par la même base: Dosage de H_3PO_4 du coca-cola par NaOH.

L'équation du dosage: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$, et donc j'ai la même relation

En E1 : $n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = n_{\text{NaOH}}$

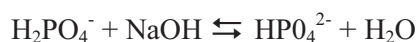
La question est de calculer $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ dans la prise d'essai soit $[\text{NaOH}] \cdot V_{\text{NaOH}, E1}$ (mol) puis déduire la concentration molaire et le titre pondéral:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} / V_{PE} \text{ (mol/L) et } T_p = [\text{H}_3\text{PO}_4] \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \text{ en g/L}$$

Au point E2, j'ai neutralisé 2 acidités: $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+$, qu'est ce que j'ai comme relation au point E2 :

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/2 n_{\text{NaOH}}$$

A la deuxième acidité:



Au point E2, j'aurai: $n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = n_{\text{NaOH}}$

$$n_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{NaOH}] (V_2 - V_1)$$

Etudiant: Comment Monsieur?

Enseignant: Attendez-moi.

De $0 \rightarrow V_1$ volume nécessaire pour doser la 1ère acidité

$$V_1 \rightarrow V_2 \dots\dots\dots 2\text{ème} \dots\dots\dots$$

Mais de $0 \rightarrow V_2$ volume nécessaire pour doser les 2 acidités, voilà.

Etudiant: Monsieur comment peut-on déterminer pK_a à partir des équations?

Enseignant: Tout simplement à partir du logarithme décimal, puisqu'on a les valeurs de K_a (valeurs expérimentales).

Voilà je récapitule pour notre TP d'aujourd'hui: Traçage des courbes, détermination des coordonnées des points d'équivalence, calcul des concentrations et déduction des constantes d'acidité.

A7.2. : Notes prises lors de l'observation de la séance de TP Solutions tampons

Enseignante E2

Après avoir fait l'appel

Enseignante : Allez y passez au tableau s'il vous plait. Aujourd'hui notre manipulation est la manip N°8, solutions tampons. Ce thème appartient à la partie acide-base. On va commencer par définir ce que c'est qu'une solution tampon. Je pense que vous avez vu ça dans le cours.

Etudiant: le pH varie peu à l'ajout d'une petite quantité d'acide ou de base.

Enseignante : Les solutions tampons sont des solutions qui ne subissent que de faibles variations de pH lorsqu'on leur ajoute de petites quantités d'acide ou de base.

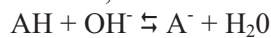
Que doit comporter une solution tampon? Personne ne répond.

Une solution tampon comporte deux constituants:

l'un susceptible de capter des protons (une base faible telle que CH_3COO^-)

l'autre susceptible de donner des protons (un acide faible tel que CH_3COOH)

Bien, maintenant, nous allons écrire l'équation d'un acide dans l'eau, un acide faible par exemple:



$$t=0 \quad \text{na} \quad \text{nb} \quad 0$$

$$t \quad \text{na-x} \quad \text{nb-x} \quad x$$

$$t1/2 \quad \frac{1}{2} \text{na} \quad \frac{\text{nb-na}}{2} \quad \frac{\text{na}}{2}$$

1 mole réagit en principe avec 1 mole. $t1/2$ c'est l'instant où l'on aura la moitié des AH qui auront disparu avec la moitié des OH^- .

D'habitude, à la neutralisation, qu'est ce qu'on dit? On est habitué à dire: Quantité des OH^- = quantité des H^+ .

* A la neutralisation, on a : $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$

* A la demi-neutralisation, on a : $n_{\text{A}^-} = n_{\text{AH}}$, d'accord? A la demi-neutralisation, il y a formation d'une solution tampon.

Définissez moi le pouvoir tampon. Tout ça vous l'avez vu au 1^{er} semestre.

Alors le pouvoir tampon d'une solution, c'est le nombre de moles d'équivalents d'acide fort ou de base forte nécessaire pour faire varier le pH d'un litre de solution tampon d'une unité de pH. Sa formule est la suivante $\beta = \Delta C / \Delta \text{pH}$ avec $\Delta \text{pH} = 1$

On passe maintenant à la préparation des solutions tampons. On dispose de plusieurs solutions mais nous allons choisir. Nous supposons qu'on voudra préparer une solution tampon de $\text{pH}=7,7$. Vous disposez à la page 28, d'un tableau où il y a une liste d'acides et de bases correspondantes. Nous allons choisir le couple qui a le pKa le plus proche de ce pH. Donc je répète le couple acide-base à choisir est celui dont la valeur du pKa est la plus proche du pH choisi. Eh bien nous allons choisir le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, $\text{pKa} = 7,2$. j'aurai aimé choisir $\text{pH} = 5$, soit le couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$.

Dans le labo, qu'est-ce qu'on dispose comme flacons?

Etudiant : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{HPO}_4^{2-}$

Enseignante :

On a Na_2HPO_4 (0,03 M), autrement on dispose de la forme basique, donc on doit former la forme acide.

En marge, je vais écrire $\text{pH tampon} = 7,7$ et $\text{pKa} = 7,2$, comme ça je peux effacer le reste. Je vais écrire:



Nous voulons former H_2PO_4^- . Nous allons écrire l'expression de K_a de la 2^{ème} réaction:

$$K_a = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}]$ ces deux entités (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}) vont exister dans le même volume.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{\text{na}/V}{\text{nb}/V} = K_a \frac{\text{na}}{\text{nb}}$$

Bien alors après, dit l'enseignante: Et bien H_3O^+ n'est autre que 10^{-pH} , donc $10^{-pH} = 10^{-pK_a} \cdot n_a/n_b \Rightarrow n_a/n_b = 10^{(pK-pH)}$

Il reste autre chose, on va prendre une prise d'essai, nous allons prendre au début :

$V_o = V_{Na_2HPO_4} = 20 \text{ cm}^3$. Les deux formes acide et basique vont exister dans la solution :

$n_a + n_b = [Na_2HPO_4] V_o$. Donc j'ai un système d'équations à deux inconnues où je vais déduire n_a et n_b qui vont se trouver dans la solution préparée, d'où notre système :

$$n_a/n_b = 10^{(pK-pH)}$$

$$n_a + n_b = [Na_2HPO_4] V_o$$

Sachant que j'ai en marge : pH tampon =

$$7,7 \text{ pKa} =$$

$$7,2$$

$$V_o = V_{Na_2HPO_4} = 20 \text{ cm}^3$$

$$[Na_2HPO_4] = 0,03 \text{ M}$$

$$n_a/n_b = 10^{(7,2-7,7)} = 10^{-0,5} = 0,316$$

$$n_a + n_b = 0,03 \times 20 \times 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_a/n_b = 10^{(7,2-7,7)} = 10^{-0,5} = 0,316 \\ n_a + n_b = 0,03 \times 20 \times 10^{-3} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \end{array} \right\} n_a = 4,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol. et } n_b = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Nous avons dit au départ qu'on dispose de la forme basique et on va former la forme acide. Vous disposez d'une solution de HCl avec $[HCl] = 0,07 \text{ M}$



↓

Provient de HCl

1 mole 1 mole 1 mole

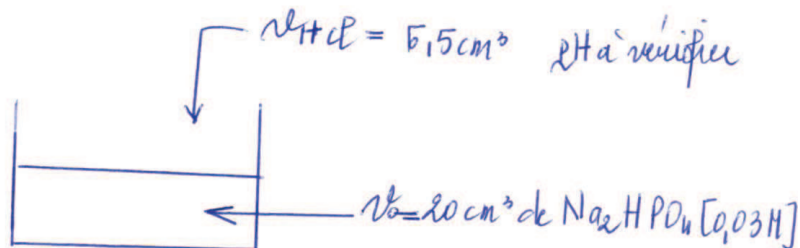
n_{HCl} qu'on va ajouter correspond au n_{acide} : $n_{H^+} = n_{HCl} = n_a = [HCl] V_{HCl}$

Alors $V_{HCl} = \frac{n_a}{[HCl]} = \frac{4,56 \cdot 10^{-4}}{0,07}$

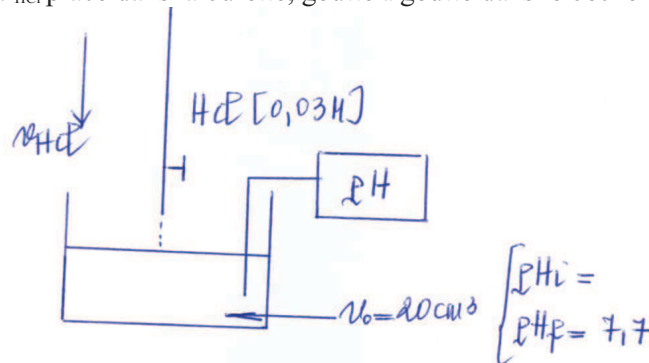
$$[HCl] = 0,07$$

Je trouve la valeur $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$, autrement dit $6,5 \text{ cm}^3$

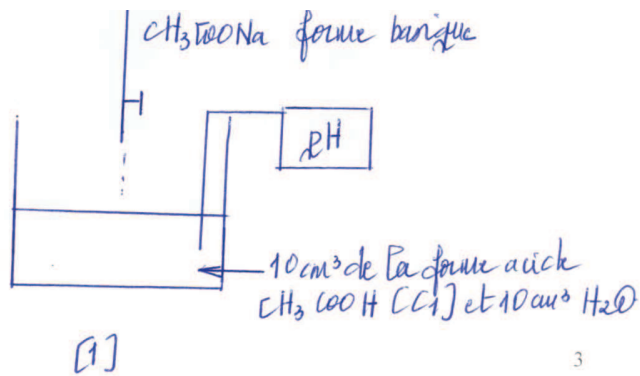
On prend un bécher et on introduit:



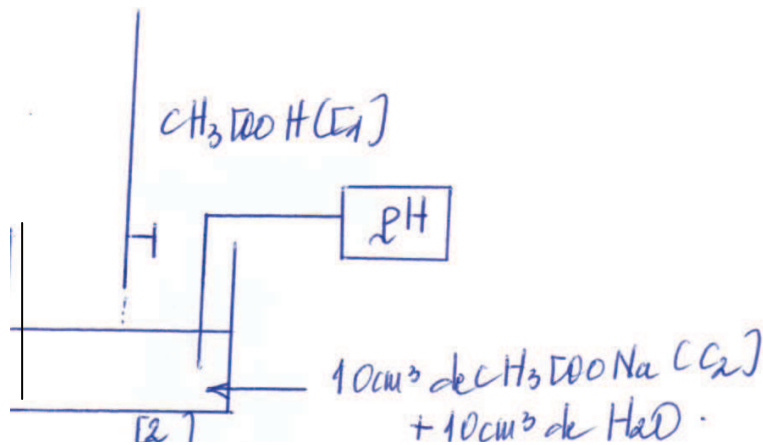
Puis on va vérifier le pH. Est-ce que ce pH = 7,7 ou non? Autrement on aurait pu procéder expérimentalement : V_{HCl} placé dans la burette, goutte à goutte dans le bécher :



Donc ça c'est la première partie, dit l'enseignante. Maintenant, nous allons passer à la deuxième partie, on va s'intéresser aux propriétés des solutions tampons. Dans cette partie, nous allons travailler avec le couple CH_3COOH/CH_3COONa :



On doit obligatoirement étalonner le pH mètre par une solution tampon. C'est l'expérience (1), on relève le pH en fonction du volume de CH_3COONa ajouté. On arrête l'addition à $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 10\text{cm}^3$. Attention, la solution est à conserver (solution A) ; s'il vous plaît, vous prenez un autre béccher, ne mélangez pas les bécchers.

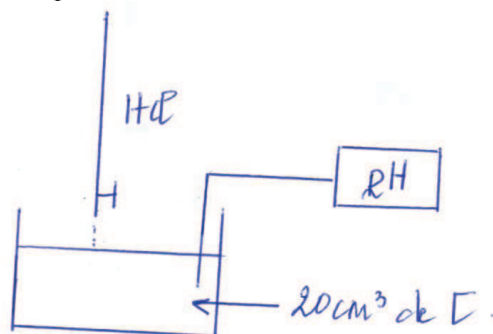


Puis on arrête l'addition à $V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 10\text{cm}^3$ (solution B). Après, qu'est ce qu'on va faire? demande l'enseignante.

Eh bien nous allons introduire la solution A et la solution B dans un grand béccher soit la solution $C = A+B$. Pour cette solution, on va mesurer son pouvoir tampon, on va simplement la doser par HCl.

Alors dans la solution A : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$
 B : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

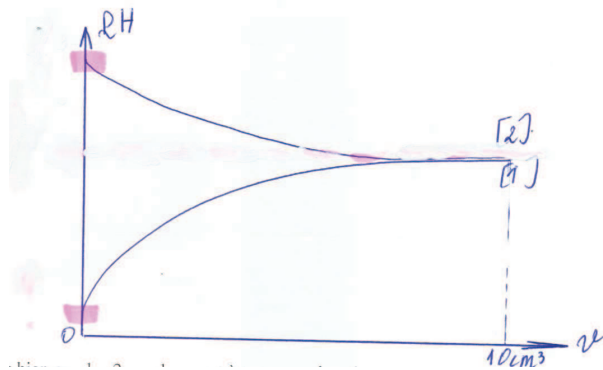
On relève aussi le pH en fonction du volume :
 C est une solution tampon, son pH varie



$$\left. \begin{array}{l} \Delta\text{pH} = 1 \\ V_{\text{HCl}} \end{array} \right\} \rho = \Delta C / \Delta\text{pH} = 1, \Delta C \text{ nombre de moles de HCl pour 1 litre de solution}$$

Calculons le n_{HCl} . Ce nombre de moles existe dans 20cm^3 , donc:
 $20\text{cm}^3 \rightarrow n_{\text{HCl}}$
 $1000\text{cm}^3 \rightarrow \Delta C$

En principe, on vous demande de tracer ces courbes. Donc nous allons obtenir des courbes de la sorte



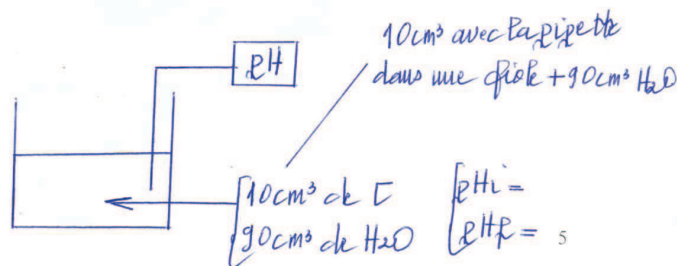
Remarquez bien que les deux courbes sont à tracer sur le même papier millimétré. Après 10 cm^3 il y a eu formation d'une solution tampon, donc c'est pour ça que la manipulation s'est arrêtée à $V=10 \text{ cm}^3$.

Qu'est ce qu'elles ont de particulier les solutions tampons, demande l'enseignante?

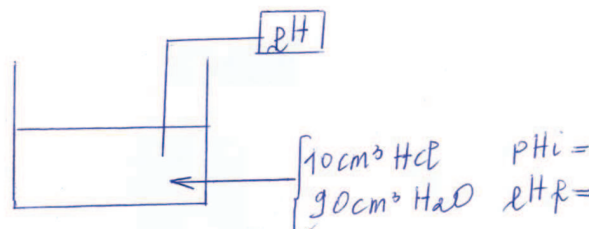
..... Un silence personne ne répond.

Enseignante : leur pH varie peu par ajout d'un acide ou d'une base. Nous allons vérifier l'effet de la dilution aussi.

N'oublions pas que la solution C est à conserver. Alors nous pipetons 10 cm^3 de C et 90 cm^3 d'eau et les mettre dans une fiole. Et on mesure le pH_i et le pH_f .



Ici, il n'y a pas de traçage de courbe, ni dosage. De la même façon, 10 cm^3 de HCl dans une fiole jaugée et 90 cm^3 d'eau. Puis après on mesure le pH_i et le pH_f .



- (1) La dilution n'a pas d'effet
 - (2) La dilution influe sur l'acide ou sur la base
- Et voilà vous allez commencer maintenant.

Attention, pour toute la manipulation, vous disposez d'un pH mètre, vous l'étalonnez, vous nettoyez l'électrode, vous la séchez puis vous la plongez et vous réglez le zéro.

Je passerai voir le réglage plutôt l'étalonnage de vos appareils.

Après avoir circulé entre les paillasse et vérifié l'étalonnage des appareils, l'enseignante dit: vous mettez maintenant 20 cm^3 de Na_2HPO_4 dans un bécher, vous remplissez la burette avec NaOH et vous ajoutez petit à petit NaOH dans le bécher.

Etudiant: Madame, quel est le volume de NaOH ajouté pour arriver à un $\text{pH}=7,7$?

Enseignante: On ajoute petit à petit jusqu'à arriver à $\text{pH}=7,7$.

Après vous passez à la deuxième partie, c'est un dosage. Donc cm^3 par cm^3 et vous arrêtez à 10 cm^3 .

Je vais faire l'appel maintenant.

Et la séance continue

Annexe 9 : Tâches et techniques repérées dans les TP de première année d'université

Manipulation 1

Nature des tâches

I- PREPARATION D'UNE SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE PAR PESEE

- (P1) Préparer, en utilisant une fiole jaugée, une solution à partir de la pesée précise d'une masse d'un composé solide (contenant de l'eau de cristallisation).

θP1- Effectuer une pesée précise en utilisant une balance de précision

θP2- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (fiole jaugée) pour préparer une solution sans perte du solide à dissoudre

Une telle tâche se décompose en une série d'activités manipulatoires :

- la fiole jaugée doit être préalablement rincée à l'eau
- dissoudre le solide contenu dans le bécher dans une petite quantité d'eau,
- utiliser un entonnoir pour verser la solution obtenue dans la fiole jaugée,
- rincer le bécher et récupérer les eaux de rinçage,
- ajouter de l'eau dans la fiole mais sans atteindre le trait de jauge,
- homogénéiser la solution,
- compléter le volume jusqu'au trait de jauge en utilisant une pipette.

- (C1) Calculer à priori le titre (en mol.L⁻¹ et g.L⁻¹) d'une solution préparée à partir de la pesée d'un composé solide contenant de l'eau de cristallisation.

θ1TP- La formule de composition du composé solide est donnée H₂C₂O₄.2H₂O. La masse d'une mole de ce composé (M_{solide}) est donc égale à M_{H₂C₂O₄} + 2 M_{H₂O}

θ25- La quantité de matière de composé solide = m_{pesée}/M_{solide} = n_{H₂C₂O₄}

θ26- La concentration calculée de la solution C_a = n_a/V_(en litre)

θ2TP- Le titre pondéral est égal à C_a x M_{H₂C₂O₄}

II- ETALONNAGE DE LA SOLUTION D'ACIDE OXALIQUE

- (P2) Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher)

- Le bécher doit être propre et sec,
- La pipette doit être lavée à l'eau puis rincée avec la solution titrante avant son utilisation,
- Même chose pour la burette (rincée avec la solution titrée),
- Des procédures rigoureuses doivent être mise en œuvre pour la lecture des volumes. et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

Ce sont des compétences supposées acquises en terminale. Chaque catégorie de verrerie, sa précision et les précautions à prendre pour son utilisation, est présentée en début de manuel de TP. L'introduction du barreau aimanté est rappelée par l'enseignant lors de la présentation de la manipulation.

- (P3) Effectuer le dosage volumétrique d'un diacide en utilisant un indicateur coloré ;

θP4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser

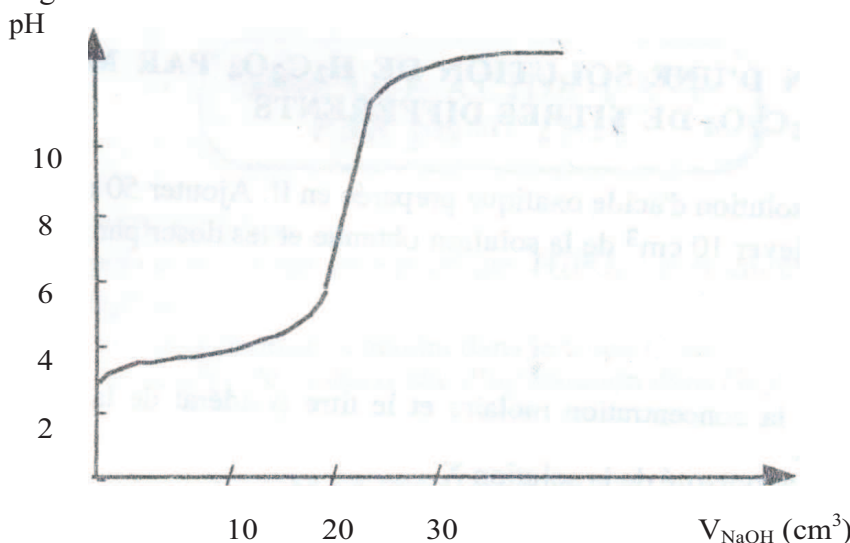
θP5- Agiter la solution pendant le dosage

θP6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)

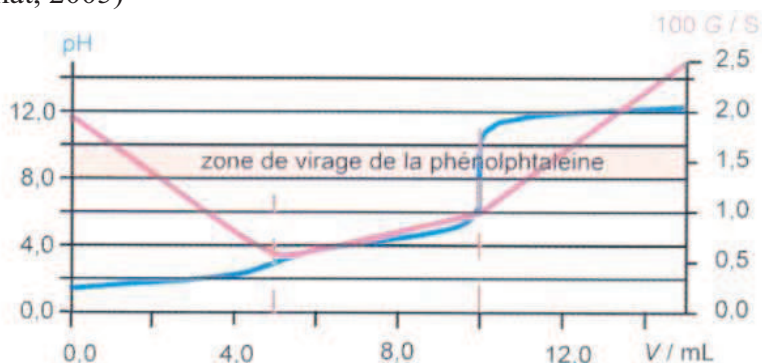
- (C2) Utiliser le tracé d'une courbe de suivi pH-métrique d'un dosage pour choisir un indicateur coloré approprié à la réalisation d'un dosage volumétrique.

011-Utiliser le critère de choix d'un indicateur : la zone de virage doit encadrer le pH à l'équivalence

Remarque : l'allure de la courbe de dosage fournie aux élèves est celle correspondant au dosage d'un monoacide faible :



Les élèves sont sensés en déduire que la zone de virage de l'indicateur doit encadrer $\text{pH} = 8$, ce qui correspond par exemple à la phénolphtaléine. C'est bien un indicateur convenable pour réaliser le dosage. Cependant, l'acide oxalique est un diacide dont les pK_a des deux couples mis en jeu sont 1,23 (la première acidité est donc loin d'être faible) et 4,19. L'allure de sa courbe de dosage sera donc totalement différente de celle proposée comme le montre la simulation suivante d'un dosage tirée d'un ouvrage (Cachau-Herreillat, 2005)



simulation du dosage de 10 mL de solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide oxalique par une solution à $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH.

Bien que l'écart entre les pK_a ($\Delta\text{pK}_a < 4$) ne permette pas un dosage précis des deux acidités, il apparaît nettement que l'on a affaire à un diacide et donc que, lors du dosage, le changement de coloration de la phénolphtaléine correspond au dosage des deux acidités, ce que les étudiants ne peuvent percevoir à partir de la courbe fournie.

-(C3) Déduire de la valeur du volume de solution titrante versé à l'équivalence la valeur de la concentration de la solution titrée. (déjà abordée en terminale)

03TP- L'équivalence dont-il est question ici correspond à la deuxième équivalence (rien n'est dit à ce sujet dans le manuel, peut-être est-ce précisé en séance ?)

