

L'apprentissage du titrage des polyacides par une approche expérimentale: une étude de cas à L'Université de Tunis

Latifa Ouertatani¹ et Alain Dumon²

¹Université de Monastir, Institut supérieur des études appliquées aux humanités, Mahdia, Tunisie. ²Université de Bordeaux – Ecole Supérieure de la Formation et de l'Education d'Aquitaine et équipe E3D du Laboratoire Cultures Education Sociétés, Bordeaux, France. Emails: latifaouertatani@gmail.com, alain.dumon@espe-aquitaine.fr.

Résumé: A la faculté des sciences de Tunis, les connaissances relatives aux polyacides sont brièvement abordées en cours mais ne font pas l'objet de Travaux Dirigés. C'est seulement au cours des travaux pratiques que les étudiants sont amenés à résoudre certaines tâches impliquant des connaissances n'ayant jamais été explicitement enseignées et dont la complexité est assez grande. Dans ce travail nous nous proposons d'analyser une séance de travaux pratiques (TP) concernant le titrage de l'acide phosphorique. Nous essaierons d'identifier quelles sont les tâches que les étudiants ont à résoudre, les techniques à utiliser pour leur résolution; puis, dans l'enseignement (manuel de TP et discours de l'enseignant), quel discours rationnel accompagne la présentation des techniques; et enfin dans quelle mesure les étudiants ont acquis les connaissances enseignées. On a relevé, aussi bien dans le manuel de TP que dans le discours des enseignants, beaucoup d'insuffisances. L'analyse des comptes rendus des étudiants montre que de telles insuffisances entraînent de réelles difficultés dans la réalisation des tâches qui leur sont demandées. On peut donc penser qu'il n'est pas très judicieux de demander aux étudiants de réaliser la mise en relation du champ empirique et du monde des théories et modèles relatif à de nouveaux objets de savoir seulement au cours de la réalisation de TP traditionnels.

Mots clés: apprentissages, travaux pratiques, polyacide, courbe de titrage.

Title: The learning of polyacids titration through an experimental approach: a case study at Tunis University.

Abstract: The teaching of polyacids at the Tunis University of science is very briefly approached in lectures and not reinforced in tutorial classes. It is only during lab work that students are allowed to solve some tasks involving knowledge which are never explicitly taught and the complexity of which is rather great. In this work we propose to analyze labwork session (L.W) related to phosphoric acid titration. We will try to identify the tasks to be undertaken and the appropriate techniques used to solve them (in LW booklet and teacher discourse), which rational discourse accompanied the techniques presentation, and finally in which measure the students acquired the knowledge objects taught. Many insufficiencies were observed in both

the LW booklet as in the teacher's course. The students' reports analysis shows that such insufficiencies involve real difficulties in the realization of the required tasks. One can thus think that it is perhaps not very judicious to ask students to carry out the connexion between the empirical register and the theories and models world relative to a new knowledge object only in the time of traditional LW.

Keywords: learning, labwork, polyacid, titration graph.

Introduction

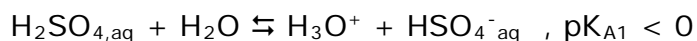
De nombreux enseignants considèrent qu'un rôle important de l'enseignement expérimental est de permettre l'application concrète, et donc le renforcement, des connaissances théoriques vues en cours (Tiberghien et al., 2001). Mais est-ce que les activités pratiques proposées aux étudiants sont réellement efficaces pour l'apprentissage de connaissances scientifiques? Abrahams et Millar, (2008) constatent que si les enseignants fixent de tels objectifs à leur TP, les tâches proposées aux étudiants comportent rarement des stratégies leur permettant de faire le lien entre les observations et les concepts objets de l'apprentissage. Les enseignants sont satisfaits des séances de TP lorsque les étudiants ont produit et observé correctement les phénomènes prévus. Certains auteurs (par exemple Hodson, 1993; Hawkes, 2004) doutent de l'efficacité de beaucoup de travaux de laboratoire sur l'atteinte des objectifs fixés à l'enseignement de la chimie car ils sont très souvent proposés sans réflexion préalable sur ce que les étudiants devraient réellement faire dans le laboratoire pour les atteindre. D'autres pensent que, pour être efficace, les activités de laboratoire doivent permettre aux étudiants de manipuler dans un environnement leur donnant l'opportunité de construire leurs connaissances des phénomènes et des concepts associés (type résolution de problème, activités de découverte, etc.) (voir par exemple: Tobin, 1990; Gunstone, 1991; Hofstein et Lunetta, 2004; Reid et Shah, 2007).

Afin d'évaluer dans quelle mesure l'enseignement expérimental proposé à la Faculté des Sciences de Tunis permet un apprentissage conceptuel, nous nous proposons d'analyser en détail les tâches proposées aux étudiants, le contenu du manuel de TP, les interventions enseignantes et quelques comptes rendus d'étudiants concernant la manipulation relative au titrage de l'acide phosphorique.