04TP- La réaction bilan correspondant au dosage des deux acidités s'écrit donc :
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

05TP- A la deuxième équivalence on peut écrire $2.n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{OH}^- \text{ajouté}}$ soit $2 C_a.V_a = C_b.V_{bE}$ et donc $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = C_b.V_{bE}/2.V_a$

02TP- Le titre pondéral est égal à $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}.M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

- (C4) Interpréter la différence éventuellement observée entre la composition d'une solution calculée a priori et celle déterminée expérimentalement

06TP- Dans la mesure où la présence de l'eau a été prise en compte lors du calcul a priori et que la relation utilisée pour le calcul de la concentration résulte bien de la prise en considération du dosage des deux acidités, la seule interprétation possible d'une différence observée découle de considérations sur la qualité de la réalisation du dosage et les incertitudes.

III PREPARATION D'UNE SOLUTION DE $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ PAR MELANGE DE DEUX SOLUTIONS DE $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ DE TITRES DIFFERENTS

- (P4) Utiliser la verrerie de laboratoire (pipettes, bécher) pour préparer une solution par mélange de volumes prélevés à la pipette de deux solutions de concentrations différentes

0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher)

- (P2) Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique) (déjà abordée en terminale)

0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

- (P3) Effectuer le dosage volumétrique d'un diacide en utilisant un indicateur coloré ;

0P4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser

0P5- Agiter la solution pendant le dosage

0P6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)

- (C5) Déduire du dosage d'un mélange de deux solutions de concentrations différentes dont on connaît le titre de l'une (C_1) et le volume de chacune des solutions, la concentration de l'autre solution (C_2).

05TP- Dosage du mélange : $2.n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{OH}^- \text{ajouté}}$.

026- $C_1.V_1 + C_2.V_2 = C_b.V_{bE}/2$

$C_2 = (C_b.V_{bE}/2 - C_1.V_1)/V_2$

Manipulation 2

I- PREPARATION D'UNE SOLUTION DE TITRE EXACT

- (M1) Préparer un volume donné d'une solution mère de titre C_o d'une solution d'acide sulfurique à partir d'une solution commerciale

0P7- Manipuler une solution d'acide commerciale en respectant les consignes de sécurité

« Ne jamais verser l'eau dans l'acide mais verser l'acide dans l'eau »

L'acide commercial étant très corrosif, le manipuler avec précautions : lunettes, gants

P5- Utiliser la verrerie de laboratoire pour préparer une solution par dilution

0P8- Utilisation de la verrerie adéquate pour préparer une solution par dilution (ici : burette ou éprouvette, fiole jaugée)

P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

P3- Réaliser un dosage volumétrique en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi

0P4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser

- 0P5- Agiter la solution pendant le dosage
 0P6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)
- C6- Calculer le volume de solution commerciale à prélever à partir des informations figurant sur l'étiquette du flacon de la solution commerciale : % en masse (95-97), densité (1,84) et masse molaire (98,07 g.mol.⁻¹).
- 026- La quantité de matière de H₂SO₄ dans la solution à préparer est $n = C_o \cdot V$.
 025- Elle est égale à la quantité de matière d'acide dans le volume v_{sol} de solution commerciale à prélever $n_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} / M_{H_2SO_4} \Rightarrow m_{H_2SO_4} = C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}$.
 07TP- $d = \rho_{solution} / \rho_{eau} = m_{solution} / v_{sol} \cdot \rho_{eau}$
 08TP- La masse de H₂SO₄ représente X% de la masse de la solution
 $m_{H_2SO_4} = X \cdot m_{solution} / 100 = X \cdot v_{sol} \cdot \rho_{eau} \cdot d / 100 = C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}$
 $\Rightarrow v_{sol} = 100 (C_o \cdot V \cdot M_{H_2SO_4}) / (X \cdot \rho_{eau} \cdot d)$
Variante : concentration de la solution commerciale : $C_i = n_{H_2SO_4} / V$. Pour 1 litre de solution commerciale, $n_{H_2SO_4} = m_{H_2SO_4} / M_{H_2SO_4} = 0,1 \cdot X \cdot d \cdot \rho_{eau} / M_{H_2SO_4} = C_i$.
 027- La quantité de matière d'acide prélevée est égale à la quantité de matière d'acide dans la solution à préparer : $C_i \cdot v_{sol} = C_o \cdot V \Rightarrow v_{sol} = C_o \cdot V / C_i$
- Remarque* : les indications figurant sur l'étiquette étant approximative, l'acide étant très concentré, le volume v de solution peut être prélevé en utilisant une burette ou même une éprouvette.
- C3- Déterminer le titre exact C_o de la solution préparée en réalisant un dosage volumétrique à l'aide d'un indicateur coloré convenablement choisi (ici le rouge de phénol)
- 09TP- Les deux acidités de l'acide sulfurique ne peuvent être dosées séparément (pK_{a1} (solution aqueuse) = 0, pK_{a2} = 2)
 04TP- La réaction bilan correspondant au dosage des deux acidités s'écrit : $H_2SO_4 + 2 OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2 H_2O$
 05TP- A l'équivalence on peut écrire $2 \cdot n_{H_2SO_4} = n_{OH^- \text{ ajouté}}$ soit $2 C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_{bE}$ et donc $C_{H_2SO_4} = C_b \cdot V_{bE} / 2 \cdot V_a$
- (M2) Préparer un volume donné V_1 d'une solution d'acide sulfurique de titre exact C_1 à partir d'une solution mère dont on a déterminé le titre C_o
- P5- Utiliser la verrerie de laboratoire pour préparer une solution par dilution
- 0P8- Utilisation de la verrerie pour préparer une solution par dilution (pipette, burette, fiole jaugée)
- P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)
- 0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.
- P3- Réaliser un dosage volumétrique en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi
- 0P4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser
 0P5- Agiter la solution pendant le dosage
 0P6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)
- C7- Calculer le volume de solution mère, dont on a déterminé le titre, à prélever pour préparer un volume donné de solution de titre C_1
- 027- Les quantités de matière de la solution mère et de la solution fille sont égales : $C_1 \cdot V_1 = C_o \cdot V_o \Rightarrow V_o = C_1 \cdot V_1 / C_o$. V_o doit être prélevé de la façon la plus précise possible.
 0P3- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique);
- C3- Déterminer le titre exact C_1 de la solution préparée en réalisant un dosage volumétrique à l'aide d'un indicateur coloré convenablement choisi (ici le rouge de phénol)

09TP- Les deux acidités de l'acide sulfurique ne peuvent être dosées séparément ($pK_{a1} = 0$, $pK_{a2} = 1,9$)

04TP- La réaction bilan correspondant au dosage des deux acidités s'écrit : $H_2SO_4 + 2 OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2 H_2O$

05TP- A l'équivalence on peut écrire $2.n_{H_2SO_4} = n_{OH^- \text{ ajouté}}$ soit $2 C_a.V_a = C_b.V_{bE}$ et donc $C_{H_2SO_4} = C_b.V_{bE}/2.V_a$

III DILUTION D'UNE SOLUTION DE VINAIGRE COMMERCIAL

- (P5) Réaliser une dilution précise d'une solution commerciale (de vinaigre)

0P8- Utilisation de la verrerie pour préparer une solution par dilution (pipette, fiole jaugée)

- (P3) Réaliser un dosage volumétrique en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi

011- Choisir l'indicateur coloré (ici la phénolphthaléine) en tenant compte de la nature de l'acide dosé (valeur du pH à l'équivalence)

0P3- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

0P4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser

0P5- Agiter la solution pendant le dosage

0P6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)

-(C3) Déduire de la valeur du volume de solution titrante versé à l'équivalence la valeur de la concentration de la solution de vinaigre diluée

035- La réaction du dosage est $CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$

029- A l'équivalence $n_a = n_b$ soit $C_a.V_a = C_b.V_b \Rightarrow C_a = C_b.V_b/V_a$

- (C7) Déterminer le titre (en $mol.L^{-1}$ et $g.L^{-1}$) de la solution commerciale après avoir déterminé le titre de la solution diluée

027- Soit C_o la concentration de la solution commerciale, V_o le volume de solution commerciale prélevé et V_{sol} le volume préparé de la solution diluée. $C_o.V_o = C_a.V_{sol}$.

$C_o = C_a.V_{sol}/V_o$

02TP- Le titre pondéral est égal à $C_o.M_{CH_3COOH}$

Manipulation 3

Nature des tâches

1- Dosage de la solution d'acide phosphorique

- (P2) Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

- (P6) Utiliser un pH-mètre et ses électrodes

0P9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).

La constitution des électrodes est présentée dans le texte de la manipulation. Les précautions à prendre pour leur stockage et leur utilisation sont rappelées par l'enseignant durant la séance de TP. L'utilisation d'un pH-mètre a déjà été vue en TP de terminale.

- (P7) Etalonner un pH-mètre

0P10- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une solution tampon de pH connu et de régler le pH-mètre de façon que la valeur du pH lu corresponde à cette valeur.

La procédure d'étalonnage, spécifique à chaque pH-mètre, est exposée en séance par l'enseignant de TP.

Notons que la justification explicite de cette nécessité d'étalonnage n'apparaît que dans le cours de l'enseignant 1 : « le pH-mètre est un millivoltmètre qui mesure une d.d.p. entre deux électrodes. La différence de potentiel mesurée, $E = f(\text{pH})$, moyennant un étalonnage avec une solution dont le pH est connu (en fait, pour un étalonnage précis, deux solutions tampons sont nécessaires : réglage du zéro du millivoltmètre et réglage de la pente de la droite $E = f(\text{pH})$), permet de déterminer le pH d'une solution avec précision. »

- (P8) Effectuer une suite de relevé de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe (déjà réalisée en terminale)

0P11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH (diminuer le volume dès que l'on observe une augmentation importante du pH).

Cette façon de procéder est précisée dans le texte de la manipulation

- (P9) Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes) (déjà réalisée en terminale).

0P12- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en précisant la nature du dosage réalisé ainsi que les échelles choisies pour sa représentation et l'intitulé des grandeurs figurant en abscisse et en ordonnée.

C'est une technique implicite de représentation de n'importe quel graphe en physique et chimie. Elle est rappelée à certains étudiants lors de la séance de TP.

-(P10) Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées de points équivalents (déjà réalisée en terminale)

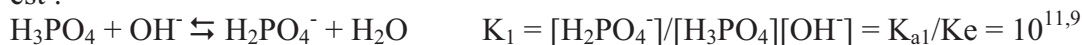
0P13- Tracer des tangentes parallèles à a courbe de part et d'autre du point d'inflexion correspondant à un saut de pH, tracer la perpendiculaire commune à ces tangentes puis la médiatrice du segment de droite ainsi délimité.

Si la méthode des tangentes est connue depuis la terminale, sa justification (la recherche du point pour lequel dpH/dV est maximum) n'est pas explicitée. Il convient de préciser qu'en toute rigueur cette technique ne peut être utilisée que si la courbe (ou la portion de courbe) est symétrique de part et d'autre du point d'inflexion.

- (C8) Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution

010TP- La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

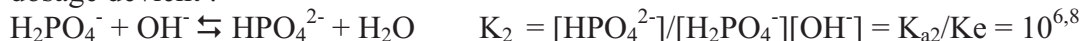
035, 015 et 017- L'équation de la réaction du dosage jusqu'au premier point équivalent est :



La réaction est quantitative. A l'équivalence tous les ions OH^- versés ont réagit avec l'acide H_3PO_4 en solution



035, 015 et 017- Entre le 1^{er} et le 2^{ème} point équivalent, l'équation de la réaction du dosage devient :



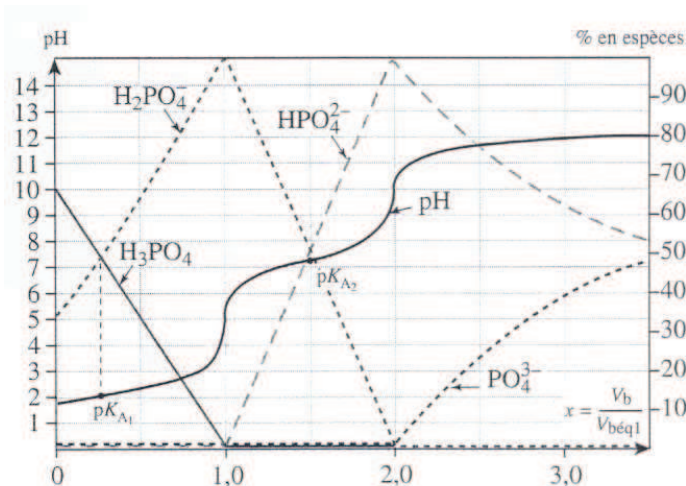
La réaction est encore quantitative



Pour déterminer C_a , il suffit donc de faire les calculs à la première équivalence.

- (C9)- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la valeur des différents pK_a de l'acide.

Pour résoudre cette tâche correctement, il convient de mettre en place une succession de techniques découlant des valeurs du pH en différents point de la courbe.



Simulation du dosage d'une solution d'acide phosphorique de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

La figure ci-dessus associe à la courbe de dosage la variation du pourcentage des entités chimiques en présence au cours du dosage. On constate que pour $V_b = 0$, plus de 30% de l'acide phosphorique a réagi avec l'eau pour former H_2PO_4^- . L'approximation acide faible n'est donc pas valable, ni en ce point, ni pour la première partie de la courbe. La relation $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ montre que pH sera égal à pK_{a1} lorsque les concentrations des formes acide et base seront égales, soit au point d'intersection des courbes représentant la variation du % des entités chimiques correspondantes. On en conclut que ce n'est pas à la première $\frac{1}{2}$ équivalence.

La succession des étapes d'un raisonnement correct ne peut être que la suivante :

030- $\text{pH} = \text{pK}_{a2}$ à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence (les entités présentes en quantités égales sont bien H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}).

012TP- Identifier en utilisant l'équation de réaction l'entité chimique prépondérante à l'équivalence et son caractère acide-base

013TP- (pour une entité chimique amphotère, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$) Comme $\text{pH}_{E1} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$, relation donnée (elle a été établie en TD pour un mélange d'acide faible et de base faible) mais qui peut être retrouvé dans le cas d'une entité ampholyte comme H_2PO_4^- , on en déduit la valeur de pK_{a1} .

012TP- A la deuxième équivalence, c'est l'entité HPO_4^{2-} , également un ampholyte, qui est prépondérante :

013TP- donc $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})$. On en déduit la valeur de pK_{a3} .

Aucune étude de cette courbe n'ayant été présentée aux étudiants, ni en cours, ni en TD, il revient à l'enseignant de TP d'expliciter la démarche à suivre.

- (M3) Exploiter le tracé d'une courbe de dosage d'un produit d'usage courant contenant un polyacide dont on connaît la nature en vue de déterminer la teneur en acide (C_a et teneur pondérale) de ce produit.

Il s'agit ici de déterminer la teneur en acide phosphorique d'une boisson au Cola préalablement décarboniquée. Les techniques à mettre en œuvre sont identiques à celles présentée pour résoudre la tâche C8

P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

0P3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

P6- Utiliser un pH-mètre et ses électrodes

0P9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).

P8- Effectuer une suite de relevé de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe (déjà réalisée en terminale)

θP11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH (diminuer le volume dès que l'on observe une augmentation importante du pH).

P9- Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes) (déjà réalisée en terminale).

θP12- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en précisant la nature du dosage réalisé ainsi que les échelles choisies pour sa représentation et l'intitulé des grandeurs figurant en abscisse et en ordonnée.

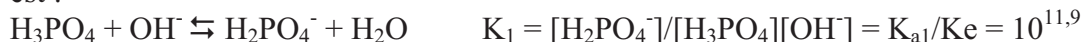
P10- Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées de points équivalents (déjà réalisée en terminale)

θP13- Tracer des tangentes parallèles à a courbe de part et d'autre du point d'inflexion correspondant à un saut de pH, tracer la perpendiculaire commune à ces tangentes puis la médiatrice du segment de droite ainsi délimité.

C8- Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution

θ10TP- La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

θ35,θ15 et θ17- L'équation de la réaction du dosage jusqu'au premier point équivalent est :

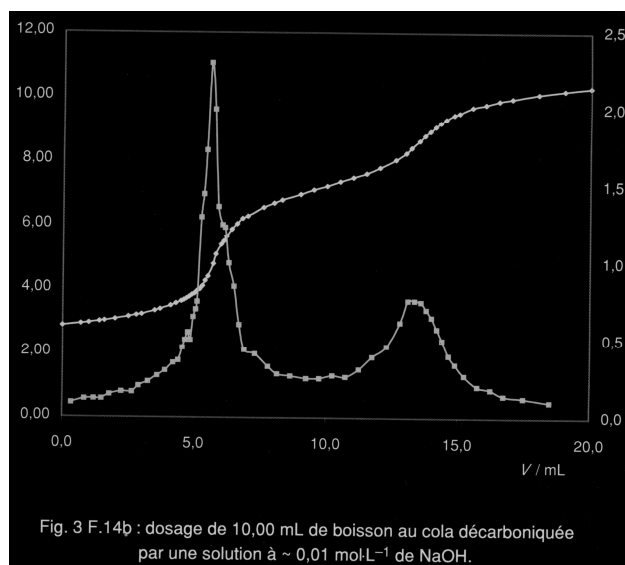


La réaction est quantitative. A l'équivalence tous les ions OH^- versés ont réagit avec l'acide H_3PO_4 en solution

$$\theta29 \Rightarrow n_b (\text{versé}) = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{initial}), \text{ soit } C_b \cdot V_{\text{bE1}} = C_a \cdot V_a \text{ et } C_a = C_b \cdot V_{\text{bE1}}/V_a$$

θ2TP- Le titre pondéral est égal à $C_o \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

Cependant, dans ce cas, seule la prise en compte du volume de base versé à la première équivalence conduit à un résultat correct (à condition que la procédure d'élimination du dioxyde de carbone contenu dans la boisson soit convenable : chauffer à reflux afin d'afin d'éviter l'évaporation de la solution ou tirer sous vide avec une trompe à eau).



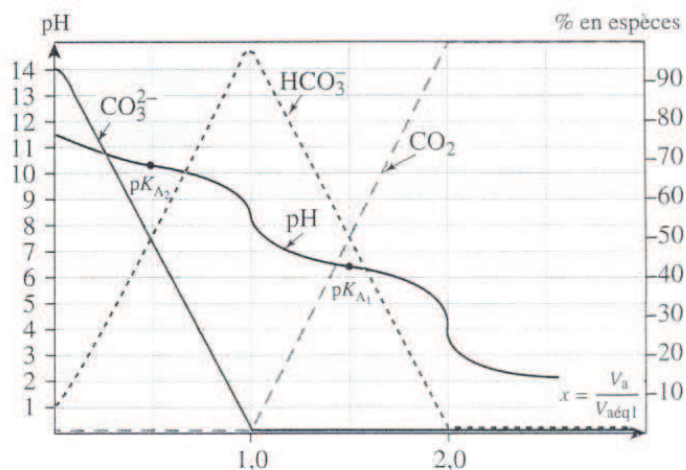
En effet, l'examen de la courbe de dosage pH-métrique montre que V_{E2} est supérieur à $2 \cdot V_{\text{E1}}$. Ce qui s'explique généralement par la présence de CO_2 résiduel en solution et/ou par la présence d'autres espèces acides faibles (organiques ou minéraux) dans la boisson au cola (comme l'acide citrique par exemple).

Manipulation 4

DOSAGE DE $\text{Na}_2\text{CO}_3, n\text{H}_2\text{O}$

Nature des tâches

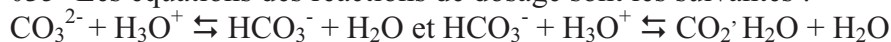
- (P1) Préparer une solution par dissolution d'une masse déterminée avec précision d'un composé solide cristallisant avec n moles d'eau par mole de composé.
 - θP1- Effectuer une pesée précise en utilisant une balance de précision
 - θP2- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (fiolle jaugée) pour préparer une solution sans perte du solide à dissoudre
- (P2) Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)
 - θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher)
- (P6) Mesurer un pH en utilisant un pH-mètre et ses électrodes
 - θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale)
- (P7) Etalonner un pH-mètre
 - θP10- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une solution tampon de pH connu et de régler le pH-mètre de façon que la valeur du pH lu corresponde à cette valeur.
- (P8) Effectuer une suite de relevé de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe
 - θP11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH (diminuer le volume dès que l'on observe une augmentation importante du pH).
- (P3) Effectuer un dosage acide/base en utilisant un indicateur coloré approprié.
 - θP4- Introduire seulement quelques gouttes d'indicateur coloré dans la solution à doser
 - θP5- Agiter la solution pendant le dosage
 - θP6- Arrêter de verser la solution titrante dès que l'on a atteint la teinte sensible (au besoin, utiliser un échantillon témoin)
- (P9) Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes)
 - θP12- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en précisant la nature du dosage réalisé ainsi que les échelles choisies pour sa représentation et l'intitulé des grandeurs figurant en abscisse et en ordonnée.
- (P10) Utiliser la méthode des tangentes pour déterminer les coordonnées de points équivalents
 - θP13- Tracer des tangentes parallèles à la courbe de part et d'autre du point d'inflexion correspondant à un saut de pH, tracer la perpendiculaire commune à ces tangentes puis la médiatrice du segment de droite ainsi délimité.
- (C11) Interpréter l'allure de la courbe de dosage d'une polybase par un monoacide fort.
L'allure de la courbe de dosage est donnée ci-dessous.



Simulation du dosage d'une solution de Na_2CO_3 de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

09TP- Elle présente deux sauts de pH observables ($\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 3,9$), les deux bases CO_3^{2-} et HCO_3^- peuvent-être dosées séparément.

035- Les équations des réactions de dosage sont les suivantes :



030- Les courbes de variation des % en espèces montrent qu'il est possible de déduire de la valeur des pH aux premier et second points de $\frac{1}{2}$ équivalence les valeurs de pK_{a2} et pK_{a1} (10,3 et 6,4).

012TP et 013TP- A la première équivalence, l'entité chimique prépondérante est HCO_3^- : $\text{pH}_{E1} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

012TP et 023- A la deuxième équivalence, l'entité chimique prépondérante est l'entité acide $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$: $\text{pH}_{E2} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \log C')$

- (C12) Exploiter le tracé d'une courbe de dosage pH-métrique d'une solution contenant une polybase pour déterminer la quantité de matière de base en solution et la valeur du nombre de moles d'eau par mole de composé.

029- Au premier point équivalent, la quantité de matière en acide versé ($C_a \cdot V_{a,E1}$) est égale à la quantité de matière en CO_3^{2-} en solution : $C_a \cdot V_{a,E1} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$.

05TP- Si l'on se place à la deuxième équivalence, $n_a = C_a \cdot V_{a,E2} = 2 \cdot n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$.

01TP- La masse d'eau contenue dans l'échantillon pesé est donnée par : $m_{\text{H}_2\text{O}} = m(\text{Na}_2\text{CO}_3, n\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

025- $\Rightarrow n = m_{\text{H}_2\text{O}}/18 = (m_{\text{pesée}} - C_a \cdot V_{a,E1} \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3})/18$

- (C2) Déduire de l'allure d'une courbe de dosage pH-métrique le choix d'un indicateur approprié pour effectuer un dosage volumétrique.

011-Utiliser le critère de choix d'un indicateur : la zone de virage doit encadrer le pH à l'équivalence

Remarque : HCO_3^- étant un ampholyte, le pH au premier point équivalent est égal à $\frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) = 8,35$. Au deuxième point équivalent, la valeur du pH déterminé expérimentalement est voisine de 4. Le saut de pH en ce deuxième point est plus « vertical » que pour le premier.

Il est donc possible d'utiliser la phénolphthaléine (1^{ère} équivalence) ou l'hélianthine (2^{ème} équivalence) pour effectuer le dosage.

Cependant le saut de pH au deuxième point équivalent étant plus vertical, l'erreur commise dans la détermination du volume équivalent sera plus faible.

Manipulation 8

Nature des tâches

1- PRÉPARATION DES SOLUTIONS TAMPONS

- (C12) Choisir le couple acide/base le plus approprié pour préparer une solution tampon de pH donné.

θ14TP- Choisir le couple dont le pK_a est le plus proche de la valeur du pH désiré (dans le cas présent : $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$)

- (M4) Préparer une solution tampon de pH donné par ajout d'un volume V_2 (à calculer) d'une solution d'hydroxyde de sodium (d'acide chlorhydrique) de concentration C_2 connue à un volume V_1 connu d'une solution d'acide faible de concentration C_1 (de base faible).

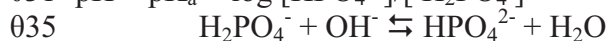
P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher)

C13- Calculer les volumes respectifs des solutions d'acide et de base faible conjugués à mélanger pour obtenir une solution tampon de pH donné

θ16sup- Une solution tampon contient un acide et sa base conjuguée en quantités voisines

$$\theta 31- pH = pK_a + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$



$$\theta 2sup \quad C_1V_1 \quad C_2V_2$$

$$\theta 26 \quad (C_1V_1 - C_2V_2) \quad 0 \quad C_2V_2$$

$$pH = pK_a + \log \frac{C_2V_2}{(C_1V_1 - C_2V_2)}$$

$$\frac{C_2V_2}{(C_1V_1 - C_2V_2)} = 10^{(pH-pK_a)} \Rightarrow V_2 = [10^{(pH-pK_a)} \cdot (C_1V_1 - C_2V_2)]/C_2$$

- (P6 et P7) Effectuer une mesure de pH après avoir étalonné le pH-mètre.

θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).

θP10- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une solution tampon de pH connu et de régler le pH-mètre de façon que la valeur du pH lu corresponde à cette valeur.

2- PROPRIÉTÉS D'UNE SOLUTION TAMPON

- (M5) Etudier la variation de pH d'une solution d'acide faible de concentration C_1 en fonction du volume ajouté d'une solution de sa base faible conjugué de concentration C_2 (et réciproquement)

P2- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un dosage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)

θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.

P6- Utiliser un pH-mètre et ses électrodes

θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).

P8- Effectuer une suite de relevé de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe

θP11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH (diminuer le volume dès que l'on observe une augmentation importante du pH).

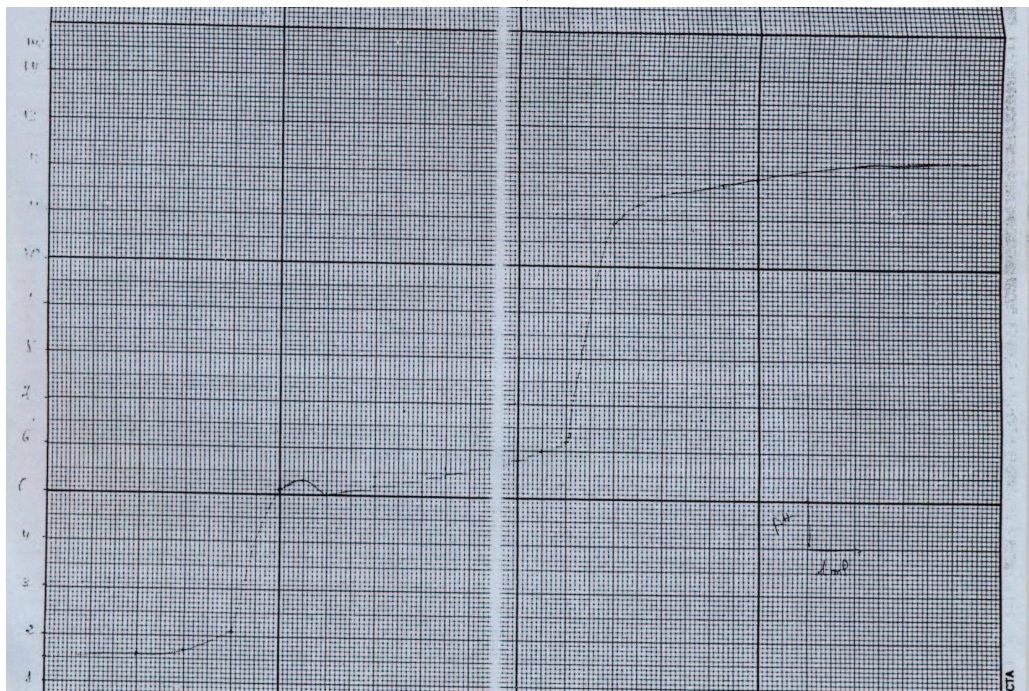
P9- Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes)

- θP12- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en précisant la nature du dosage réalisé ainsi que les échelles choisies pour sa représentation et l'intitulé des grandeurs figurant en abscisse et en ordonnée.
- C14- Comparer l'évolution observée expérimentalement du pH de deux solutions d'acide faible et de sa base faible conjuguée lorsqu'on y ajoute une solution de l'espèce conjuguée correspondante.
- θ15TP- Lors de l'ajout d'une solution de base faible (d'acide faible) conjuguée à une solution d'acide faible (de base faible) le pH tend vers une limite de valeur pK_a
- (C15) Etudier expérimentalement l'influence de l'ajout d'une solution d'acide sur la variation de pH d'une solution tampon
P2, P6, P8, P9
- θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le dosage.
- θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).
- θP11- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH (diminuer le volume dès que l'on observe une augmentation importante du pH).
- θP12- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en précisant la nature du dosage réalisé ainsi que les échelles choisies pour sa représentation et l'intitulé des grandeurs figurant en abscisse et en ordonnée.
- θ17sup- L'ajout d'une quantité modérée d'acide (de base) fort à une solution tampon se traduit par une faible variation du pH
- (C16) Exploiter la courbe de variation du pH en fonction du volume d'acide fort ajouté à une solution tampon pour déterminer le pouvoir tampon de cette solution.
- θ16TP- Le pouvoir tampon est défini comme étant la quantité de matière d'ions H_3O^+ nécessaire pour faire varier le pH d'un litre de solution tampon de 1 unité.
- $$\beta = \Delta C / \Delta \text{pH}$$
- On détermine le volume V_{HCl} de la solution de HCl de concentration C_{HCl} versé entraînant un ΔpH d'une unité pour un volume V_{T} (en L) de solution tampon
- $$\theta 26- \Delta C = (n_{\text{HCl}}/V_{\text{T}})$$
- (C17) Etudier expérimentalement l'influence de la dilution sur la variation de pH d'une solution : solution tampon et solution d'acide fort de concentration connue
P2 et P6
- θP3- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher)
- θP9- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH (déjà utilisée en terminale).
- θ3sup- Diluer une solution de concentration C n fois veut dire que la nouvelle solution a une concentration C/n
- θ17TP- Le pH d'une solution tampon varie peu lorsqu'on la dilue
- θ21- Pour un acide fort, $\text{pH} = -\log C$
- θ18TP- Le pH d'une solution d'acide fort varie d'une unité pH lorsqu'on la dilue 10 fois

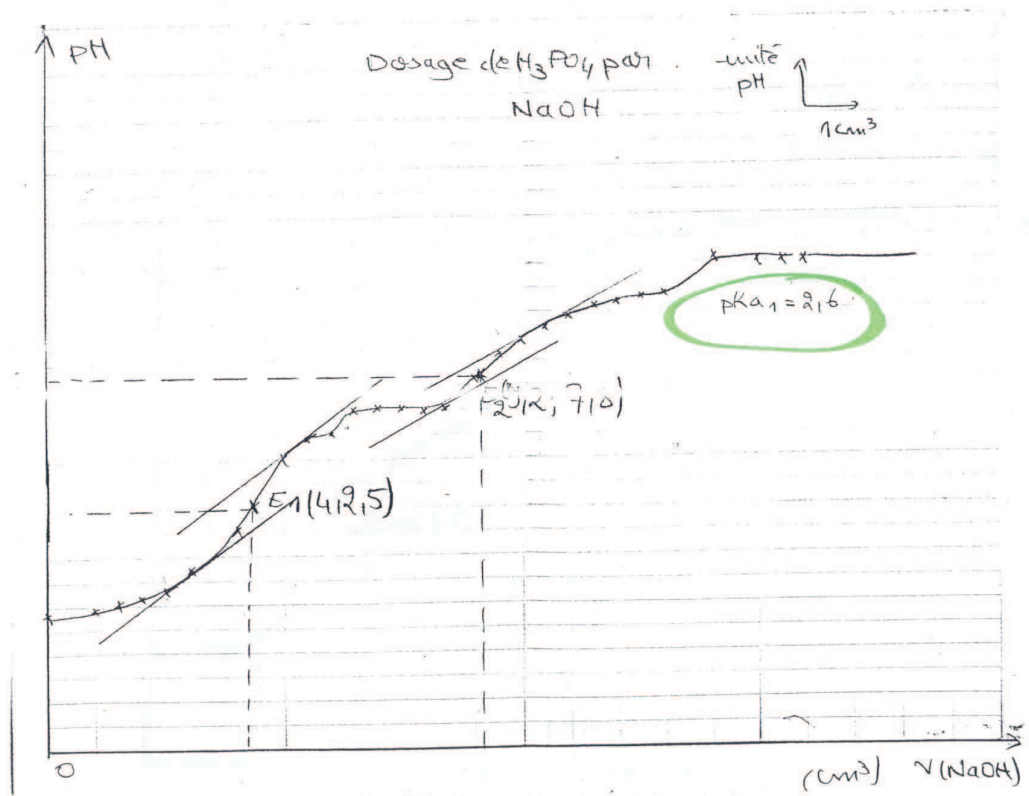
Annexe 10 : Courbes de suivi pH-métrique du dosage de l'acide phosphorique

I- Dans une solution d'acide

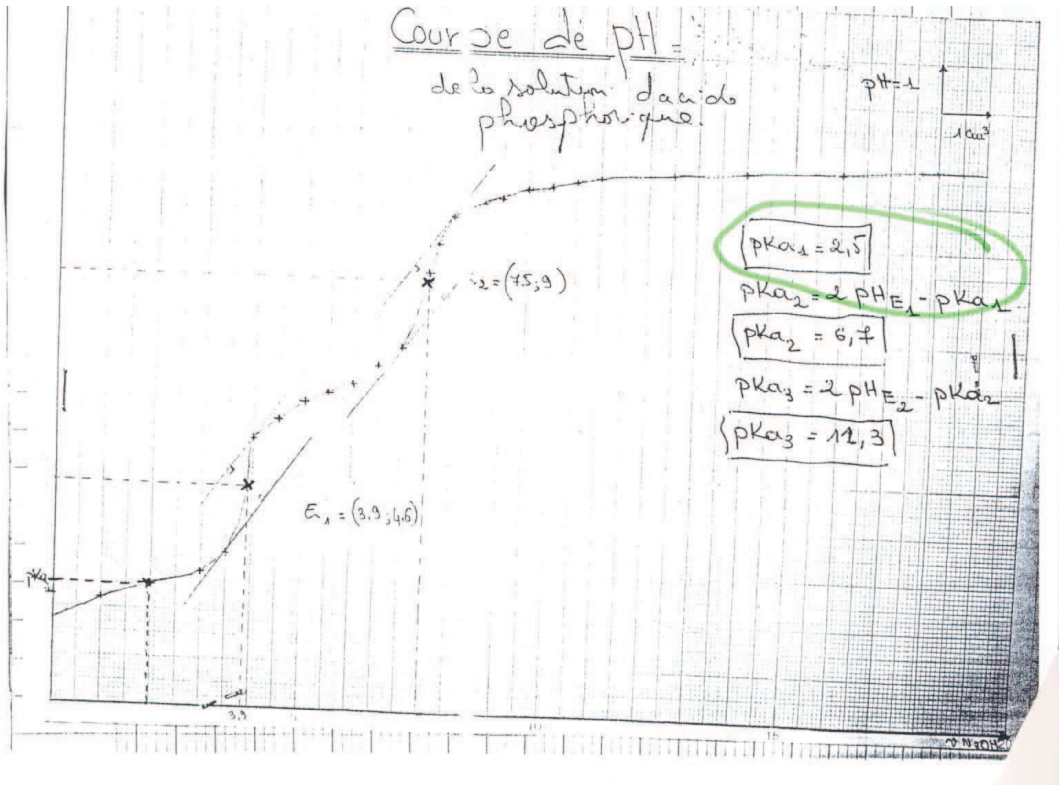
Et1



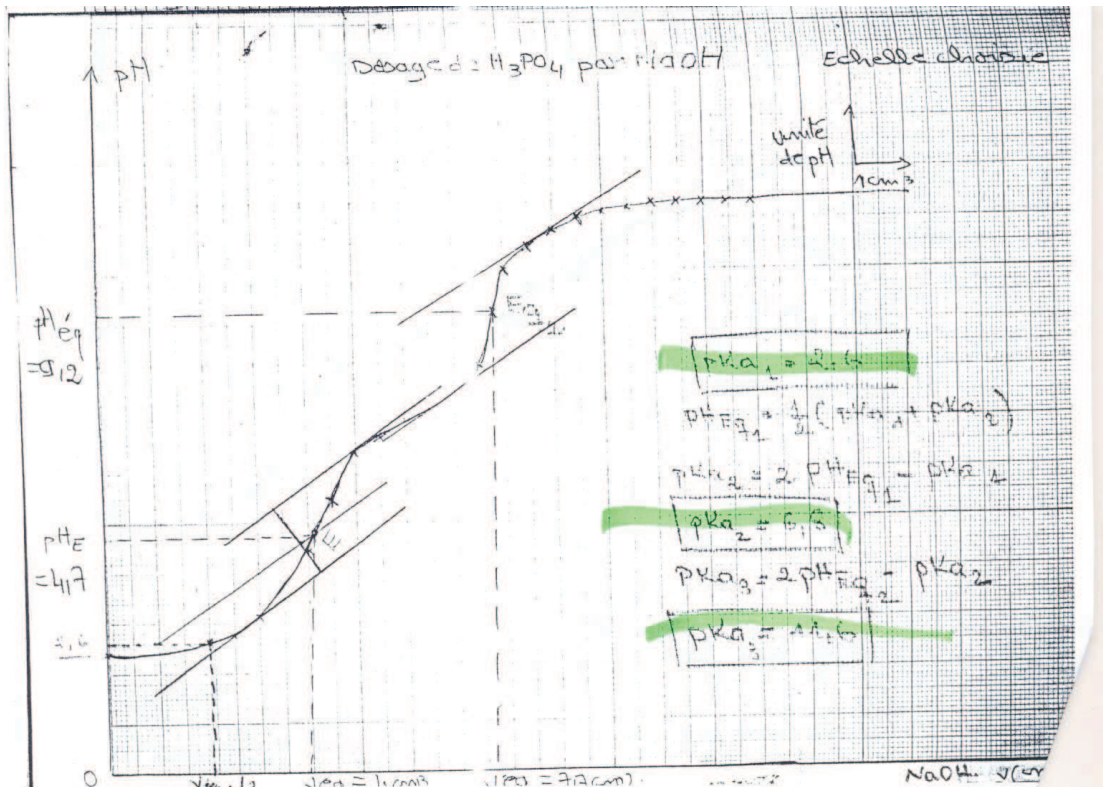
Et2



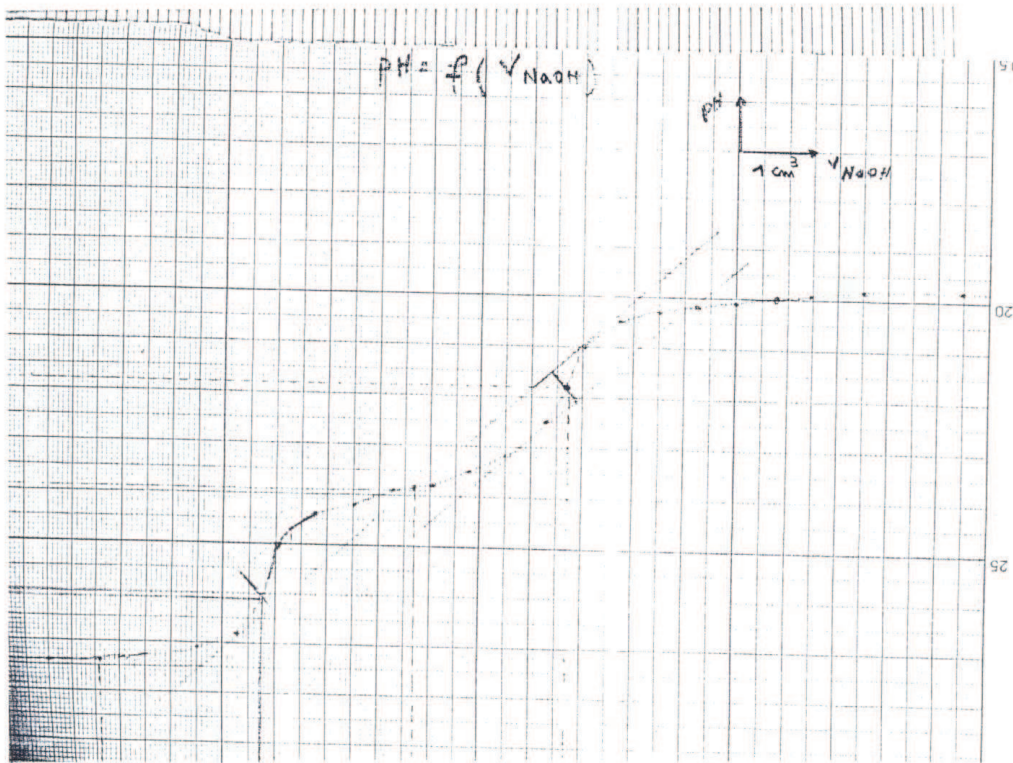
Et3



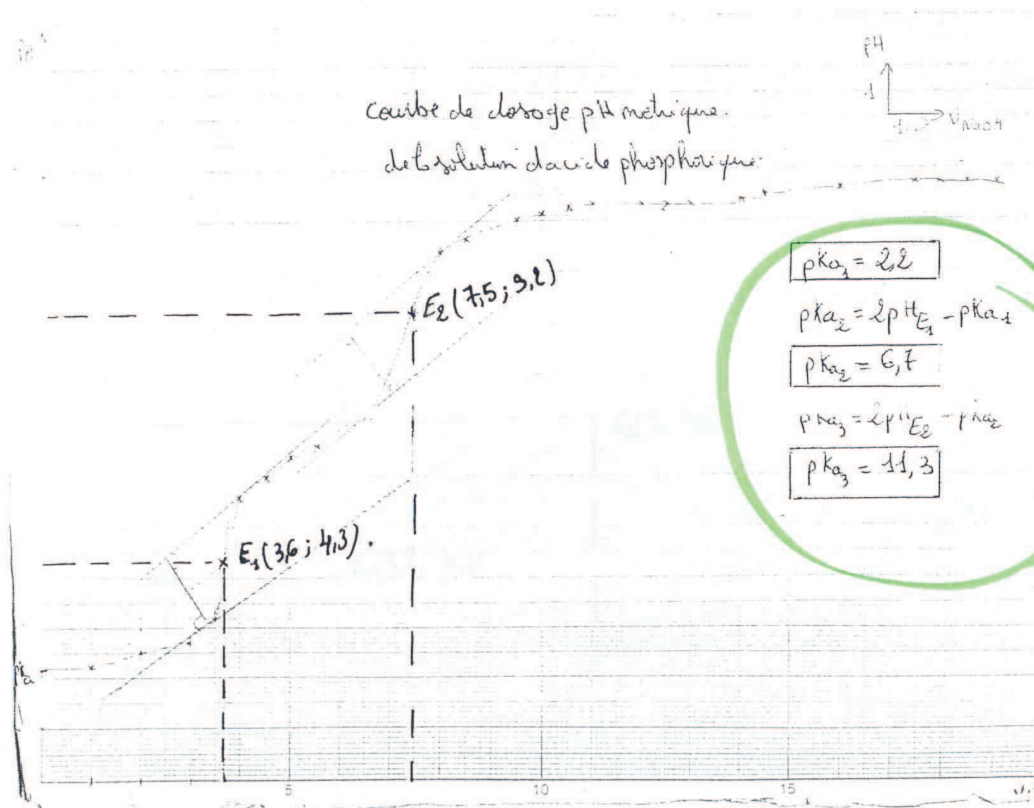
Et4



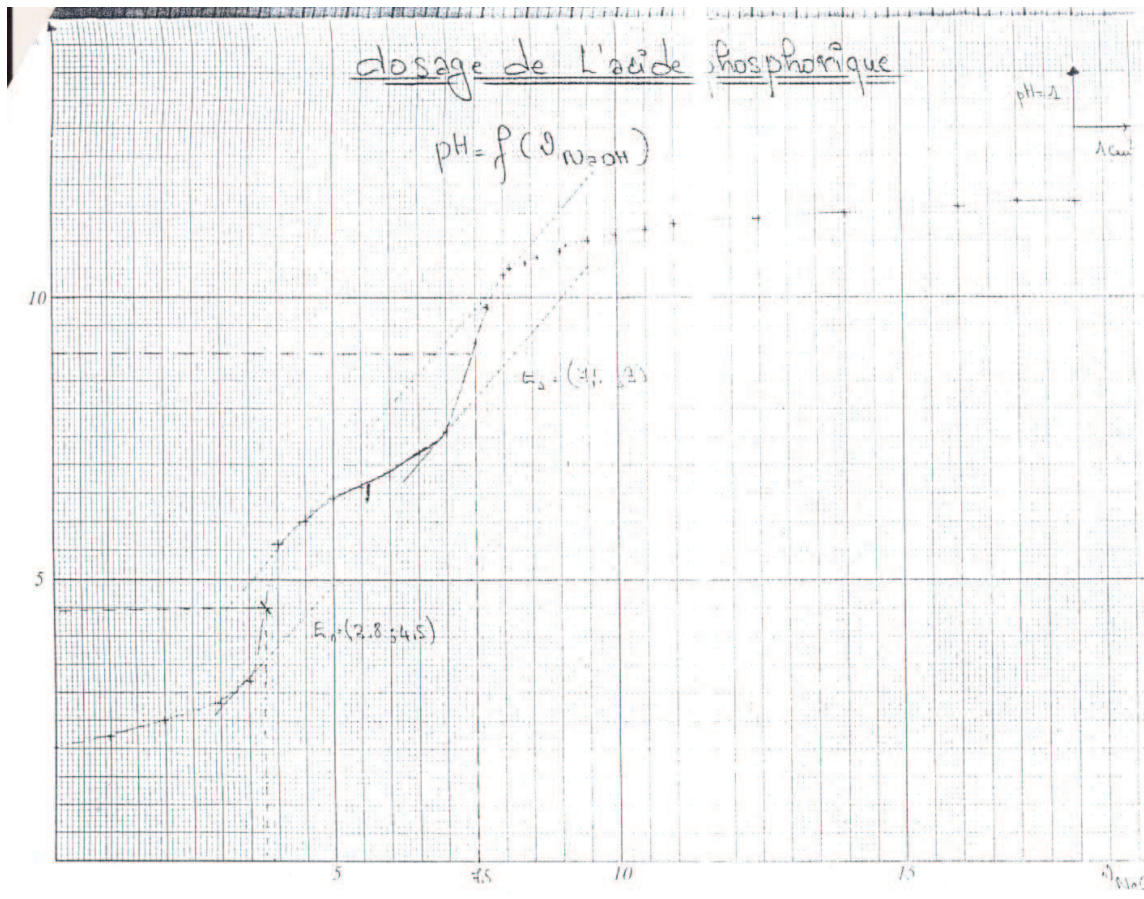
Et5



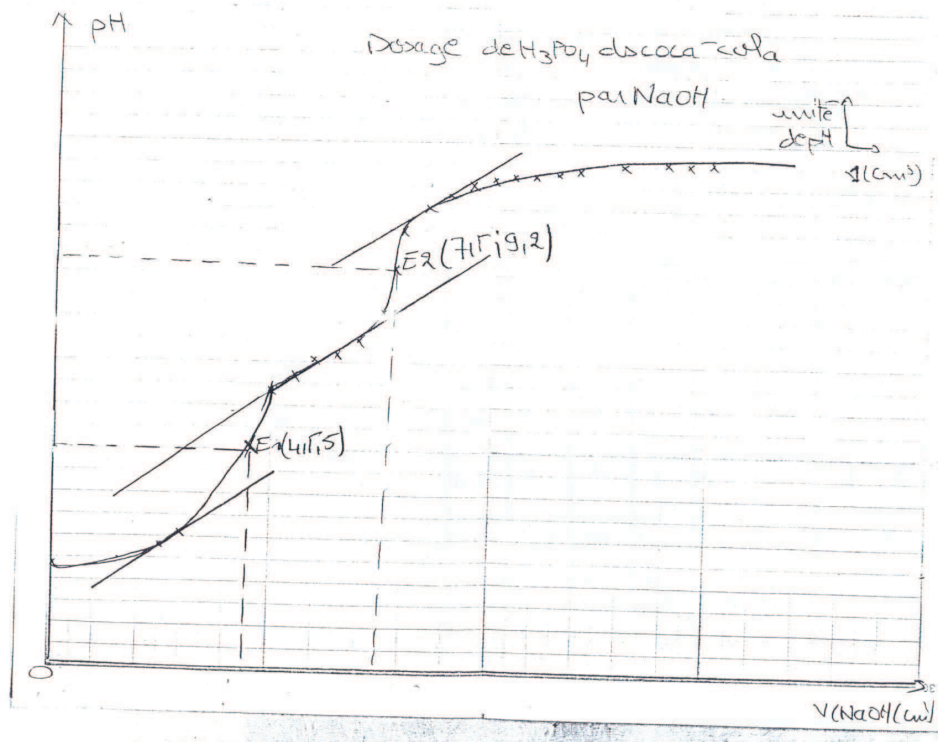
Et6



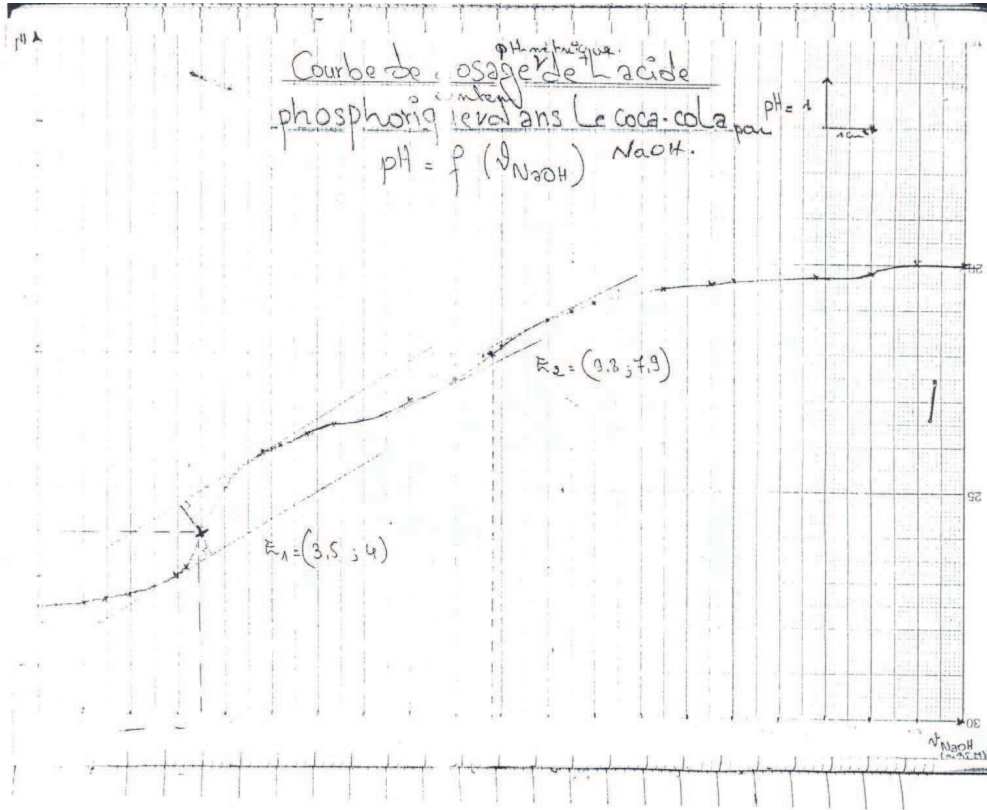
Et7



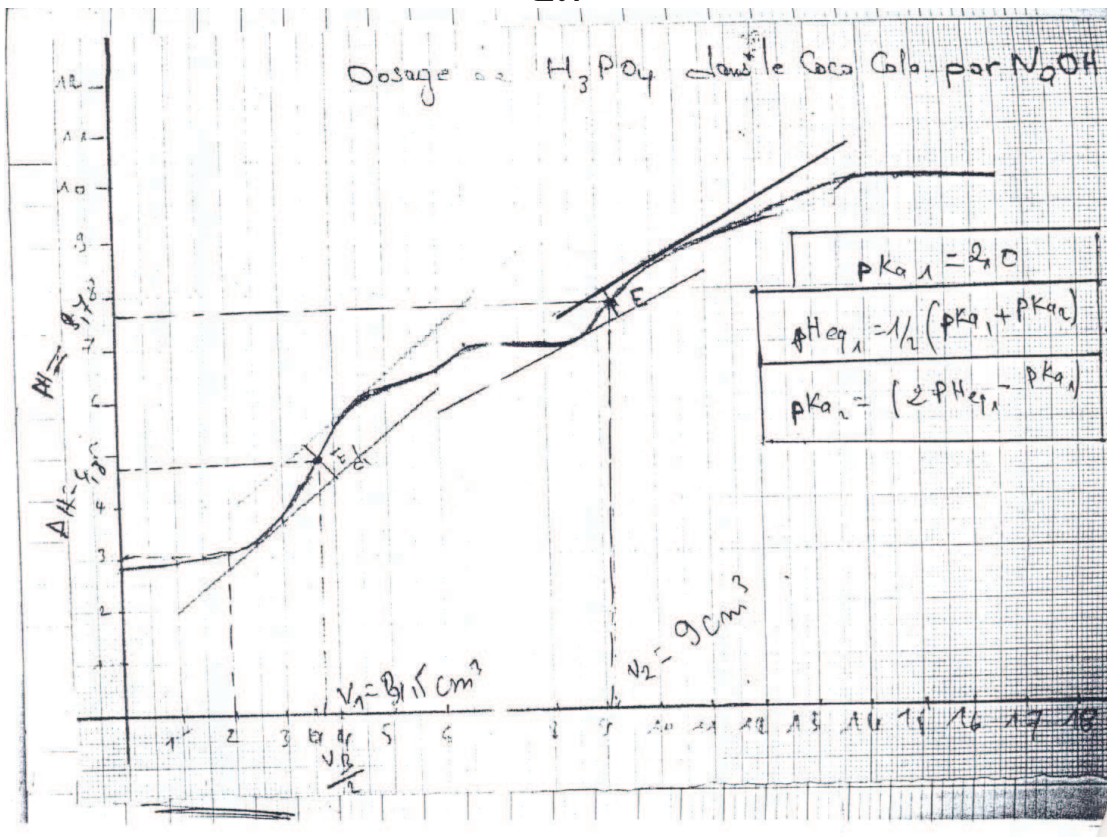
II- Dans le coca-cola
Et2



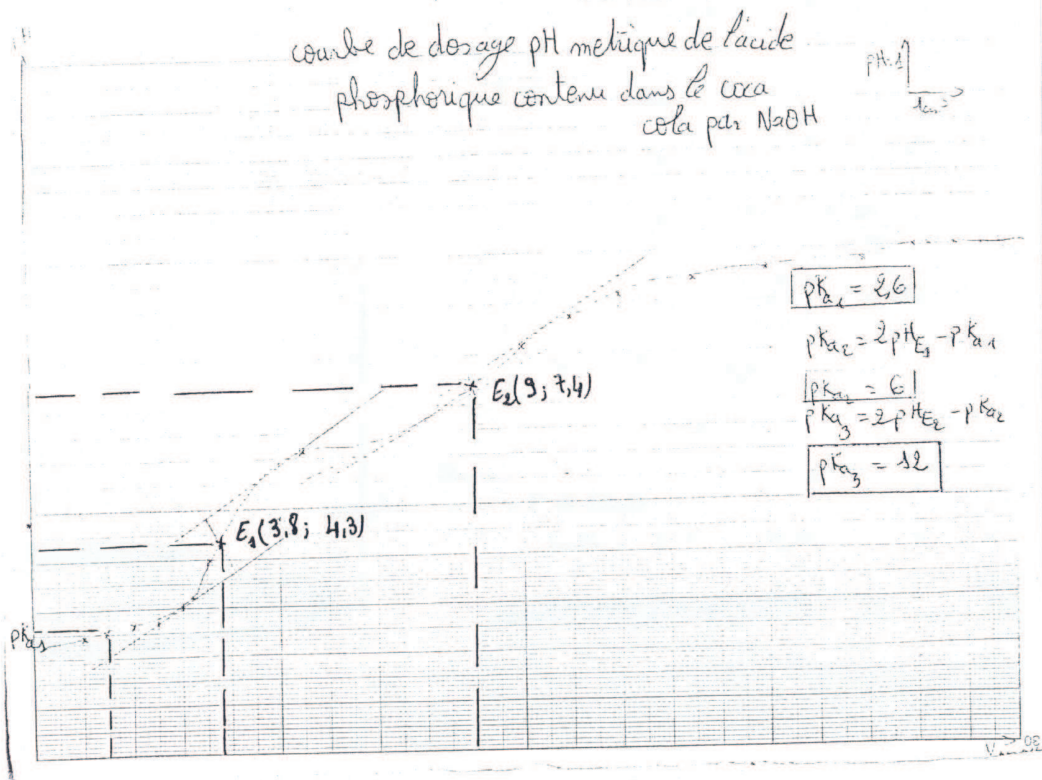
Et3



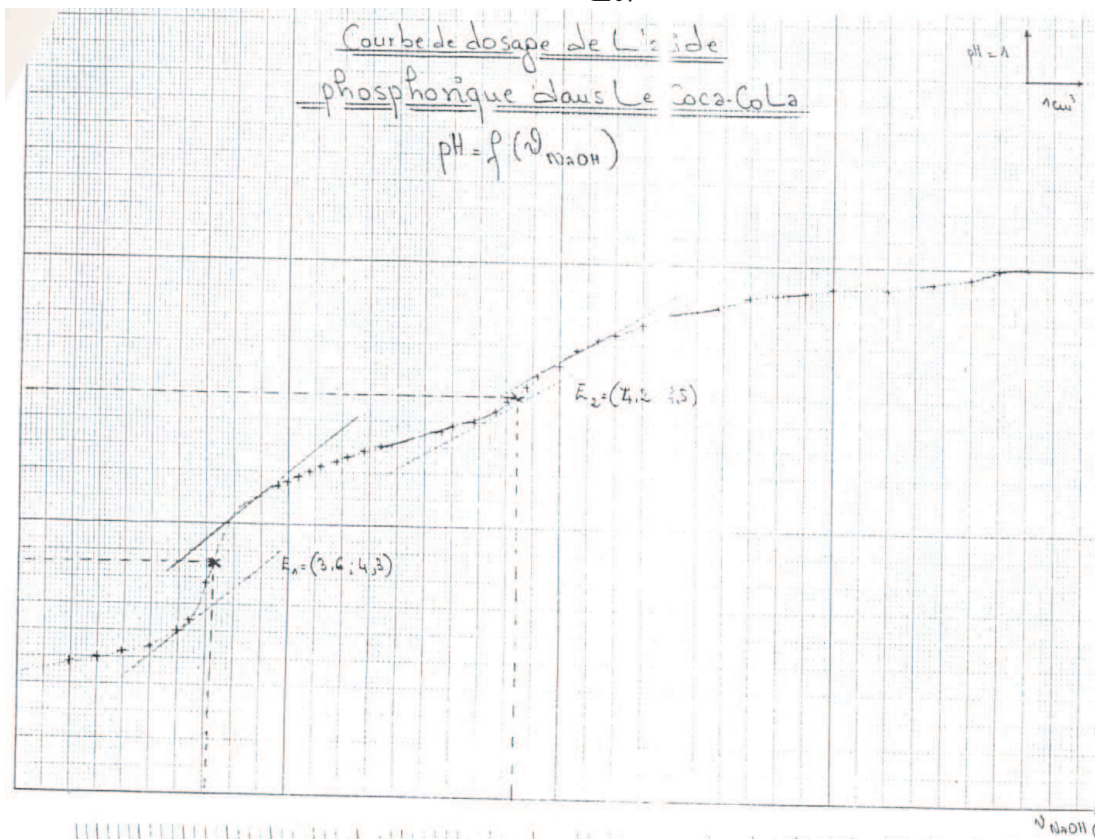
Et4



Et6



Et7



Annexe 11 : Interviews des enseignants universitaires

A11.1. Le questionnaire guide ayant servi pour orienter les interviews

Grade :

Ancienneté dans l'enseignement :

1. D'après vous, quelles parties de votre enseignement de chimie passent le mieux auprès de vos étudiants de 1^{ère} année SM ?

2. D'après vous, quelles parties de votre enseignement de chimie passent très mal auprès de vos étudiants de 1^{ère} année SM ?

Je voudrai maintenant parler des acides et des bases.

3. Quelle est votre opinion concernant cette partie ?

4. Au début du cours sur les acides et les bases, quelles notions commencez-vous par rappeler ?

5. D'après vous, quelles sont les difficultés que les étudiants trouvent dans les applications faisant intervenir les acides et les bases ?

6. D'après vous, quels sont les problèmes que les étudiants rencontrent dans la compréhension des acides et des bases ?

7. Trouvez-vous que les concepts d'acide et de base sont, malgré tout, facile à comprendre ?

8. Comment introduisez-vous les acides et les bases ?

9. Quelle est d'après vous la « meilleure » définition des acides et des bases ?

10. Quelles théories des acides et des bases présentez-vous ? Expliquez-vous la théorie d'Arrhenius ou expliquez-vous directement la théorie de Bronsted ?

11. Si vous expliquez les deux théories, comment expliquez-vous la substitution de la deuxième par la première ?

12. Comment expliquez-vous les réactions acide-base ?

13. Comment écrivez-vous les équations des réactions ? Les voyez-vous en tant que plusieurs modèles ?

14. Discutez-vous l'utilisation de modèles dans la chimie en général ?

15. Discutez-vous les différences entre les réactions acide-base et les réactions rédox ?

16. Discutez-vous les différents modèles liés à la chimie des acides et des bases ?

17. Dans quel cadre théorique expliquez-vous le processus de neutralisation ?

18. Les étudiants pensent fréquemment que les réactions acide-base sont des réactions de neutralisation. Qu'en pensez-vous ?

Merci pour votre collaboration

A11.2. Bilan des entretiens

Q1. D'après vous, quelles parties de votre enseignement de chimie passent le mieux auprès de vos étudiants de 1ère année SM ?

E1 : *La thermodynamique chimique.*

E2 : *L'acide-base (monoacide par exemple, monobase...), l'oxydoréduction (écriture des équations...), produit de solubilité (complexes).*

E3 : *La thermodynamique*

E4 : *La partie cinétique chimique qui passe le mieux. Cette notion a été déjà étudiée au niveau du Bac et d'autre part, elle comporte un traitement mathématique qui est à la portée de ces étudiants.*

E5 : *Le pH parce que déjà ils ont des connaissances en terminale et ces connaissances peuvent entraîner des avantages et des inconvénients.*

Avantages : ils sont familiarisés avec la notion e pH

Inconvénients : ils font des confusions par exemple ils ne différencient pas acide fort et acide faible, ils ne savent pas les intérêts des approximations ou quand-ce qu'il faut faire des approximations.

E6 : *Du point de vue suivi en classe, la partie du 1er semestre : pHmétrie, oxydoréduction, tous les dosages volumétriques. Si je juge sur la note, les notes du 2ème semestre sont meilleures (plusieurs sont dispensés des TP du 2ème semestres). Les TP du 2ème semestre sont : cinétique chimique, calorimétrie, équilibres chimiques, dosage de l'eau, potentiométrie. Les étudiants retiennent les formules et les apprennent. Ils ont une formation de base fondée sur les maths. Ils retiennent les formules et les appliquent.*

En atomistique, on trouve des modèles concrets qui peuvent expliquer les phénomènes.

L'atome est une sphère, le volume $\frac{4}{3}\pi r^3$ (il intervient dans le calcul de la densité), des modèles réels, des choses qu'ils connaissent, ils savent qu'est-ce que ça veut dire sphère, probabilité.....

Le produit de solubilité, lise à part la thermodynamique chimique, est bien acceptée chez eux parce qu'on peut l'expliquer. Par exemple une réaction amorcée peut être expliquée par le schéma suivant : un chariot tout à fait en haut d'une pente descendante et qui est en équilibre statique et qui est immobile. Il ne peut descendre la pente. Eh bien pour amorcer le phénomène de descente, il faut le pousser vers la descente et le mouvement va se poursuivre de lui seul.

E7 : *Par chapitre, autrement dit : • déplacement d'équilibre • le tableau périodique • l'oxydoréduction • la cinétique.....etc.*

E8 : *Détermination du produit de solubilité par dosage volumétrique, cinétique de la réaction.....etc.*

Q2. D'après vous, quelles parties de votre enseignement de chimie passent très mal auprès de vos étudiants de 1ère année SM ?

E1 : *L'atomistique : liaisons chimiques (hybridation). La conception d'une liaison chimique n'est pas bien assimilée par les étudiants.*

Que voulez-vous dire par conception ?

La conception de liaison chimique veut dire l'idée de liaison chimique.

E2 : *Les polyacides, les polybases et les réactions mises en jeu, les complexes (délicat avec la solubilité).....*

E3 : *L'atomistique, partie quantique parce que c'est une partie assez abstraite.*

E4 : *Il y a des parties qui sont réussies sans que cette partie soit bien digérée tel que*

l'atomistique. Les notes ne reflètent pas réellement leur compréhension de l'atomistique et des liaisons chimiques. Autrement dit, ils apprennent par coeur, ils essaient de transposer les solutions des exercices traités sur les sujets proposés à l'examen.

E5 : *Tout ce qui est calcul de travail, notion de réversibilité et irréversibilité. Autrement dit le 1er principe de la thermodynamique.*

E6 : *La partie où on ne trouve pas un modèle physique simple qui peut schématiser le phénomène ou la réaction (réaction chimique, n'importe quelle transformation chimique : acide-base, surtout les réactions d'oxydoréduction).*

E7 : *Par chapitre aussi : • l'hybridation • 1^{ère} partie de la thermodynamique (Loi de Hess, les cycles (ΔH , ΔG), cycle de Born Haber)*

E8 :

La calorimétrie, l'équation de Schrödinger (nombre quantique), l'expérience de Bohr (parce qu'il y a trop de calcul mathématique).

Je voudrai maintenant parler des acides et des bases.

Q3. Quelles sont les connaissances de l'enseignement secondaire que devraient maîtriser les étudiants pour comprendre votre enseignement sur les acides et les bases ?

E1 : *C'est à dire les pré requis : la définition d'un acide éventuellement d'une base. Le couple acide-base (ils peuvent classer les acides (les bases) selon leur force d'acidité soit à partir de K_a ou pK_a).*

E2 : *Il faut savoir définir les acides et les bases, définition des indicateurs colorés et leur utilisation en TP, choix de l'indicateur approprié, zone de virage... Il y a ceux qui ne connaissent pas qu'est-ce que ça veut dire indicateur coloré.*

Acide fort + base faible : milieu obtenu à l'équivalence, caractère du mélange à l'équivalence. Calcul du pH des mélanges obtenus avec prédominance (existence du couple dans cette zone)

E3 : *Ils doivent maîtriser la notion d'équilibre chimique, une réaction chimique, déplacement d'équilibre chimique, savoir écrire la constante d'équilibre, doivent maîtriser aussi la notion de soluté et solvant.*

E4 : *Définitions des acides et des bases (définition de Bronsted et de Lewis), la représentation du schéma de Lewis des molécules, la notion de bilan d'une réaction (écrire correctement une équation chimique d'une façon générale), tenir compte du principe de conservation de la matière et principe de neutralité électrique.*

Identifier les réactions du type acide-base (il y a plusieurs types de réactions, par exemple les réactions ox/red...). Ils doivent savoir le type de réaction bien sûr en se basant sur les définitions.

E5 : *Ils doivent faire une bonne distinction entre acide fort et acide faible. Ils ont toujours peur des approximations. Expliquer les raisons pour lesquelles on fait les approximations, sur quelle base on doit faire les approximations.*

Ils savent les indicateurs colorés mais ils ne savent pas qu'est ce que ça veut dire un indicateur. Définition et fonctionnement d'un indicateur coloré.

Par exemple, je dose un acide faible par une base forte et je mets quelques gouttes et la zone de virage est entre par exemple 3 et 4 et on leur dit quand est ce qu'il y aura virage ? Alors on me dit puisque c'est un acide fort, le $pH_{\text{eq}} > 7$ et il n'y aura pas de couleur.

E6 : *Les notions préliminaires d'un acide et d'une base : Un acide cède un ou plusieurs protons $AH = A^- + H^+$, la lettre A rappelle le mot acide ou mieux $HA = H^+ + A^-$ et $B^- + H^+ = BH$, la base capte un ou plusieurs protons. Il y a aussi les hydroxydes qui cèdent OH^- comme $NaOH$;*

La notion de pH (pour l'écriture du pH, p minuscule et H majuscule). pH est par définition $-\log$ de la concentration en H^+ et qui s'écrit $pH = -\log [H^+]$. Et ils doivent savoir que le log est un

logarithme décimal.

Mais toujours on fait un petit rappel en TD ou en cours.

E7 : Ils doivent maîtriser la notion de mélange d'un acide et d'une base, d'où la formation d'un sel.

E8 : En TP, les définitions (acide, base, couple acide/base, comment écrire une réaction d'acide-base, réaction de dosage par exemple), les notions de base, dosage, à quoi sert le dosage, type de dosage (pH métrique, volumétrique).

En TD, les approximations, dissociation de l'acide dans l'eau, constante d'acidité (comment la déterminer), K_a , le passage au pK_a , les solutions tampon....etc.

Q4. Quelles sont celles qui leur font défaut et qu'il vous semble nécessaire de rappeler ?

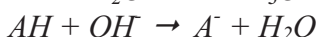
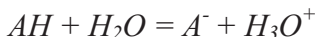
E1 : Il faut faire un rappel de ces notions citées ci-dessus.

E2 : Définition d'un polyacide tel que H_3PO_4 , les équations, l'expression du pH, relation entre pH et constante d'acidité.

E3 : Les définitions des acides et des bases selon les trois théories, échelle de logarithme, le passage de K_a au pK_a , calcul d'une concentration.

E4 : Toutes ces notions, oui leur fais des rappels. Je rappelle les définitions par exemple des acides et des bases en TD, parfois en TP et il y a le cours aussi.

E5 : Les définitions des constantes ; ils ne font pas la différence entre l'équilibre de l'ionisation de l'eau et une réaction de dosage.



Ils ne font pas la distinction entre ces deux réactions et ne savent pas K_a . Lorsqu'on leur demande d'écrire l'équilibre d'ionisation d'un acide, ils peuvent ressortir soit l'une soit l'autre réaction.

E6 : Je rappelle automatiquement sans vérifier s'il y a des lacunes ou non.

E7 : Il faut rappeler les définitions de base : notion d'acide, de base, calcul de pH, les indicateur colorés.

E8 : Je dois rappeler tout (oralement les définitions) dans le cas d'une formule, par exemple dans le cas d'une solution tampon, $pH = pK_a + \log [A^-]/[AH]$

Q5. Quelles théories des acides et des bases présentez-vous ? Parlez-vous la théorie d'Arrhenius ? Introduisez-vous directement la théorie de Bronsted ? Présentez-vous la théorie de Lewis ?

E1 : Je présente les trois théories : Arrhenius-Bronsted-Lewis.

E2 : Je présente la théorie de Bronsted et la théorie de Lewis.

E3 : Personnellement, je leur donne la définition selon les trois théories.

E4 : Je ne parle pas de la théorie d'Arrhenius parce qu'il me semble que c'est une théorie dépassé par les deux autres. Par contre, j'en parle de la théorie de Bronsted et celle de Lewis (selon l'horaire disponible et les exercices proposés).

E5 : Lewis, on ne parle pas de cette théorie mais dans le cours oui. On travaille avec la théorie de Bronsted, Arrhenius non, même pas un rappel.

E6 : A part le petit rappel simple et classique de base, je traite les exercices de la série en mettant en relief à chaque fois le théorie appliquée dans l'exercice. Je peux donner les définitions des acides et des bases dans le rappel sans expliciter la théorie de X ou la théorie de Y. Il y a des notions qui viennent avec les explications, avec les conversations avec les étudiants. Moi je donne toujours les définitions suivantes :

$HA \rightarrow H^+ + A^-$ acide et $B^- + H^+ \rightarrow BH$ base.

Mais peut être au cours de la séance on ajoute des compléments de rappel qui explicitent telle ou telle théorie.

Parfois il faut éviter les rappels qui sont longs et qui résument une ou deux séances de cours qui sont chargés en formules mathématiques, en définitions, ...etc.

Arrhenius et Bronsted vont jaillir à partir des conversations. Dans ce cas je présente les deux théories. Il en est de même de la théorie de Lewis qui se base non pas sur l'échange de protons mais plutôt sur les cases quantiques vacantes d'un élément, exemple type toujours donné $AlCl_3$.

E7 : Je rappelle uniquement en TD la théorie de Bronsted et de Lewis.

E8 : Je ne suis pas d'accord avec le mot théorie, je dis définition. Je dis d'après Bronsted, un acide est, une base estd'après Lewis.....

Arrhenius non parce qu'on introduit toujours les notions de capter, céder,D'après Lewis, je dis qu'un acide de Lewis est un acide qui présente une case vacante.

Q6. Si vous introduisez au moins deux théories, comment expliquez-vous la substitution (le passage ?) d'une théorie à l'autre ?

E1 : En insistant sur la définition d'une manière générale d'un acide.

Un acide dispose d'une propriété électrostatique caractérisée par un déficit d'électrons. Un acide selon Arrhenius $AH \rightarrow H^+ + A^-$, ce qui caractérise l'acide c'est H^+ et H^+ représente un déficit d'électrons. Si je passe à Lewis, $AlCl_3$ est un acide de Lewis caractérisé par la case vacante de Al, par un déficit d'électrons.

La base, c'est le contraire. Autrement dit, ça se traduit par un problème électrostatique. NH_3 est une base de Lewis, N a un doublet libre, nous voyons le lien entre eux.

E2 : Les définitions se différent. Je présente la définition de Bronsted puis la définition de Lewis.

E3 : L'une est valable dans n'importe quel solvant et l'autre est valable dans le cas de l'eau.

E4 : J'explique tout simplement que la théorie de Lewis englobe la première théorie en partant de quelques contre exemples dont la théorie de Bronsted n'arrivent pas ou incapable d'expliquer.

$AlCl_3$ selon Bronsted, on ne peut pas classer cette espèce, on ne peut pas savoir la nature de cette espèce vue qu'elle ne renferme pas des protons par contre selon la théorie de Lewis, cette espèce

peut être correctement classée.

E5 : Base $\rightarrow OH$

Acide $\rightarrow H^+$

Non, je ne fais pas le passage d'une théorie à l'autre, je ne m'arrête pas au niveau de chaque théorie.

E6 : On commence par expliquer la 1^{ère} théorie (en général la 1^{ère} classée dans le temps telle que Arrhenius) et on passe à la 2^{ème} en citant un exemple connu qui ne peut pas être expliqué par la 1^{ère} théorie. Par exemple si je dis qu'un acide cède un ou plusieurs protons comme HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 et qu'une base cède un ou plusieurs ions OH^- comme $NaOH$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, je peux donner l'exemple de NH_3 qui est l'ammoniac qui n'a pas d'ions OH^- à céder et qui est une base très connue mais sa basicité n'est pas expliquée par la 1^{ère} théorie donc on introduit la 2^{ème} théorie qui explique sa basicité par le fait qu'une base capte un ou plusieurs protons : $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ en montrant bien que ce proton va se fixer sur le doublet libre de l'azote. Cette théorie semble plus vaste que la première car elle explique l'existence de bases qui n'ont pas des ions OH^- .

E7 : C'est à la charge du professeur du cours.

E8 : Je présente les deux définitions, je montre la différence et voir laquelle qu'on va

appliquer à l'exercice.

Q7. Pensez –vous qu'une définition des acides et des bases est meilleure qu'une autre ? Dans l'affirmative justifiez votre point de vue.

E1 : C'est la même idée de base.

E2 : Ils apprennent l'acide selon la théorie de Bronsted mais lorsque je présente la théorie de Lewis, ça pose pour eux un problème (pour eux un acide c'est l'existence de H^+).

E3 : Non je ne pense pas qu'une définition est meilleure qu'une autre, chaque définition a son importance.

E4 : L'une est plus générale que l'autre, d'accord. Dans l'enseignement, il faut commencer par des définitions simples à comprendre et ensuite passer graduellement à des définitions plus générales. Meilleure, non...

E5 : Chaque définition a ses défauts. On ne peut pas toujours dire qu'un acide présente une lacune ou une base a un doublet. Toutes les définitions sont complémentaires.

E6 : Oui parce qu'il y a une définition qui est plus vaste dans le sens qu'elle englobe des molécules classées basiques et qui d'après la 1^{ère} définition on ne saurait les classer.

E7 : Non je ne pense pas.

E8 : Je dois d'abord rappeler les définitions, je vois que c'est complémentaire selon le cas qui se présente.

Je pense que cette question n'est pas logique.

Q8. D'après vous, quels sont les problèmes que les étudiants rencontrent dans la compréhension des concepts d'acide et de base ?

E1 : Les acides faibles, les bases faibles et leur dissolution limitée (une réaction limitée n'est pas concrétisée, c'est abstrait). Ils n'arrivent pas à voir à l'échelle microscopique une solution d'acide faible et éventuellement une solution de base faible. D'après eux, un acide en solution se dissocie totalement, le mot limité n'est pas clair chez eux.

Le pH est toujours -logc dans n'importe quel cas. Les polyacides, il y a un amalgame au niveau de leur compréhension. Pour eux, toujours ils appliquent $NaVa=NbVb$.

E2 : J'ai remarqué dans le cas des réactions d'oxydoréduction, ils ne savent pas écrire correctement les équations de réaction en milieu acide, basique ou neutre.

E3 : Parfois la lourdeur de calcul des concentrations c'est à dire calcul des différentes concentrations des espèces présentes, donc la position du problème : Quelles sont les espèces présentes en solution ? , quelles sont les espèces en défaut par rapport aux autres ?

E4 : La notion de force des acides et des bases est une notion délicate pour les étudiants. Les notions de polyacides et polybases. Enfin, la notion de solutions tampons.

E5 : Les problèmes ?Elle met un temps de réflexion. On va raconter tout ce qu'on a vu avant : Les approximations et les justifications des approximations. On ne parle pas des cas simples, mais dans les cas complexes, ils se plantent. Même parfois pour un enseignant, il cherche le chemin le plus court.

E6 : Calcul de pH avec tout ce qu'on doit faire comme approximations, parfois ils n'arrivent pas à différencier l'acide de la base.

E7 : Personnellement je ne trouve pas de problèmes, ils se perdent uniquement lorsque j'introduis la notion de sel.

E8 : Dans le cas du TP de solution tampon, ils trouvent des difficultés dans les calculs de v_{HCl} par exemple ajouté lorsqu'on part d'une base NaOH, difficulté dans le calcul pour la préparation d'une solution tampon même si c'est bien détaillé dans le fascicule.

Q9. Trouvez-vous que les concepts d'acide et de base sont, malgré tout, faciles à comprendre ?

E1 : *Oui, ce n'est pas compliqué.*

E2 : *Non, ce n'est pas facile de les comprendre. Ils doivent fournir un effort.*

E3 : *Oui, je trouve que c'est facile à comprendre.*

E4 : *Oui. D'une façon générale, je pense que ce sont des notions à la portée d'un étudiant moyen.*

E5 : *Oui, il suffit de bien comprendre les principes pour que ce soit facile.*

E6 : *Oui, si on exclue tous les calculs fastidieux et longs avec des pièges (dans les exercices) approximations... On retient uniquement les notions d'acide et de base et de pH (purement la définition qui malheureusement ne s'applique pas toujours telle quelle ($\text{pH} = -\log c$ avec c concentration de H^+)).*

E7 : *Oui, effectivement moi je trouve qu'ils sont facile à comprendre.*

E8 : *Oui, il suffit de se rappeler et d'avoir des documents.*

Q10. Comment introduisez-vous les réactions acide-base ?

E1 : *C'est un échange protonique c'est à dire l'acide libère les ions H^+ et la base les capte. Je fais toujours comparaison avec l'oxydoréduction qui est un échange électronique alors que l'autre est un échange protonique.*

E2 : *Je donne le caractère de l'acide et de la base : Réaction de dissociation de l'acide, réaction de dissociation de la base puis je fais la somme des deux et comme ça on saura le caractère du milieu obtenu.*

E3 : *Par la notion de transfert de protons.*

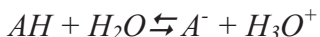
E4 : *Je rappelle la définition d'un acide et d'une base, voir la nature de l'acide et la base (c'est à dire mono, poly, ...) puis j'écris la réaction entre les deux entités et j'équilibre.*

E5 : *Je parle de l'effet du coca comment elle facilite la digestion. L'effervescence due à un détartrant sur le carrelage.....Eh bien de ces exemples courants, ils sentent la présence d'un acide ou d'une base.*

E6 : *Un acide va céder un H^+ qui va être capté par la base comme $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, la base c'est NaOH et plutôt OH^- qui va capter H^+ pour former H_2O . C'est une réaction classique connue depuis le secondaire.*

E7 : *Puisque ce sont des définitions connues depuis le secondaire et d'après le cours de 1^{ère} année SM, je fais un rappel rapidement.*

E8 : *La dissociation d'un acide en solution aqueuse se fait selon l'équation de réaction suivante :*

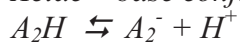


La demi équation de la base puis la réaction acide-base est la suivante : $\text{AH} + \text{B}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}$ puis je donne un exemple.

Q11. Comment écrivez-vous les équations des réactions ? Que représentent-elles pour vous ?

E1 : *Soient deux couples $\text{A}_1\text{H} \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{H}^+$*

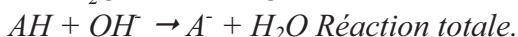
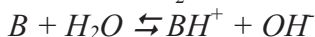
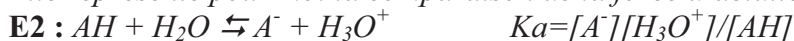
Acide base conjuguée



Acide base conjuguée

Soit l'équation bilan : $\text{A}_1\text{H} + \text{A}_2^- \rightleftharpoons \text{A}_2\text{H} + \text{A}_1^-$

Elle représente pour moi la comparaison de la force d'acidité entre A_1H et A_2H .



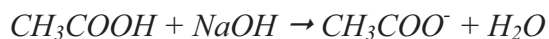
Le milieu obtenu est neutre dans le cas d'un acide faible et base forte.

E3 : Je les écris sous forme de demi réactions : association d'un acide avec sa base conjuguée et association d'un autre acide avec sa base conjuguée et tout ça rejoint la notion de transfert de protons.

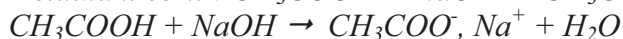
$Acide1 + Base2 = Acide2 + Base1$: Elle représente l'association de deux couples A/B là où il y a transfert de protons entre ces deux couples.

E4 : $AH + B = A^- + BH^+$, elle représente le passage d'un état initial à un état final où on a conservation de la quantité de matière. En général, la réaction se fait dans les deux sens (ça dépend de la force, des couples mis en jeu). C'est tout ce que je peux dire.

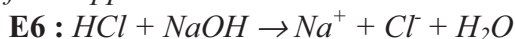
E5 : J'écris toujours $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$. Je n'écris jamais $HCl + NaOH$ par exemple, ce sont des électrolytes forts et c'est uniquement H^+ et OH^- qui entrent en jeu dans la réaction.



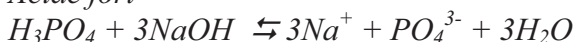
L'étudiant écrit : $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$, rare ceux qui écrivent



On ne doit pas faire figurer les entités inertes. Pour moi, j'écris les réactifs et les produits sans faire appel aux entités inertes.



Acide fort



1 mole 3 moles

Acide moyen base forte

Ces équations représentent le phénomène chimique qui se passe.

E7 : Je fais des applications du TD en expliquant la différence par exemple entre un acide fort et un acide faible, de même la différence entre une base forte et une base faible.

E8 : Comme précédemment : $AH + B^- \rightleftharpoons A^- + BH$ elle représente une réaction acido-basique. Par exemple, la réaction $HCl + NaOH \rightarrow H_2O + (Na^+ + Cl^-)$, c'est une réaction instantanée, pas de retour.

Q12. Lorsque vous parlez des réactions de dosage, utilisez-vous la notion de neutralisation ? Comment l'introduisez-vous ?

E1 : Il faut partir de l'équation chimique. Il faut trouver la relation entre le nombre de moles d'acide et le nombre de moles de base selon les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique. De là, on peut déduire le titre de la solution inconnue, soit la solution titrant ou à titrer.

Oui, j'utilise la notion de neutralisation : tous les ions H^+ présents en solution réagissent avec les ions OH^- ajoutés, c'est général. Pour parler du pH, ce sont des cas particuliers selon le dosage acide faible/base forte, acide fort/base faible ou acide fort/base forte.

E2 : Parfois oui. Pour les dosages pH métriques, de la courbe obtenue $pH=f(V_a \text{ ou } V_b)$ courbe de neutralisation de A par B, on a A on va la doser par B jusqu'à neutralisation totale de A. Par exemple H_3PO_4 .

V_1 c'est le volume de base nécessaire pour neutraliser la 1ère acidité

V_2 c'est le volume de base nécessaire pour neutraliser la 1ère et la 2ème acidité.

E3 : Oui, j'utilise la notion de neutralisation, je l'introduis sous forme d'une compensation de quantités de matière, c'est à dire la quantité d'un acide versé sur une base, on essaie de

neutraliser la quantité d'acide versé par une quantité de base équivalente suivant une réaction chimique préétablie.

E4 : Le terme de neutralisation, c'est pas trop correct. La notion de neutralisation est une notion abstraite, n'a pas de sens mais malgré tout, on doit l'introduire vu que c'est un terme vu par les étudiants. C'est juste pour eux pour comprendre.

Toutefois j'essaie d'expliquer qu'un dosage ou une réaction de dosage acide-base est une réaction où l'on dose une entité dont le titre est inconnu par une autre dont le titre est connu.

E5 : ça s'appelle une réaction de neutralisation qui est rapide et totale donc elle sert comme réaction de dosage.

E6 : A l'équivalence, j'introduis la notion de neutralisation c'est-à-dire $n_{H^+} = n_{OH^-}$, en leur précisant qu'il ne faut pas dire que le nombre de moles d'acide est égal au nombre de moles de base. En donnant l'exemple de H_3PO_4 par exemple où à la neutralisation on doit avoir $n_{H_3PO_4} = 1/3 n_{NaOH}$.

E7 : Oui...la neutralisation. Lors d'un dosage acido-basique et en présence d'un indicateur coloré, on observe un changement de couleur de la solution qui correspond à l'équivalence c'est-à-dire la neutralisation de la quantité initiale par exemple de l'acide par la base.

E8 : Par exemple $AH + B^- \rightleftharpoons A^- + BH$. Lorsqu'il y a neutralisation $n_{AH} = n_{B^-}$ à l'équivalence. Il faut respecter les coefficients stœchiométriques.

$n_{acide} = n_{base}$ quelque soit la neutralisation acido-basique.

Q13. Les étudiants pensent fréquemment que les réactions acide-base sont des réactions de neutralisation. Qu'en pensez-vous ?

E1 : Pas forcément. Une réaction acide-base n'est pas forcément une réaction de neutralisation. Il y a des réactions de complexation qui se font entre acide et base. Par exemple NH_3 , base donne avec BF_3 , acide de Lewis, un complexe. Cette réaction qui s'effectue entre une base et un acide de Lewis est une réaction de complexation.

E2 : J'ai pas remarqué ou peut être j'ai pas fais attention.

E3 : Oui, une réaction acide-base est une réaction de neutralisation. Pour moi c'est normal.

E4 : Oui, pour les étudiants une réaction acide-base conduit vers un milieu neutre, c'est de la provient la notion de neutralisation mais ceci n'est pas vrai.

E5 : D'après moi, le mot neutralisation c'est toujours oublié. Ce n'est pas facile pour eux de dire neutralisation. C'est un mot qui n'est pas utilisé fréquemment chez eux. C'est toujours moi qui doit intervenir et dire s'il s'agit d'une neutralisation si c'est le cas.

E6 : Ils n'ont pas tort parce qu'aussi bien en TP qu'en TD, on parle de neutralisation. En TP, s'il s'agit d'un dosage volumétrique c'est-à-dire en présence d'indicateur coloré, ils cherchent à atteindre le point d'équivalence c'est-à-dire la neutralisation. S'il s'agit d'un dosage pH métrique, il y a le traçage de la courbe pour déduire le point d'équivalence avec la méthode des tangentes.

En TD, dans les exercices, on parle de neutralisation pour trouver les nombres de moles d'acide et de base.

E7 : Non, ce n'est pas toujours vrai car les concentrations initiales de l'acide et de la base utilisés pour le dosage peuvent être totalement différentes et on n'a pas réellement une neutralisation de l'acide par la base.

E8 : La quantité de H^+ est égale à la quantité de OH^- , c'est au point d'équivalence qu'on a neutralisation. Donc une réaction acide-base n'est pas toujours une réaction de neutralisation. Ça dépend du nombre de moles d'acide et de base mis en jeu.

Q14. Discutez-vous avec les étudiants de l'utilisation des modèles en chimie dans le cas général ?

E1 : *A l'équilibre dynamique, je parle de la notion de modèle dans le cas de la dissolution d'un solide ou d'un solvant, dans le cas d'un solide hydraté, dans le cas d'un système en équilibre dynamique, dans la cas de réaction poussée dans un sens ou dans l'autre. Soit je schématise l'état microscopique par des modèles sur le tableau : $A(H_2O)_4$: une molécule d'un soluté hydraté par 4 molécules d'eau, tel que l'acide oxalique hydraté.*

Un modèle est une concrétisation d'un système soit par l'utilisation d'atomes sous forme de boules et les liaisons chimiques par des pailles. En cas de manque de ces objets, on peut schématiser ces modèles par des symboles.

Au secondaire, je prends des fèves ou des pois chiche considérées comme particules microscopiques pour expliquer le changement d'état de la matière.

E2 : *En cristallographie, je parle de modèles compacts et de modèles éclatés. Ils ne comprennent les structures qu'avec les modèles, ça nécessite les modèles.*

E3 : *Dans le cas de l'atomistique : modèle planétaire pour symboliser la théorie de Rutherford.*

E4 : *Bien sûr. Par exemple en atomistique, liaison chimique. Pour introduire par exemple le modèle de Bohr c'est une modélisation, c'est une simplification.*

E5 : *Dans le cas de la définition des atomes et des liaisons chimiques, je parle de modèles.*

E6 : *En atomistique, on assimile l'atome à une sphère donc un noyau avec un nuage électronique tout autour. On parlera de modèle de Bohr et de modèle de Rutherford, l'un plus élaboré que l'autre.*

E7 : *Non je n'ai jamais utilisé le mot modèle.*

E8 : *Non, sauf en stéréochimie, je parle de modèle.*

Q15. Discutez-vous de l'utilisation des différents modèles liés à la chimie des acides et des bases ?

E1 : *Je n'ai jamais fait cette modélisation des acides et des bases alors que c'est possible avec les modèles cités ci-dessus.*

E2 : *Non*

E3 : *Non*

E4 : *Non*

E5 : *Non. Je reviens à Arrhenius et Bronsted ?Non, je n'utilise pas le mot modèle.*

E6 : *Non.....non.*

E7 : *Non*

E8 : *Non plus.*

Q16. D'après vous, quelles sont les difficultés que les étudiants rencontrent dans les applications (équilibres acide-base, calculs de pH, dosages, solutions tampons, mise en relation avec la vie de tous les jours, etc.) faisant intervenir les acides et les bases ?

E1 : *La première difficulté, c'est l'imagination d'une solution à l'état microscopique.*

. Équilibres acide-base : ils manipulent des équations mathématiques et non pas un système physique.

. Calculs de pH : les approximations, ils ont du mal à comprendre l'état microscopique. Il faut modéliser davantage, rapprocher l'idée réelle du système et faire intervenir les mathématiques à la fin. Les mathématiques, ce sont des outils de résolution.

. Solutions tampon : le pouvoir tampon, c'est le changement de pH d'une solution tampon par l'ajout d'une solution d'acide fort ou base forte, difficulté de calcul.

. A la fin de la séance, ils s'intéressent beaucoup et s'épanouissent lorsqu'on cite un exemple de la vie courante, tels que l'eau de javel, l'acide acétique qui est le vinaigre, comprimé de vitamine C....

Ils veulent toujours les applications de la vie de tous les jours, ça fixe les idées davantage et voient l'application industrielle des produits chimiques.

E2 : - équilibres acide-base : écriture des équations chimiques (acide-base). A l'équilibre pour lui $CaVa=CbVb$ quelque soit l'acide et la base, pour déterminer correctement les quantités de matière mises en jeu.

- Calculs de pH : expression du pH. Par exemple $[HCl]=10^{-7}$, acide fort, $pH=-\log c$

Ils apprennent les formules par coeur (Ils parachutent les formules).

- Solutions tampons : en TP pas de problème. En tout cas c'est moi qui introduit et la notion de solution tampon et la préparation de solution tampon.

- Ils savent l'eau de javel, on n'ajoute pas l'acide à l'eau de javel (vu dans le fascicule de TP). Par exemple, on me dit, on ne prend pas le jus de bon matin parce qu'il contient l'acide.

E3 : Équilibre acide-base : établissement des équations

Calculs de pH : calcul des concentrations

Dosages : choix des indicateurs, parfois ils ne savent pas choisir l'indicateur approprié.

Solutions tampon : préparation de solutions tampon.

Tout le monde a une idée sur la notion, par exemple une bouteille d'eau minérale a un certain pH.

E4 : Équilibre acide-base : écriture des équations bilan

Calcul de pH : L'application correcte de N.E et de C.M

Les approximations qui facilitent le calcul de pH (parfois ils font une seule et oublient l'autre), parfois ils ne valident pas l'approximation.

Dosages : L'établissement des relations à l'équivalence. Lorsqu'on dose un polyacide ou une polybase par pHmétrie par exemple, l'étudiant est incapable d'établir les relations relatives aux différents

Points d'équivalence.

Dans le cas du monoacide, généralement il n'y a pas de problème. $CaVa = CbVb$, la fameuse relation appliquée par les étudiants pour n'importe quel dosage et ça c'est du à l'enseignement

acquis au secondaire où on n'introduit pas correctement la notion d'équivalence.

solutions tampon : Identification d'u milieu tampon, c'est à dire ils ne savent pas la définition d'une solution tampon et ses propriétés. En TP, l'étudiant est incapable généralement de

préparer une solution tampon pourtant c'est bien expliqué dans le fascicule et tout ça parce qu'ils ne maîtrisent pas la définition d'une solution tampon (peut être par manque d'application au

secondaire et même au supérieur. Une telle notion doit être reprise en 2è, en 3è,).

Ils savent qu'il y a du H_3PO_4 dans le coca, qu'il y a de l'acide dans le jus d'orange. Ils savent aussi qu'on fais du savon avec de la soude.

E5 : - équilibre acide-base : Il y a un problème dans l'écriture des réactions chimiques. Pour lui, est-ce que c'est une réaction totale, est-ce que c'est un équilibre ? Surtout en cas de superposition d'équilibres. Même parfois, si on a un couple et on a une entité chimique mise en jeu, eh bien l'étudiant ne peut pas savoir son conjugué même si on lui a donné le pKa.

- dosages : pas de problème parce que c'est traité en TP. Ils connaissent bien la différence des courbes.

- Problème de justification des approximations. A l'examen, rare les étudiants qui font une justification. Ils font parfois les approximations mais jamais de justifications.

- Solutions tampons : A part la préparation de solutions tampon en TP, ils na savent rien à propos des solutions tampon. Par exemple je leur dis $CH_3COOH + CH_3COO^-$ en quantités comparables, soit 10^{-2} mol, qu'est-ce qu'on obtient ? Rien, ils ne savent pas que c'est une

solution tampon.

- Jamais ils ne font la relation des acides avec la vie de tous les jours.

E6 : *Alors pour les équilibres chimiques, il y a l'écriture de la réaction chimique, autrement dit ajuster les réactions.*

Pour les calculs de pH, eh bien les approximations dans le calcul, C.M et N.E car la relation $pH = -\log c$ n'est pas toujours applicable. Une telle relation s'applique si $c > 10^{-7}$.

Au cours des dosages, ils peuvent oublier de mettre l'indicateur coloré, ils ne savent pas très bien la zone de virage en pH métrie, ils oublient d'étalonner le pH mètre.

Enfin pour les solutions tampon, le calcul de la quantité d'acide ou de base à ajouter à une solution pour préparer une solution tampon.

E7 : *Concernant les dosages, eh bien ils trouvent des difficultés dans le cas du dosage d'un polyacide. Pour les solutions tampon, ils apprennent la formule $pH = pK_a + \log [base]/[acide\ conjugué]$, sans comprendre le sens physique, c'est-à-dire c'est quoi exactement une solution tampon.... On a parlé du dosage de H_3PO_4 dans la coca-cola.*

E8 : *Concernant les équilibres acide-base, non. Dans le cas des calculs de pH, ils trouvent des difficultés dans les approximations et leur vérification. Pour la préparation des solutions tampon, ils trouvent des difficultés dans les calculs.*

Annexe 12 : Questionnaires soumis aux élèves de deuxième et troisième année de l'enseignement secondaire

Questionnaire pour les élèves de 2^{ème} année de l'enseignement secondaire (avant enseignement)

Dire si les substances suivantes sont des acides ou non et pourquoi?

Sel de cuisine

Jus d'orange

Eau de javel.

Vinaigre

Coca-cola

Vitamine C

Citronnade

Lait.

Aspirine

Débouche-évier

Sang

Eau savonneuse

Alcool

Détergent.

Sucre

Harissa

Liquide de batterie

.

Questionnaire pour élèves de 2^{ème} année de l'enseignement secondaire
(après enseignement des acides et des bases)

Question 1: Consomme-t-on des substances acides? Consomme-t-on des substances basiques?

Question 2 : Citez tous les mots qui vous viennent à l'esprit quand on vous dit "acide" ou "base"

Question 2 bis: Parmi les solutions suivantes (pH allant de 1 à 14) lesquelles peut-on boire?

Question 3 : Une espèce chimique est dite acide (base) s'il s'agit d'un:

- accepteur d'ions hydrogène (AH⁺) . donneur d'électrons (DE)
- accepteur d'électrons (AE) . donneur d'ions hydrogène (DH⁺)
- accepteur d'ions hydroxyde (AOH⁻) . donneur d'ions hydroxyde (DOH⁻)

Question 4 : Classez ces espèces chimiques selon le caractère acide, basique ou neutre:

Espèce chimique	Caractère			
	Acide	Basique	Neutre	je ne sais pas
NaOH				
CH ₃ CH ₂ OH				
H ₂ S				
HCl				
NH ₃				
H ₂ O				
CO ₂				
NH ₄ ⁺				
OK				
CH ₃ COO ⁻				
S ²⁻				

Question 5 : A quoi est due la force d'un acide?

Question 5 bis :

Un acide concentré est un acide fort: oui non Je ne sais pas

Plus un acide est concentré plus il est fort: oui non Je ne sais pas

Un acide faible est un acide peu concentré: oui non Je ne sais pas

Question 6: Comment peut-on augmenter (baisser) l'acidité (la basicité) d'une solution?

Question 7 : Quand on dilue un acide (une base), comment évolue l'acidité (la basicité) de la solution obtenue?

Augmente pourquoi

Diminue pourquoi?

Reste constante pourquoi?

Je ne sais pas

Question 8: On met en contact un acide et une base. Dire brièvement ce qui se passe. Expliquer ce qui se passe à l'aide d'un modèle que vous connaissez en chimie.

Questionnaire pour élèves de 3^{ème} année de l'enseignement secondaire (après enseignement des acides et des bases)

Question 1: Consomme-t-on des substances acides? Consomme-t-on des substances basiques?

Question 2 : Citez tous les mots qui vous viennent à l'esprit quand on vous dit "acide" ou "base"

Question 2 bis: Parmi les solutions suivantes (pH allant de 1 à 14) lesquelles peut-on boire?

Question 3 : Une espèce chimique est dite acide (base) s'il s'agit d'un:

- | | |
|---|--|
| •accepteur d'ions hydrogène (AH ⁺) | . donneur d'électrons (DE) |
| •accepteur d'électrons (AE) | . donneur d'ions hydrogène (DH ⁺) |
| •accepteur d'ions hydroxyde (AOH ⁻) | . donneur d'ions hydroxyde (DOH ⁻) |

Question 4 : Classez ces espèces chimiques selon le caractère acide, basique ou neutre:

Espèce chimique	Caractère			
	Acide	Basique	Neutre	je ne sais pas
NaOH				
CH ₃ CH ₂ OH				
H ₂ S				
HCl				
NH ₃				
H ₂ O				
CO ₂				
NH ₄ ⁺				
OH ⁻				
CH ₃ COO ⁻				
S ²⁻				

Question 5 : A quoi est due la force d'un acide?

Question 5 bis :

Un acide concentré est un acide fort: oui non Je ne sais pas

Plus un acide est concentré plus il est fort: oui non Je ne sais pas

Un acide faible est un acide peu concentré: oui non Je ne sais pas

Question 6: Comment peut-on augmenter (baisser) l'acidité (la basicité) d'une solution?

Question 7 : Quand on dilue un acide (une base), comment évolue l'acidité (la basicité) de la solution obtenue?

Augmente pourquoi

Diminue pourquoi? .

Reste constante pourquoi? .

Je ne sais pas

Question 8: On met en contact un acide et une base. Dire brièvement ce qui se passe. Expliquer ce qui se passe à l'aide d'un modèle que vous connaissez en chimie.

Annexe 13 : Test soumis avant et après enseignement universitaire

1) Donner la définition d'un acide. Citer un exemple.

.....
.....
.....
.....
.....

2) Donner la définition d'une base. Citer un exemple.

.....
.....
.....
.....
.....

3) Quelle est la différence entre un acide fort et un acide faible ?

.....
.....
.....
.....
.....

4) Dans quel cas la relation $\text{pH} = -\log c$ est valable ?

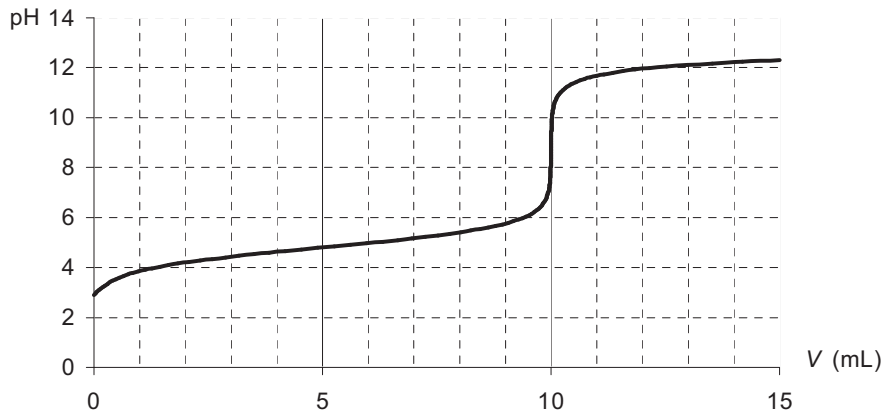
.....
.....
.....
.....
.....

5) A 25°C, le produit ionique de l'eau vaut :

- a. 10^{+7}
- b. 10^{-7}
- c. 10^{+14}
- d. 10^{-14}

Annexe 14 : Questionnaire soumis aux élèves de terminale et aux étudiants de 1^{ère} année d'université après enseignement

Titrages



Courbe de titrage de 10 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

1. Ecrire l'équation de la réaction du titrage.
2. Indiquer la partie de la courbe correspondant à la réaction du titrage. On indiquera sur la courbe le point A du début de cette réaction et le point B de la fin de cette réaction. Justifiez votre choix.
3. En quel(s) point(s) de la courbe peut-on dire qu'il y a un équilibre chimique ? Justifiez votre réponse.
4. On réalise maintenant le titrage de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe de titrage obtenue et la courbe précédente :

A : sont superposables B : n'ont aucun point commun C : passent par le même point d'équivalence D : passent par le même point de $\frac{1}{2}$ équivalence E : Je ne sais pas répondre

Entourez la réponse correspondant à votre choix
Justifiez votre réponse.

5. On veut titrer 100 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration 0,1 mol.L⁻¹ par une solution d'hydroxyde de sodium. Il faudra pour atteindre le point d'équivalence :

A : moins de 0,01 mole d'hydroxyde de sodium *B : 0,01 mole d'hydroxyde de sodium* *C : plus de 0,01 mole d'hydroxyde de sodium* *D : je ne peux pas répondre car il manque des données* *E : Je ne sais pas répondre*

Entourez la réponse correspondant à votre choix

Justifiez votre réponse.

6. On veut titrer 10 mL d'une solution d'acide éthanóique de concentration inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹. On ne dispose que d'indicateurs colorés. Parmi ceux figurant dans le tableau ci-dessous, lequel (ou lesquels) choisiriez vous ?
Justifiez votre choix.

Tableau 1 - Zone de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur*	Couleur		pK _A	Zone de virage	Centre de la zone de virage	Largeur de la zone de virage
	Forme acide	Forme basique				
Bleu de thymol (1 ^{ère} acidité)	Rouge	Jaune	1,5	1,2 - 2,8	2	1,6
Hélianthine (ou orangé de méthyle)	Rouge	Jaune	3,7	3,2 - 4,4	3,8	1,2
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	4,7	3,8 - 5,4	4,6	1,6
Rouge de méthyle	Jaune	Rouge	5,1	4,8 - 6,0	5,4	1,2
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	7,0	6,0 - 7,6	6,8	1,6
Rouge de phénol	Jaune	Rouge	7,9	6,8 - 8,4	7,6	1,6
Bleu de thymol (2 ^{ème} acidité)	Jaune	Bleu	8,9	8,0 - 9,6	8,8	1,6
Phénolphthaléine	Incolore	Rose	9,4	8,2 - 10,0	9,1	1,8

Calculs de pH

1. A 25°, le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 10^{-7} mol.L⁻¹ a pour valeur :

A : 7,0 B : 7,2 C : 6,0 D : 6,8 E : je ne sais pas répondre

Entourez votre réponse et justifiez la.

2. La solution d'un acide a un pH égal à 2,5. On la dilue 10 fois. Le pH est alors égal à 3,5. On peut en déduire que :

A : L'acide est fort B : L'acide est faible C : L'acide est un ampholyte D : On ne peut rien dire quand à la force de l'acide E : Je ne sais pas répondre

Entourez votre réponse et justifiez la.

3. On dispose de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque (pKa = 4,8) de concentration 0,01 mol. L⁻¹.

Comment peut-on connaître (sans effectuer de mesure) le pH de cette solution ?

Justifiez votre raisonnement.

4. On mélange 5mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol. L⁻¹ avec la solution précédente. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Justifiez votre raisonnement.

Solutions tampons

1. Parmi les solutions aqueuses A, B, C, D suivantes obtenues en mélangeant différentes espèces chimiques, indiquer celle(s) qui présente(nt) un caractère tampon.

Caractère « tampon »

Oui

A) 1 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ + 1 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ par litre de solution

B) 1 mole de NH_4Cl + 1 mole de NH_3 par litre de solution

€

C) 1 mole de HCl + 1 mole de NaCl par litre de solution

D) 1 mole de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ + 0,5 mole de NaOH par litre de solution

Justifiez votre (vos) réponse(s)

2. Le pH d'une solution tampon dépend-il de la dilution modérée de celle-ci ?

oui

non

je ne sais pas

3. On désire préparer une solution tampon de $\text{pH}=3,75$. Pour cela, on dispose de solutions aqueuses de même concentration molaire :

A : acide chlorhydrique

B : ammoniaque

C : acide méthanoïque

D : hydroxyde de sodium

$pK_a=9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; $pK_a=3,75$ pour le couple acide méthanoïque/ion méthanoate.

Indiquez les 2 solutions à employer pour préparer cette solution tampon et comment procéder.

4. Pour le couple acido-basique HA/A^- , à 25°C , on a $pK_a=5,1$. On dispose, à 25°C , de quatre solutions chacune de concentration molaire $c=0,1$ mole/l.

Solution A : de HA ; solution B : de Na^+ , A^- ; solution C : de H_3O^+ , Cl^- .

a) Partant de $v_0=100$ cm³ de solution A, quel volume v_1 de solution B faut-il ajouter à v_0 pour obtenir une solution tampon de $\text{pH}=5,1$?

b) Partant de $v_0=100$ cm³ de solution C, quel volume v_3 de solution B faut-il ajouter pour obtenir une solution tampon de $\text{pH}=5,1$?

Pour répondre à cette question on évitera les calculs mais on expliquera le raisonnement en se basant sur les espèces chimiques présentes dans la solution après le mélange.

Annexe 15 : Interviews d'une même population d'étudiants de 1^{ère} année SM avant et après enseignement

A15.1. Questionnaire guide pour les interviews

Liste de produits :

- Solution d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Liste de matériel :

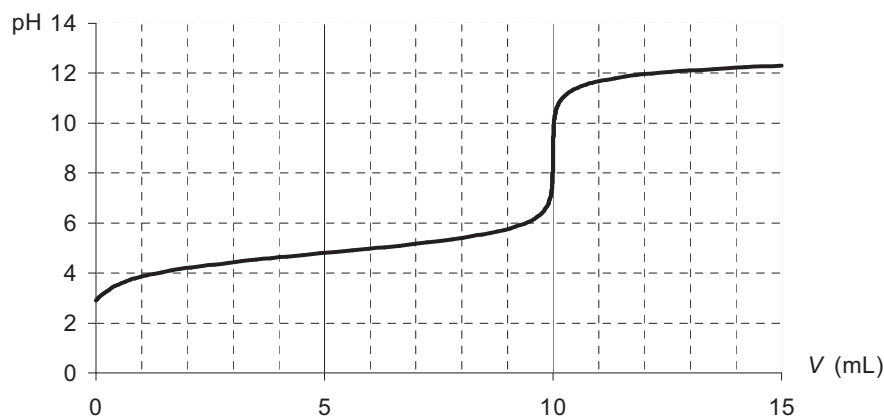
- Bêcher de 100 ml
- Firole jaugée de 100 ml
- Burette graduée de 25 ml
- Pipette de 10 ml
- pH-mètre étalonné
- Agitateur magnétique
- Pissette d'eau distillée
- Deux électrodes (électrode de verre et électrode de référence au calomel)
- Barreau aimanté

Nous versons dans le bêcher 10 ml de la solution d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ puis nous remplissons la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous nous proposons de suivre l'évolution du pH lorsqu'on ajoute progressivement la solution de soude (solution basique) à ce volume donné de la solution acide.

Question 1 : A votre avis, quelles sont les entités présentes dans le bêcher avant le dosage ?

Question 2 : Ecrire la réaction qui se produit lors du dosage

La courbe de dosage a cette allure :



Question 3 : Pouvez-vous m'indiquer sur la courbe le point du début de la réaction de dosage et le point de la fin de cette réaction ?

Question 4 : Cette courbe qui donne la variation du pH en fonction du volume de base ajouté présente quelques points particuliers. Lesquels d'après vous ?

Question 5 : Parmi les indicateurs colorés donnés ci-dessous quel est d'après vous le plus approprié pour ce dosage acide-base.

Tableau 1 - Zone de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques

Indicateur*	Couleur		pK _A	Zone de virage	Centre de la zone de virage	Largeur de la zone de virage
	Forme acide	Forme basique				
Bleu de thymol (1 ^{ère} acidité)	Rouge	Jaune	1,5	1,2 - 2,8	2	1,6
Hélianthine (ou orangé de méthyle)	Rouge	Jaune	3,7	3,2 - 4,4	3,8	1,2
Vert de bromocrésol	Jaune	Bleu	4,7	3,8 - 5,4	4,6	1,6
Rouge de méthyle	Jaune	Rouge	5,1	4,8 - 6,0	5,4	1,2
Bleu de bromothymol	Jaune	Bleu	7,0	6,0 - 7,6	6,8	1,6
Rouge de phénol	Jaune	Rouge	7,9	6,8 - 8,4	7,6	1,6
Bleu de thymol (2 ^{ème} acidité)	Jaune	Bleu	8,9	8,0 - 9,6	8,8	1,6
Phénolphthaléine	Incolore	Rose	9,4	8,2 - 10,0	9,1	1,8

Question 6 : On dispose de 10 ml d'une solution d'acide éthanóïque (pK_a=4,8) de concentration 0,01 mol.L⁻¹. Comment pouvez-vous connaître (sans effectuer de mesure) le pH de cette solution ?

Question 7 : On mélange 5 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol.L⁻¹ avec la solution précédente. D'après vous quel est le pH de la solution obtenue ?

Question 8 : Le pH de la solution S₁ d'acide éthanóïque de concentration 0,1 mol.L⁻¹ avant le début du dosage est égal à 2,90. A l'aide d'une pipette et d'une fiole jaugée appropriée, diluer 10 fois cette solution S₁ et mesurer le pH de la solution S₁' ainsi obtenue. Pouvez-vous prévoir quel serait le pH d'une solution S₁'' obtenue en diluant 10 fois la solution S₁' ?

A15.2. Tableau comparatif des réponses avant et après enseignement

Question 1 : A votre avis, quelles sont les entités présentes dans le bécher avant le dosage ?

Étudiant	Avant	Après
R.F.	<i>C'est-à-dire les entités dans l'acide. On a H⁺, CH₃CO₂⁻ et CH₃CO₂H.</i>	<i>On a H⁺, CH₃CO₂⁻ qui proviennent de la dissolution de l'acide éthanóïque. A titre de remarque, pouvez-vous me dire quelle est la différence entre entité chimique et substance chimique ? Les entités chimiques forment la substance, par exemple les entités OH⁻ et H⁺. La substance chimique est un composé tel que NaOH.</i>
Z.O.	<i>Les entités chimiques présentes sont : carbone, hydrogène, oxygène.</i>	<i>Les entités chimiques présentes sont : carbone graphite, hydrogène H₂, oxygène O₂ gaz. Ils proviennent tous de CH₃CO₂H.</i>

		<p>Pouvez-vous me dire quelle est la différence entre entité chimique et substance chimique ?</p> <p><i>Les entités chimiques, c'est à dire les produits tels que NaOH, HCl.....Concernant les substances chimiques, je me rappelle du mot mais je n'arrive pas à l'expliquer.</i></p>
K.O.	<p>Comme molécules ?</p> <p>Les entités chimiques qui sont présentes dans le bécher.</p> <p>CO_2, H, CH_3.</p>	<p><i>Les entités chimiques qui sont présentes dans le bécher sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.</i></p> <p>D'après vous quelle est la différence entre entité chimique et substance chimique ?</p> <p><i>Entité chimique veut dire un seul composé, un seul corps. Alors que substance chimique veut dire une solution chimique telle que NaOH. Dans notre cas, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène est un ensemble d'entités chimiques et CH_3CO_2H est une substance chimique.</i></p>
O.H.	$CH_3CO_2^-$, H^+ , H_2O .	<p>$CH_3CO_2^-$, H^+, OH^-.</p> <p>$CH_3CO_2^-$ provient de la dissociation de CH_3CO_2H dans l'eau, OH^- proviennent de l'eau et H^+ proviennent de la dissociation de CH_3CO_2H</p>
D.L.	$CH_3CO_2^-$, H_3O^+ .	<p><i>Les entités présentes dans le bécher sont : molécules : CH_3CO_2H, H_2O</i></p> <p><i>anions et cations : $CH_3CO_2^-$, H_3O^+.</i></p> <p>Pouvez me dire quelle est la différence entre entité chimique et substance chimique ?</p> <p><i>Entité chimique veut dire constituant d'une molécule alors que substance chimique veut dire molécule ou anion (cation).</i></p>
H.T.	<p><i>Les entités chimiques ?</i></p> <p>Oui.</p> <p>CH_3^+, CO_2, H_2^- je pense. J'ai oublié la bac.</p> <p>CH_3O^+, oh ! J'ai oublié.</p> <p>Elle regarde la formule sur la fiole du produit.</p> <p><i>Je ne sais plus, laissons comme ça : CH_3^+, CO_2H.</i></p>	<p>CH_3CO_2H, CH_3^+, CO_2^-, H^+ je pense. Je ne sais pas, j'ai oublié.</p> <p>Pouvez-vous me dire quelle est la différence entre entité chimique et substance chimique ?</p> <p><i>Les entités chimiques, c'est tout ce qui est atome, ion et molécule. A mon avis, entité chimique n'est autre que substance chimique.</i></p>
E.M.	H_2O , H_3O^+ , OH^- , CH_3CO_2	<p>La solution contient H_2O, H_3O^+, OH^-, $CH_3CO_2^-$</p> <p>N'importe quelle solution aqueuse contient H_2O; H_3O^+ et OH^- proviennent de la molécule de H_2O. $CH_3CO_2^-$ proviennent de CH_3CO_2H</p>
S.H.	<p><i>C'est-à-dire la réaction, on a H^2O c'est à dire eau C_2H_3,Un temps de réflexion....en principe ça c'est de l'année dernière, ...je suppose que c'est tout</i></p>	<p>H_2O parce que c'est un solvant et chaque solution contient un solvant. Puisque c'est un acide donc on a H^+. On a aussi H_3O^+.....un temps de réflexion...non on n'a pas H_3O^+. On a un couple rédox CH_3COOH/CH_3COO^- : CH_3COOH est</p>

		<i>acide et CH₃COO-....je l'ai oublié.</i>
A.R.	$CH_3, H^+, CO_2^{2-}, CH_3CO_2H$	Les espèces présentes avant le dosage sont CH ₃ COO ⁻ , OH ⁻ , H ₃ O ⁺ , CH ₃ COOH. CH ₃ COOH : acide faible lorsqu'on le met dans l'eau, il va faire une ionisation partielle pour donner CH ₃ COO ⁻ et H ₃ O ⁺ . OH ⁻ proviennent de l'eau. H ₃ O ⁺ proviennent de la combinaison de H ₂ O et de H ⁺ appartenant à CH ₃ COOH
L.G.	Les entités présentes dans le bécher avant le dosage sont : CH ₃ COO ⁻ et H ₃ O ⁺ .	CH ₃ CO ₂ H acide faible (je sais que HCl et NaOH sont forts, tous les autres sont faibles). CH ₃ CO ₂ ⁻ provient de l'ionisation de CH ₃ CO ₂ H dans l'eau. H ₃ O ⁺ provient aussi de l'ionisation de CH ₃ CO ₂ H dans l'eau.

Question 2 : Écrire la réaction qui se produit lors du dosage.

Etudiant	Avant	Après
R.F.	$CH_3CO_2H + NaOH \square CH_3CO_2^- + Na^+ + H_2O$	$CH_3CO_2H + NaOH \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + Na^+ + H_2O$ C'est une réaction totale.
Z.O.	$CH_3CO_2H + NaOH \square CH_3CO_2^- + Na^+ + H_2O$	$CH_3CO_2H + NaOH \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + OH^-$ Na ⁺ est un ion spectateur et CH ₃ CO ₂ H a un caractère acide. Il peut céder les électrons et les électrons cédés par l'acide vont être captés par la base. Vous êtes sûr qu'il y a des électrons qui entrent en jeu ? Oui.
K.O.	L'équation de la réaction, je me rappelle pas, non... Voilà ce que j'ai compris : $CH_3CO_2H + (Na^+, OH^-) \square COO^- Na^+ + H_2O$. Pour l'espace avant H ₂ O, il y a quelque chose qui manque mais je me rappelle pas.	$CH_3CO_2H + NaOH \rightleftharpoons CH_4 + COO^- + OH^-$. Je ne suis pas sûre de cette écriture
O.H.	$CH_3CO_2H + NaOH \square CH_3CO_2^- + Na^+ + H_2O$	$CH_3CO_2H + 2OH^- \rightarrow CH_3CO_2(OH)_2$
D.L.	$CH_3CO_2H + NaOH \square CH_3CO_2^- + H_3O^+ + OH^- + Na^+$	$CH_3CO_2H + NaOH \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+ + OH^- + Na^+$
H.T.	Les entités chimiques ne sont pas celles que j'ai donné avant : H ₃ O ⁺ + 2CO ⁻ $CH_3CO_2H + NaOH \square H_2O + Na^+ + 2CO^-$	$CH_3CO_2H \rightarrow CH_3^+ + CO_2^- + H^+$ NaOH $\rightarrow Na^+ + OH^-$ J'ai oublié comment l'écrire.
E.M.	Est-ce que CH ₃ CO ₂ H est un acide fort ?Un temps de réflexion....Il me semble que c'est faible. $OH^- + H_3O^+ \square 2H_2O$	$CH_3CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CO_2^- + H_2O$
S.H.	$CH_3CO_2H + NaOH \square Na^+ + CH_3COH + 2H_2O$	$CH_3COOH + NaOH \square Na^+ + CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$: équation du dosage
A.R.	$CH_3CO_2H + (Na^+ + OH^-) \square CH_3COO^- + H_2O + Na^+$	$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COO^- + H_2O + Na^+$
L.G.	$H_3O^+ + OH^- \square 2H_2O$ $CH_3COO^- + H_3O^+ + Na^+ + OH^- \square 2H_2O +$	$CH_3CO_2H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3CO_2^-$

	CH_3COONa	
--	-------------	--

Question 3 : Pouvez-vous m'indiquer sur la courbe le point du début de la réaction de dosage et le point de la fin de cette réaction ?

Etudiant	Avant	Après
R.F.	Toute la courbe	<i>Au point A : $pH=pK_a$, c'est là où commence la variation du pH qui m'indique le début de la réaction. Concernant le point B, je ne suis pas sûre parce que le pH devient constant.</i>
Z.O.	Le point A à environ 1mL, puis toute la courbe <i>Au début, c'est-à-dire à l'état acide donc le point A c'est le début de la réaction,. Après, elle va vers l'état basique, lorsque le pH devient supérieur à 8, la réaction s'arrête au point B.</i>	<i>Au point A commence la réaction parce que lorsque le volume de la base=0, le dosage n'a pas commencé. Au premier volume de NaOH, commence le dosage. Lorsque pH devient constant, c'est là où finit la réaction de dosage</i>
K.O.	Le point A à environ 1mL, le point B après le saut de pH	<i>. La réaction de dosage commence au point A parce qu'on a commencé à ajouter NaOH. Le point B est le dernier point de la courbe, c'est constant, il n'y a plus de variation</i>
O.H.	Le point A à environ 1mL, le point B après le saut de pH <i>Au point B, elle va devenir constante</i>	<i>Le point A, c'est là où commence la réaction. Le point B, c'est le point de la fin de cette réaction parce qu'ici la courbe devient constante. Et il me montre l'emplacement du point B sur la courbe.</i>
D.L.	Toute la courbe	<i>Au point A, NaOH en se dissociant donne OH^- et Na^+. Les OH^- vont attaquer les H_3O^+ provenant de la dissociation de CH_3CO_2H jusqu'à ce qu'il n'y aura plus de H_3O^+ . Au point B, il n'y aura plus de H_3O^+ <i>Au point A, il y a variation brusque de pH.</i></i>
H.T.	<i>Quelle question !.</i> Toute la courbe	<i>Le point A, c'est là où on a commencé à ajouter la base. Au point B, on a un palier, NaOH ne réagit plus.</i>
E.M.	toute la courbe <i>Au point B, vers la fin de la réaction, le pH devient constant</i>	<i>Le point A c'est le point où commence la variation du pH alors qu'au point B, le pH devient constant</i>
S.H.	De $v = 0$ à après le saut de pH	<i>A l'instant où le dosage commence, NaOH réagit avec CH_3COOH donc dès qu'il y a variation de la courbe, c'est là où commence la réaction à l'instant t_0 donc au point A débute la réaction. Le point de la fin de la réaction est le point B, la réaction devient constante c'est à dire on a équilibre.</i>
A.R.	Saut de pH <i>On a un acide faible, son pH aux alentours de 3 et 4, c'est-à-dire < 7. A la fin du dosage, on aura basique, c'est-à-dire $pH > 7$.</i>	<i>J'ai choisi A le point du début de la réaction parce que le pH correspondant à ce point < 5 donc on est encore dans la zone acide et le point B, je l'ai choisi de telle sorte que le pH correspondant > 10 : milieu basique.</i>

L.G.	Toute la courbe	<i>Au point A, le volume de la base ajoutée=0, c'est en ce point où commence la réaction. Au point B, on n'ajoute plus NaOH.</i>
-------------	-----------------	--

Question 4 : Cette courbe qui donne la variation du pH en fonction du volume de base ajouté présente quelques points particuliers. Lesquels d'après vous ?

Etudiant	Avant	Après
R.F.	<i>Le point de 1/2 équivalence et le point d'équivalence. Je prends la tangenteet elle commence à tracer deux tangentes à la courbe. On prend la moitié de ça, j'ai oublié. On trace les tangentes puis on prend la moitié de cette droite, on attache par la courbe, on projette sur l'axe. C'est ça le point d'équivalence, je ne suis pas sûre d'elle (pour elle point d'équivalence c'est féminin). L'idée est dans ma tête mais j'ai tout oublié. Par exemple $V=10$ correspond au point d'équivalence. On prend la moitié, on projette sur la courbe et on détermine les coordonnées du point de 1/2 équivalence.</i>	<i>Le point de 1/2 équivalence et le point d'équivalence. Par la méthode des tangentes, je dessine le point d'équivalenceet elle commence à tracer deux tangentes à la courbe. A l'équivalence, on a nombre de CH_3CO_2H=nombre de $NaOH$. Pour le point de 1/2 équivalence, je prends $V_{eq}/2$ puis je fais la projection pour dessiner le point de 1/2 équivalence.</i>
Z.O.	<i>Point d'inflexion....base forte avec acide faible, donc elle a deux points d'inflexion : A est le premier point d'inflexion et après on a le deuxième point d'inflexion.</i>	<i>On a le point d'équivalence, on a vu ça au bac . N'oublie pas qu'on est en 1ère année SM. On prend les tangentes à la courbe, la perpendiculaire puis le milieu de la perpendiculaire, je le projette sur la courbe et on obtient le point d'équivalence. $NaOH$ est une base forte donc acide faible/base forte, sa courbe donne deux points d'équivalence. Non un point d'équivalence et un point de 1/2 équivalence. Qu'est ce que ça représente pour vous l'équivalence ? Dans cette zone c'est à dire au point d'équivalence, on a milieu neutre c'est à dire $pH=7$. Non le premier point que j'ai dessiné n'est pas le point de 1/2 équivalence, c'est le point d'équivalence. Vous savez pourquoi ? Parce que le point d'équivalence a pour coordonnées VE et pHE donc le point de 1/2 équivalence lui correspond un volume=$VE/2$. Au bac, on nous a dit que la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte admet deux points d'équivalence. Pouvez me marquer le point de 1/2 équivalence sur la courbe ? Oui.....Et elle dessine $E1/2$.</i>
K.O.	<i>Ça c'est le premier point. Et elle me montre le point de 1/2 équivalence sur la courbe. Le 2^{ème} point par la méthode des tangentes Elle hésite entre le point A et le vrai point</i>	<i>Par la méthode des tangentes on peut faire ressortir le point d'équivalence. Et elle me montre le point d'équivalence sur la courbe. A l'équivalence, la solution est neutre, elle</i>

	<p>de $\frac{1}{2}$ équivalence. Je ne sais pas lequel est le point de $\frac{1}{2}$ équivalence et puis on a le point d'équivalence. Ce point me semble intéressant. Plus que 7 la solution devient basique, à partir de ce point il n'y a plus variation et ça devient constant. Qu'est-ce qui devient constant ? Le pH.</p>	<p>n'est ni acide, ni base. Le point de $\frac{1}{2}$ équivalence lui correspond $V/2$ et V, c'est à dire le volume correspond à l'équivalence.</p>
O.H.	<p>On a un point d'équivalence E et l'autre je l'ai oublié. On a un point là et un point là et on fait deux droites tangentes pour déterminer le point d'équivalence. On divise 10 par 2 par exemple, on a 5 et on projette et on aura le point de $\frac{1}{2}$ équivalence E'.</p>	<p>On a un point d'équivalence E et un point de $\frac{1}{2}$ équivalence E'. Par la méthode des tangentes, je trace la médiatrice et je fais sortir le point d'équivalence E. A l'équivalence, ...et il se tait...j'ai oublié. Pour le point E', on prend V_e, c'est à dire le volume correspondant au point d'équivalence, on le divise par 2, ça tombe sur 5, je projette sur la courbe et j'obtiens E' c'est à dire le point de $\frac{1}{2}$ équivalence.</p>
D.L.	<p>Point d'équivalence et point de $\frac{1}{2}$ équivalence. Ah ! Non, parce que acide faible par base forte donc pas de point de $\frac{1}{2}$ équivalence et le point d'équivalence c'est par la méthode des tangentes. Elle prend une règle et commence par tracer et marque sur la courbe le point d'équivalence.</p>	<p>On a le point d'équivalence et en ce point $nOH^- = nH_3O^+$. J'ai oublié le nom de la méthode avec laquelle on va dessiner E_{éqv}. Y a-t-il un autre point particulier. Non</p>
H.T.	<p>Point d'équivalence et point de $\frac{1}{2}$ équivalence</p>	<p>On a un point d'équivalence et un point de $\frac{1}{2}$ équivalence. Pour l'équivalence, j'ai fait les tangentes à la courbe et le point d'équivalence passe par le milieu du segment. De la même manière, je fais les tangentes pour déterminer le point de $\frac{1}{2}$ équivalence et il passe par le milieu du segment. On est à l'équivalence lorsque la réaction de dosage est équilibrée c'est à dire lorsque le réactif en excès est terminé, il s'est transformé totalement en produit.</p>
E.M.	<p>Point d'équivalence et point de $\frac{1}{2}$ équivalence</p>	<p>On a le point d'équivalence et le point de $\frac{1}{2}$ équivalence. Le point d'équivalence, on l'obtient par la méthode des tangentes. Concernant le point de $\frac{1}{2}$ équivalence, on fait $V_{éq}/2$, on projette sur les deux axes et on obtient $V_{éq}/2$ et $pH_{1/2}$.</p>
S.H.	<p>On a le point d'équivalence et le point de $\frac{1}{2}$ équivalence. En principe, ça se fait avec les tangentes d'après ce que je vois.....Elle prend une règle et elle commence par tracer puis elle écrit sur la courbe éq et $1/2éq$</p>	<p>On a le point d'équivalence et le point de $\frac{1}{2}$ équivalence. Le point d'équivalence, on le détermine par la méthode des tangentes et le point de $\frac{1}{2}$ équivalence, on le détermine aussi par la méthode des tangentes</p>
A.R.	<p>Point d'équivalence et point de $\frac{1}{2}$ équivalence. Elle commence à tracer deux tangentes à la courbe, la perpendiculaire et puis la moitié de cette perpendiculaire.</p>	<p>Point d'équivalence et point de $\frac{1}{2}$ équivalence : le point d'équivalence, on le détermine par la méthode des tangentes. Pour le point de $\frac{1}{2}$ équivalence, on projette le point d'équivalence pour savoir</p>

	<i>On fait la projection du point d'équivalence sur l'axe des volumes, je divise par deux pour trouver le volume correspondant au point de 1/2 équivalence et enfin je projette sur la courbe pour avoir ce point de 1/2 équivalence.</i>	<i>le volume correspondant=10 ml donc le volume correspondant à la 1/2 équivalence=5 ml. On projette sur la courbe et on détermine le point de 1/2 équivalence.</i>
L.G.	<i>Point d'équivalence et point de 1/2 équivalence.</i>	<i>On a un point d'équivalence et un point de 1/2 équivalence. On détermine le point d'équivalence par la méthode des tangentes. On a un point d'équivalence, on regarde donc le volume correspondant. Puisqu'on a un dosage d'un acide faible par une base forte alors on a point d'équivalence et point de 1/2 équivalence et le point de 1/2 éq a un volume qui est égal à $V_{eq}/2$. Pouvez-vous m'expliquer la notion d'équivalence ? équivalence veut dire nombre de base ajouté=nombre d'acide présent dans la solution. Nombre de quoi ? Nombre de H_3O^+. L'acide présent dans la solution c'est H_3O^+ parce que $CH_3CO_2^-$ est une base. Autrement dit l'équivalence veut dire nombre de moles d'acide présent dans la solution=nombre de moles de base ajoutée.</i>

Question 5 : Parmi les indicateurs colorés donnés ci-dessous quel est d'après vous le plus approprié pour ce dosage acide-base.

Etudiant	Avant	Après
R.F.	<i>Il faut que le pH de l'équivalence inclus dans la zone de virage. Un silence.....elle réfléchit. D'après la courbe je pense, que c'est le Bleu de thymol (2^e acidité), mais je ne crois pas. Pourquoi ? Parce que le pH.....On passe à la question suivante</i>	<i>Le pH de l'équivalence doit être dans la zone de virage de l'indicateur coloré choisi, donc entre 7 et 8, donc je choisis le rouge de phénol.</i>
Z.O.	<i>Normalement, on doit savoir le pH de la solution au point d'inflexion pour savoir quel indicateur. Phénophtaléine. Pourquoi ? Sa zone de virage est entre 8,2 et 10 et le pH correspondant au point d'inflexion est entre 8 et 10.</i>	<i>Le premier point de la courbe correspond au pKa du mélange, non c'est le pKa de l'acide. L'Héliantine est plus précis que le Bleu de thymol (1^{ère} acidité). La zone de virage du Bleu de thymol est très limité à 2,8 alors que notre pH commence à 2,8 donc le plus précis est l'Héliantine.</i>
K.O.	<i>Le Bleu de bromothymol. Pourquoi ? Le point d'équivalence appartient à cet indicateur. C'est-à-dire ? Cet indicateur change de l'acide vers la base ou de la base vers l'acide. C'est l'indicateur qui change ?</i>	<i>On projette E_{eqv} sur la courbe pour faire sortir $pH_{eqv}=8,8$. Il faut que pH_{eqv} appartient à la zone de virage de l'indicateur donc c'est la phénophtaléine. Elle hésite un peuNon c'est le bleu de thymol parce que le centre de la zone de virage est 8,8, donc c'est lui le plus approprié.</i>

	<i>Non, la couleur de la solution qui change .</i>	
O.H.	<p><i>On fait sortir le pH du point d'équivalence . Je ne connais pas E mais à peu près ça tombera les deux indicateurs suivants : Bleu de thymol (2^e acidité) et Phénophtaléine. Pourquoi ? Parce que le pH du point d'équivalence appartient à la zone de virage des deux indicateurs. Soit l'un soit l'autre : si pH=8,1 on choisit Bleu de thymol, si pH=8,2, on choisit Phénophtaléine. Je ne connais pas le pH de l'équivalence. Comment peut-on savoir le pH correspondant au point d'équivalence ? On fait les tangentes, on dessine E puis on projette et on aura pH_E</i></p>	<i>A mon avis, c'est la phénolphtaleine parce que le pH correspondant à l'équivalence appartient à sa zone de virage.</i>
D.L.	<i>Phénophtaléine parce que sa zone de virage contient le pH de la solution et elle montre par le doigt sur la courbe le pH correspondant au point d'équivalence</i>	<i>Phénophtaléine parce que sa zone de virage contient le pH du point d'équivalence. C'est l'indicateur le plus approprié mais on peut aussi prendre le bleu de thymol (2^e acidité) dans le cas où on ne dispose pas de phénolphtaleine sur la paillasse.</i>
H.T.	<p><i>Phénophtaléine parce qu'il est dans la zone de virage où il y a équivalence. Écoutez, est-ce que je peux changer ? Oui. Le plus précis est le bleu de thymol (2^e acidité) parce que sa zone de virage encadre le point d'équivalence.</i></p>	<i>Je pense que c'est le bleu de thymol (2^e acidité) parce que sa zone de virage contient le pH de l'équivalence.</i>
E.M.	<p><i>Bleu de bromothymol. Pourquoi ? Parce que sa zone de virage contient le pH de l'équivalence. Rouge de phénol parce que sa zone de virage.....je suppose que ce que j'ai répondu est faux. Dosage fort/fort, pH_{Éq}=7 ; fort/faible, pH_{Éq} soit supérieur soit inférieur à 7, je ne suis pas sûre de moi-même. Comment peut-on savoir le pH correspondant au point d'équivalence ? Géométriquement, le pH_{Éq} peut être connu par la méthode des tangentes mais on nous a dit que c'est hors programme.</i></p>	<i>La zone de virage de l'indicateur coloré encadre le pH_{Éq}. L'indicateur coloré le plus approprié pour ce dosage est la phénolphtaleine. Pour le bleu de thymol (2^e acidité), on ne peut pas s'en servir parce qu'on a un monoacide.</i>
S.H.	<i>Il faut que le point d'équivalence soit dans la zone de virage, encadré. En principe, ces deux derniers nous donnent le même résultat, nous donnent l'encadrement du point d'équivalence : Bleu de thymol (2^e acidité) et Phénophtaléin</i>	<i>On a le point de 1/2 équivalence égal au pKa de la réaction, on le projette sur l'axe, on trouve pKa. On choisit l'indicateur coloré dont la zone de virage contient le pH correspondant au point d'équivalence. Son pH est presque égal à 9 donc on peut choisir le bleu de thymol (2^e acidité) et la phénolphtaleine parce que leur zone de virage encadre le pH de l'équivalence. Au début, j'ai cru que la zone de virage</i>

		encadre le pH puis je me suis rappelé que la zone de virage doit encadrer le pH à l'équivalence. Le plus précis est le bleu de thymol parce que la largeur de sa zone de virage 1,6 est plus petite que 1,8, en plus le centre de la zone de virage est égal à 8,8, c'est proche du pH à l'équivalence.
A.R.	Je regarde le point d'équivalence et je mesure le pH correspondant. Je fais une projection sur le pH, le pH correspondant au point d'équivalence est égal à 8,5. Sur le tableau, je regarde la colonne zone de virage et je vois où est-ce que mon pH se trouve. D'après ce que je vois, c'est la phénophtaléine qui convient le mieux. J'ai lu sur le tableau, centre de la zone de virage 8,8 ; donc 8,8 convient le mieux. Alors notre indicateur sera Bleu de thymol (2 ^{ème} acidité) au lieu de Phénophtaléine.	On projette le point d'équivalence sur l'axe des pH et on détermine le pH correspondant puis je choisis l'indicateur coloré dont sa zone de virage encadre le pH _{Éqv} . pH _{Éqv} =8,7 donc l'indicateur coloré choisi est la phénolphtaleine parce que sa zone de virage encadre bien le pH à l'équivalence.
L.G.	Phénophtaléine parce que sa zone de virage encadre le pH du point d'équivalence, c'est tout	On choisit l'indicateur coloré de telle sorte que sa zone de virage encadre le pH du point d'équivalence. Donc à mon avis c'est la phénolphtaleine

Question 6 : On dispose de 10 ml d'une solution d'acide éthanoïque (pKa=4,8) de concentration 0,01 mol.L⁻¹. Comment pouvez-vous connaître (sans effectuer de mesure) le pH de cette solution ?

Étudiant	Avant	Après
R.F.	$pH = 10^{-pKa}$ donc $pH = 10^{-4,8}$. C'est ça ma réponse.	$pH = 10^{-pKa}$ puisque c'est un acide faible
Z.O.	Normalement, on a un acide faible, il a deux points d'inflexion. Le premier point d'inflexion c'est le pKa et c'est ça le pH de la solution.	CH ₃ CO ₂ H est un acide faible, donc on écrit les équations de réactions, le principe d'électroneutralité, le principe de conservation de la matière, la loi d'action de masse puis les approximations. Ainsi on aura l'expression du pH. Je vérifie les approximations, si non je résouds une équation du second degré pour déterminer la valeur du pH.
K.O.	$pKa = \frac{1}{2} pH$ ou $pKe = \frac{1}{2} pH$. J'ai oublié, on a vu ça au bac. Elle gribouille sur sa feuille. Non je n'ai aucune idée.	Il y a une formule. L'acide éthanoïque est un acide faible d'après la courbe. Il y a une formule qui contient le pKe et le pKa mais je me rappelle pas.
O.H.	On fait les approximations ? Un silence.....Acide faible, son pH..... On fait les approximations : Les équations chimiques, les espèces chimiques présentes puis l'électronégativité, c'est-à-dire +=-. J'ai oublié tout ça. Enfin, on trouve $pH = 10$ quelque chose J'ai oublié, je les ai tous appris. On a pKa, on a tous mais j'ai oublié. Acide faible ça veut dire Ka très très grande. Je pense que $pH = 10^{-pKa}$ ou $pKa = 10^{-pH}$. Non $pH = -\log pKa$, non j'ai oublié. Passons à	CH ₃ CO ₂ H est un acide faible parce que son Ka est très faible de l'ordre de 10 ^{-4,8} $pH = -\log c$, cette formule est valable pour les acides forts. Est ce que notre acide est fort ou faible ? A non, c'est un acide faible. $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$ $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ $Ka = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$ P.E.N : $= [CH_3CO_2^-] + [OH^-] = [H_3O^+]$ milieu acide donc $[OH^-] \ll [H_3O^+]$, alors $[CH_3CO_2^-] = [H_3O^+]$

	<i>l'autre question. L'année dernière, j'ai tout appris, j'ai eu 16 au Bac. Tout a été embrouillé dans ma tête.</i>	$c=[CH_3CO_2H]$ $K_a=[H_3O^+]^2/c$ d'où $10^{-2pH}/c=K_a$ alors $10^{-2pH}=K_a.c$ $10^{-2pH}=10^{-pK_a}.c$ d'où $-2pH=-pK_a+\log c$, $2pH=pK_a-\log c$ d'où l'on aura $pH=1/2(pK_a-\log c)$. Et voilà je remplace c et pK_a par leur valeur et j'aurai la valeur du pH.
D.L.	<i>Point de 1/2 équivalence, $pH=pK_a$</i>	CH_3CO_2H est un acide faible parce qu'on a son pK_a . Soit la réaction $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$ Les entités : CH_3CO_2H , $CH_3CO_2^-$, H_3O^+ P.E.M : $[H_3O^+]=[CH_3CO_2^-]=c$ C.M : $[CH_3CO_2H]+[CH_3CO_2^-]=c$ $K_a=[H_3O^+][CH_3CO_2^-]/[CH_3CO_2H]$ Approximation : $[CH_3CO_2^-] \ll [CH_3CO_2H]$ acide faible donc $[CH_3CO_2H]=c$ d'où $K_a=[H_3O^+]^2/c$ $[H_3O^+]^2=cK_a$ d'où $2\log [H_3O^+]=\log c+\log K_a$ $-2\log [H_3O^+]=-\log c-\log K_a$ alors $pH=1/2(pK_a-\log c)$
H.T.	<i>D'après la courbe, on a à la 1/2 équivalence c'est pK_a. On projette sur l'axe et on connaît le pH à peu près 4,75.</i>	CH_3CO_2H est un acide fort, son $pH=1/2pK_a + c$. Vous êtes sûre que CH_3CO_2H est un acide fort ? Non, je ne suis pas sûre. Pourquoi ? Parce que j'ai oublié les formules, pourtant on les a bien traités.
E.M.	<i>un temps de réflexion.....je n'ai aucune idée.</i>	L'acide éthanoïque est un acide faible, $pH=1/2(pK_a-\log c)$. Normalement, on aboutit à cette formule par les équations, C.N.E,je vais essayer... $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$ Les espèces présentes : OH^- , H_3O^+ , $CH_3CO_2^-$ C.N.E : $[OH^-] + [CH_3CO_2^-]=[H_3O^+]$ C.M : $c=[CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-]$ $K_a=[H_3O^+][CH_3CO_2^-]/[CH_3CO_2H]$ Approximation : acide faible $[CH_3CO_2^-] \ll [CH_3CO_2H]$ $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ D'où $[CH_3CO_2^-]=[H_3O^+]$ et $c=[CH_3CO_2H]$ donc $K_a=[H_3O^+]^2/c$ $\log K_a=2\log [H_3O^+]-\log c$ $-\log K_a=-2\log [H_3O^+]+\log c$ $pK_a=2pH+\log c$ d'où $pH=1/2(pK_a-\log c)$ Autrement dit c'est comme si on a fait le dosage par la base.
S.H.	<i>D'après ce que je me rappelle, il y a deux dosages, parfois dosage acide par la base, parfois dosage base par l'acide. Dans le cas du dosage d'une acide par une base, le</i>	CH_3CO_2H est un acide fort donc $pH=10-pK_a$Elle met un temps un temps de réflexion.....On passe à la question suivante

	<i>pH de la solution est $pH=pKa$. pKa de quoi ? pKa de la solution acide</i>	
A.R.	$pH=10^{-pKa}=10^{-4,8}$	<p>Elle met un temps de réflexion.....$Ka=10^{-pKa}=10^{-4,8}$ $Ka=[H_3O^+][CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ Les espèces présentes : CH_3COO^-, H_3O^+, OH^- C.M : $C_0=[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$ N.E : $[CH_3COO^-] + [OH^-]=[H_3O^+]$ Les approximations CH_3CO_2H est un acide faible donc $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ Le milieu est acide $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ $C_0 = [CH_3CO_2H]$ et $[CH_3COO^-] = [H_3O^+]$ $Ka = [H_3O^+]^2 / C_0$ d'où $[H_3O^+] = (Ka C_0)^{1/2}$ $\log[H_3O^+] = 1/2 \log(Ka C_0)$ $\log[H_3O^+] = 1/2 (\log Ka + \log C_0) = 1/2 (pKa + \log C_0)$ d'où $pH = 1/2 (pKa + \log C_0)$ je remplace pKa par sa valeur et C0 par sa valeur et j'aurai la valeur du pH. Elle met un temps de réflexion. Elle n'est pas sûre d'elle même. On détermine le réactif en défaut.</p>
L.G.	$pH = \frac{1}{2}(pKa - \log c)$	<p>$Ka = [H_3O^+][CH_3CO_2^-]/[CH_3CO_2H]$ milieu acide : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$ acide faible : $[CH_3CO_2H] = c$ donc $Ka = [H_3O^+]^2 / c$ soit $10^{-2pH} = Ka.c$, $-2pH = \log Ka + \log c$ d'où $pH = (pKa - \log c).1/2$ Je remplace pKa par sa valeur et c par sa valeur et je détermine la valeur du pH.</p>

Question 7 : On mélange 5ml d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,01 mol.L⁻¹ avec la solution précédente. D'après vous quel est le pH de la solution obtenue ?

Etudiant	Avant	Après
R.F.	<i>J'ai oublié, je ne sais pas.</i>	<i>C'est comme si on a un dosage, non on n'a pas dosé, on a ajouté la solution.....Un temps de réflexion.....non je ne sais pas.</i>
Z.O.	<i>Normalement, on a un acide faible, il a deux points d'inflexion. Le premier point d'inflexion c'est le pKa et c'est ça le pH de la solution.</i>	<i>Son pH > 7 il va prendre le caractère basique parce que NaOH est une base forte</i>
K.O.	<i>D'après ce que je me rappelle $pH = \frac{1}{2} pKe$, $pKe = 14$. Ma réponse est fautive. Si c'est de la physique, je vous répondrai, mais la chimie non.</i>	<i>Aucune idée.</i>
O.H.	<i>Le pH reste le même. Pourquoi ? Peut être parce que même concentration</i>	<i>$pH' = 1/2(pKa - \log c')$ avec $c' = c CH_3CO_2H$. $v CH_3CO_2H / v CH_3CO_2H + v NaOH$ $c' = 0,01.10/15 = c'$.....Je ne suis pas sûr de ce raisonnement</i>
D.L.	<i>Il reste le même.</i>	<i>On fera la même approximation que</i>

	<p>Pourquoi ? Elle met un temps de réflexion...parce que $pH=pKa$ de l'acide éthanóïque</p>	<p>précédemment en ajoutant OH^- $CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$ $CH_3CO_2H + NaOH \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+ + OH^- + Na^+$ Entité chimique CH_3CO_2H, anion, cation $CH_3CO_2^-$, H_3O^+, OH^-, Na^+ P.E.N : $[OH^-] + [CH_3CO_2^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$ Acide faiblement dissocié : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$; Na^+ ion inerte $[CH_3CO_2^-] = [H_3O^+]$ P.M : $[CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] = c$ Acide faible : $[CH_3CO_2^-] \ll [CH_3CO_2H]$ $[CH_3CO_2H] = c$ $Ka = [H_3O^+][CH_3CO_2^-] / [CH_3CO_2H] = [H_3O^+]^2 / c$ $[H_3O^+]^2 = cKa$ d'où $2 \log [H_3O^+] = \log c + \log Ka$ Alors $pH = 1/2(pKa - \log c)$ non je pense que $pH = 1/2(pKa - \log c + pKe)$, je n'ai pas su faire sortir cette formule.</p>
H.T.	<p>Je ne vais pas répondre, je pense qu'il y a beaucoup de calcul.</p>	<p>Je ne peux pas répondre parce que j'ai tout oublié.</p>
E.M.	<p>Autrement dit, c'est comme si on a dosé une solution acide par une solution basique donc pH devient basique. D'après ce que j'ai compris de la question, vous voulez savoir, est-ce que c'est un pH acide ou basique et non pas la valeur du pH. Quand on les met en contact, il va y avoir dosage acido-basique. Mais, dans la question, ce n'est pas précisé dans quel état, est-ce qu'au début ?, est-ce qu'à l'équivalence ?</p>	<p>Autrement dit c'est comme si on a fait le dosage par la base. C.N.E : $[OH^-] + [CH_3CO_2^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$ C.M : $C_0 = [Na^+]$; Na^+ est un observateur, il ne rentre pas dans la réaction. $c = [CH_3CO_2H] + [CH_3CO_2^-] = [Na^+]$ Approximation : $[CH_3CO_2H] / [CH_3CO_2^-] < 0,05$ approximation valable. Si non on revient sur l'approximation et on ne l'adopte pas. La réaction de dosage est la suivante : $CH_3CO_2H + OH^- \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_2O$, $Ka = [H_3O^+][CH_3CO_2^-] / [CH_3CO_2H]$ $[OH^-] / [H_3O^+] < 0,05$, l'approximation est valable, sinon on ne l'adopte pas.</p>
S.H.	<p>En principe, il y a une formule pour savoir son pH, mais moi maintenant je me rappelle pas. Elle gribouille sur son papier, elle écrit : S1 { $c=0$, En principe, elle a une formule, déjà le pH de la 1^{ère} solution c'est pKa et puisqu'on a les concentrations et le volume, il y a une formule bien déterminée pour savoir le pH de cette solution.</p>	<p>$pH = 1/2(pKa + \log c)$, je me rappelle pas des équations.....c, on la détermine en fonction de C_1 et C_2</p>
A.R.	<p>Un temps de réflexion.....Est-ce que c'est le dosage de départ ? Non Ici la concentration n'a pas d'influence. Même si les concentrations sont les mêmes,</p>	<p>On a fait un exemple de ce type en TD. Elle met un temps de réflexion. Elle n'est pas sûre d'elle même. On détermine le réactif en défaut.</p>

	<i>elles n'ont pas le même pH. Peut être pH est dans la zone de 7,2 ; 7,3. Parce que si on a fait un dosage, on a un acide et on lui a ajouté une base, donc le pH va varier. Ici je me suis concentré sur la courbe, c'est comme si on a un dosage.</i>	
L.G.	<i>Non je ne vois pas mais je pense que le pH de cette solution est la somme des deux pH des deux solutions</i>	<i>On peut déterminer d'après la courbe. Ah non les concentrations ne sont pas les mêmes. Nombre de moles d'acide > nombre de moles de la base signifie que le pH de ce mélange n'est autre que le pH de l'acide c'est à dire le pH de la solution précédente.</i>

Question 8 : Le pH de la solution S1 d'acide éthanóique de concentration $0,1\text{mol.L}^{-1}$ avant le début du dosage est égal à 2,90. A l'aide d'une pipette et d'une fiole jaugée appropriée, diluer 10 fois cette solution S₁ et mesurer le pH de la solution S'₁ ainsi obtenue. Pouvez-vous prévoir quel serait le pH d'une solution S''₁ obtenue en diluant 10 fois la solution S'₁ ?
D'après vous qu'est-ce que ça veut dire d'abord dilution ?

Etudiant	Avant	Après
R.F.	<i>Dilution, ça veut dire diminuer de la concentration ou plus exactement, ça veut dire on ajoute l'eau. pH''₁ sera 2,9 parce qu'il y a conservation de la matière. Un silence.....elle réfléchit. Non, il n'y a pas de conservation de la matière, parce qu'en diluant, le pH augmente d'après ce que je vois. pH augmente.....un silence, elle réfléchit. pH''₁ sera 4,9. Lorsqu'on a fait une dilution, le pH a augmenté de 1,4. Non ce n'est pas comme ça la raisonnement..... Je pense que c'est 4,9.</i>	<i>La concentration de S'1 n'est pas la même que S1, il en est de même de S''1. pH''1 sera fonction de c''1, puisque la concentration changera, le pH changera aussi, c'est tout ce que je sais. Pouvez m'expliquer encore mieux ? La solution S1 a un pH égal à 2,90. En diluant cette solution, le pH de la solution obtenue S'1 obtenue va être supérieur au pH de la solution S1. Etant égal à 3,5, l'augmentation du pH était de l'ordre de 0,6. Comment avez-vous fait ? Tout simplement $3,5-2,9=0,6$. Donc le pH de la solution S''1 va être $pH''1=pH'1+0,6=3,5+0,6=4,1$.</i>
Z.O.	<i>Ça veut dire l'eau et elle fait un geste avec sa main droite autrement dit on verse l'eau. On cherche la différence entre pH1 et pH'1, et cette différence, c'est la même avec laquelle pH'1 va augmenter et on aura la valeur de pH''1. De pH1 à pH'1 on a fait 20 fois la dilution donc la différence entre pH1 et pH'1 est 1,4. De pH1 à pH'1, le pH a augmenté de 1,4 et de pH'1 à pH''1 le pH a augmenté de 2,8 parce que le dilution est 2 fois. Donc pH''1=3,5+2,8=6,3.</i>	<i>pH''1 va être supérieur à pH1 et à pH'1. Lorsqu'on a dilué S1, on a remarqué que le pH a augmenté. Donc automatiquement pH'1 va augmenter après dilution de S'1. $pH'1-pH1=3,5-2,90=0,6$, donc $pH''1=3,5+0,6=4,1$. Je me suis rendue compte que tout ce que j'ai dans ma tête provient du Bac, je n'ai rien oublié du Bac alors que du 1er semestre, je n'ai rien retenu. L'enseignant du secondaire arrive à me faire comprendre. Le professeur de la fac, il y a beaucoup de choses qu'i dépasse, tout est supposé connu pour lui. Le prof du cours, je sens qu'il connaît tout, vous ne pouvez pas le faire reculer pour qu'il vous explique tout. Le prof du lycée a des connaissances limitées et il arrive bien à nous faire comprendre. Le prof du lycée</i>

		est plus proche de nous. A la fac, j'ai honte de poser des questions. Alors que chez le prof du TD, je comprends aussi bien le cours que le TD. Le prof de TD arrive à nous faire comprendre la notion. Il nous change parfois les méthodes.
K.O.	Je ne sais pas. $pH''1=(3,4-2,9)+3,4$ d'après la logique.	Après ajout de l'eau, le pH a augmenté. On a $pH1=2,90$ et $pH'1=3,5$ donc $pH''1=3,5+(3,5-2,9)$, c'est tout ce que je sais. Le pH déjà va augmenter.
O.H.	Ça veut dire on ajoute l'eau. On peut prévoir $pH''1$, j'ai oublié mais d'après ce que je sais c'est qu'on divise quelque chose par 10 c'est-ce que je me rappelle, j'ai oublié.	On a S1 qui a un $pH=2,90$. Nous avons pris 10 ml de S1 dans une fiole de 100 ml et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, alors la solution S'1 a un $pH'1=3,5$. Il me répète l'énoncé pour justifier sa réponse. Une fois qu'on a dilué 10 fois S'1, on est en milieu neutre. Pourquoi d'après vous vous on est en présence d'un milieu neutre ? Puisqu'on a fait deux fois la dilution de S1 donc sa concentration devient faible alors la solution devient pratiquement de l'eau et $pH''1=7$.
D.L.	Par calcul : $n_{dilution} = ci/cf$ □ $cf=ci/n=0,1/10=10^{-2}$ mole . Ça c'est pour S'1. Et on fait la même chose pour S''1. Celui-ci est un acide faible, son $pH=pKa + logc$ ou $pH=pKa-logc$, non $+logc$. A la fin, elle s'est rendue compte qu'il y a un point de $\frac{1}{2}$ équivalence parce qu'il y a variation de pH.	Dilution veut dire diminution de la concentration. Avant dilution on a $nH3O^+ = nOH^-$ alors qu'après dilution $nH3O^+$ augmente. $pH1=2,90$ et après dilution le pH augmente de 0,5 unités, soit $pH'1=3,4$. Et lorsqu'on dilue la solution S'1 10 fois, $nH3O^+$ augmente et le pH d'une telle solution augmente de 0,5 unités
H.T.	Acide fort dilué 10 fois son pH augmente de 1. Acide faible dilué 10 fois, son pH augmente de 0,5.je ne sais pas ou diminue. Dilué 10 fois, son pH augmente de 0,5, donc le pH de la solution S ''1 va augmenter soit de 1 soit de 0,5. Alors il va devenir 4,2 ou 3,7.	La dilution fait augmenter le pH de 0,5. Le fait que par dilution, le pH a augmenté, $CH3CO2H$ est un acide faible. Donc $pH''1=3,5 + 0,5=4$. Au bac, on nous a dit que lorsque l'acide est faible, sa dilution 10 fois fait augmenter le pH de 0,5. Si l'acide est fort, sa dilution 10 fois fait augmenter le pH d'1 unité. A titre de remarque, j'ai voulu vous dire que je prépare l'examen la veille. A l'examen, on nous donne des examens type TD. Peut être que je prépare bêtement, j'apprends les exercices et les méthodes. On a beaucoup de matières, on n'a pas le temps de comprendre. Et tout d'un coup, elle me dit : $CH3CO2H$ est un acide fort d'après l'allure de la courbe.
E.M.	Soit avec le calcul : je me rappelle que dans le cas d'un acide fort, on a la formule $pH=-logc$ $pH'=-logc' = -logc/10=log10-logc=1-logc$. Ça c'est dans le cas d'un acide fort.	La solution S'1 a pour concentration $c'1=c1/10$, de même la solution S''1 a pour concentration $c''1=c'1/10=c1/100$ D'où $pH''1=1/2(pKa-logc''1)=1/2(pKa-logc1/100)$

	<p><i>Ce qu'on a mis, acide faible, d'après ce que je me rappelle $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$. On remplace c par c' donc pH d'une nouvelle solution : $pH' = \frac{1}{2}(pK_a - \log c/10) = \frac{1}{2}(pK_a - \log c + \log 10)$.</i></p> <p><i>$pH'$ augmente mais pas de la même manière que l'augmentation de pH par rapport à pH parce que le pH dépend de la concentration.</i></p> <p><i>Au début, on a concentration C_1, après dilution la concentration diminue et devient C_2 ($C_2 < C_1$). Après dilution, la concentration diminue de la même manière et devient C_3 ($C_3 < C_2$). pH' ne varie pas de la même manière que pH.</i></p>	
S.H.	<p><i>Dilution par l'eau distillée, en principe à l'aide d'une fiole jaugée. pH' en principe non, parce que dilué 10 fois on ne peut voir pH' soit par la mesure, soit par le calcul. En principe avec le calcul, on peut la faire sortir ou bien après avoir fait les dilutions, on peut avec la mesure. Soit avec le calcul, soit avec la mesure.</i></p>	<p><i>C'est comme si on a fait une dilution de S_1 100 fois pour obtenir S''_1. Dilution 10 fois c'est à dire on prend 10 ml de S_1 dans une fiole de 100 ml puis on ajoute de l'eau. On cherche la différence entre pH_1 et pH_1, $pH_1 - pH'_1 = x$, donc on trouvera la même différence entre pH_1 et pH''_1 et comme ça on tire la valeur de pH''_1.</i></p>
A.R.	<p><i>Dilution, ça veut dire on a ajouté de l'eau c'est-à-dire on a diminué sa concentration. Le pH va augmenter. $pH_1 = 2,9$, en diluant S_1 le pH va augmenter et sera $pH'_1 = 3,4$. En diluant S'_1 10 fois le pH va augmenter et sera entre 3,80 et 4. Pourquoi ? De pH_1 à pH'_1, le pH a augmenté de 0,5. Peut être que pH''_1 sera 3,9. Comme je vous ai dit avant entre 3,80 et 4.</i></p>	<p><i>Dilution c'est à dire ajouter de l'eau donc la concentration diminue. On prend 1 ml de S_1 dans la fiole jaugée de 10 ml et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. Je ne suis pas sûre du volume qu'on a pris mais je suis sûre que la fiole avec laquelle on a travaillé est de 10 ml. On a $pH_1 = \frac{1}{2}(pK_a + \log c)$, la concentration de S'_1 est $C'_1 = C_1/10$ donc $pH'_1 = \frac{1}{2}(pK_a + \log C'_1) = \frac{1}{2}(pK_a + \log C_1/10)$ La concentration a diminué donc le pH diminue. Le pH va varier, je ne suis pas sûre s'il va augmenter ou diminuer. Une fois qu'on dilue S'_1, le pH va varier. Je pense que la dilution n'influe pas sur le pH. Il y a une remarque qui a été donnée en TP (solutions tampon) : Le pH ne s'influence pas par la dilution ou bien autre chose...je me rappelle pas très bien. Toujours je me contente de mon cours, des TD et des anciens devoirs corrigés.</i></p>
L.G.	<p><i>Dilution ça veut dire on ajoute de l'eau. $V_f = 10$ vi on met 10 ml et 90 ml d'eau.....</i></p>	<p><i>$pH_1 = 2,90$, par dilution le $pH = 3,5$ il a augmenté de 0,6 unités. Donc pH'_1 va augmenter de 0,6 unités puisqu'on a les mêmes données, les mêmes étapes et les mêmes concentrations. Même concentration ? Non Si on ajoute de l'eau, est ce que la concentration augmente ou diminue ? D'après ce que je sais $c' = c/n$ donc $c/10$</i></p>

		<i>avec n, le nombre de dilution. Alors d'après la formule, la concentration diminue.</i>
--	--	--