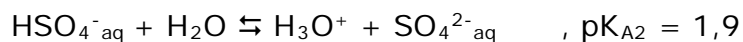
Le cadre contextuel

A la Faculté des Sciences de Tunis, les discours théoriques relatifs aux polyacides et polybases sont brièvement abordés en cours mais pas en travaux dirigés. Les enseignements concernant les acides et les bases de deux enseignants de cours ont été observés. Un manque de rigueur dans l'utilisation du modèle de Brønsted a été constaté. Les deux enseignants indiquent dans leur cours que 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. Mais alors pourquoi introduire, comme l'enseignant E1, la notion de polyacide en utilisant l'exemple de H_2SO_4 où la "libération" possible de deux protons est représentée par l'équation de réaction $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (conforme à Arrhenius)? En effet, 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 :



(en fait, en solution aqueuse $\text{p}K_{A1} = \text{p}K_{A,\text{H}_3\text{O}^+} = 0$)



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 $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons$ (ou $=$) $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 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 même, 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. 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 seulement à partir du double rôle joué par l'eau (comme en terminale); la formule permettant de déterminer le pH d'une solution contenant un mélange d'acide faible ($\text{p}K_{A1}$) et de base faible ($\text{p}K_{A2}$) en concentrations égales ($\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$) est introduite en travaux dirigés (TD) avec un exercice où les étudiants devaient "calculer le pH d'une solution obtenue par mélange d'un certain volume d'acide faible dont on connaît le $\text{p}K_{A1}$ et d'une masse m de base faible dont on connaît le $\text{p}K_{A2}$ de l'acide conjugué".

L'enseignement expérimental de la chimie en première année d'université comporte 8 séances de TP de durée 3 heures et cinq de ces séances concernent les acides et les bases. Elles sont organisées en trois domaines: préparation de solutions titrées, titrage acide-base par pH-métrie et solutions tampon. Les deux premiers domaines correspondent au seul "lieu de vie" des savoirs relatifs aux polyacides (3 séances) et polybases (1 séance) 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 polyacides et de polybases, par pesée de solides contenant de l'eau de cristallisation ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ou par dilution d'une solution commerciale d'acide sulfurique,

- le titrage de ces solutions en utilisant un indicateur coloré convenablement choisi,

- le tracé de courbes de suivi pH-métrique de titrages 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 $\text{p}K_A$ et/ou des concentrations.

De l'observation de deux séances de TP (titrages polyacides et solutions tampon), avec deux enseignants différents, on peut décrire comment se déroulent les séances de TP. Tous les binômes réalisent la même manipulation durant la séance 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. Outre la description des manipulations à effectuer, le fascicule contient 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.

Résultats des recherches antérieures

Le but d'un titrage est de déterminer la concentration d'une espèce en solution en utilisant un agent titrant. 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 les élèves et les étudiants rencontrent des difficultés pour identifier les entités chimiques présentes dans les solutions aqueuses d'acides ou de bases (Goffard, 1993; Besson, 1994; Nakhleh, 1994; Murphy, 2001). Très peu sont capables de décrire la réaction entre un acide et une base en termes d'interactions entre les entités chimiques mises en jeu lors du titrage (Sheppard, 2006; Naija, 2004). De Vos et Pilot (2001) signalent une complication qui apparaît lorsqu'il est demandé aux étudiants d'écrire la réaction de titrage d'un acide faible ou d'une base faible. En effet, les formes non ionisées et ionisées réagissent. Par exemple lors du dosage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium, les ions OH^- versés sont susceptibles de réagir aussi bien avec la forme non ionisée de l'acide (CH_3COOH) qu'avec les ions H_3O^+ résultant de l'ionisation. Ecrire $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ peut être considérée comme correct dans la théorie de Brønsted mais cette équation n'apporte aucune information sur les espèces/ entités chimiques réellement présentes en solution. Alors les étudiants se réfugient dans l'application de la formule stéréotypée $C_A V_A = C_B V_B$ quelles que soient les espèces acides et basiques mises en jeu (Meyer et Doucet, 1988; Rabier et al., 2001; Naija, 2004). Cette relation, 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). Elle est utilisée comme un moyen heuristique de raisonnement, même si la question ne nécessite pas de l'utiliser.

En ce qui concerne la courbe de suivi pH-métrique du titrage d'un monoacide, diverses études (Nakhleh et Krajcik, 1993; Rabier et al., 2001; Naija, 2004; Sheppard, 2006; Ouertatani et Dumon, 2008; Le Maréchal et Naija, 2008; Ganaras et Dumon, 2009) montrent que son interprétation pose problème. Il semble que son allure logarithmique soit un obstacle à

son interprétation en termes d'évolution des quantités de matière des constituants du système chimique. Pour ces auteurs, le saut de pH est associé à un événement perceptible et la courbe de titrage est perçue comme constituée de trois parties: 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 (conception de type mélange). Dans le cas des "polyacides" l'écriture des réactions successives prenant en considération les différents états d'équilibre est nécessaire. L'étude menée par Demerouti et al. (2004) montre qu'un nombre considérable d'étudiants n'a pas une vue claire de la façon dont un acide diprotonique réagit, et celle de Naija (2004) que lors du titrage 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 titrage 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. De même les étudiants ne comprennent pas que les deux équilibres d'ionisation par action avec l'eau se produisent en même temps. Ils considèrent que les deux situations sont séparées. Selon eux, cette "compartmentalisation" des deux équilibres est probablement la conséquence d'un traitement logicomathématique des équilibres et du manque d'appréciation de ce qui se passe au niveau des espèces ou entités chimiques en solution et de leurs interactions dynamiques.

Questions de recherche et méthodologie

Nous nous proposons dans ce travail, d'analyser la séance de travaux pratiques (TP) de chimie consacrée au titrage de l'acide phosphorique. C'est en effet seulement au cours des TP que les étudiants vont avoir un rapport avec le tracé et l'exploitation d'une courbe de titrage d'un polyacide. 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.

Pour l'analyse de ce qu'apporte précisément l'enseignant aux élèves sur le domaine disciplinaire qu'ils sont en train de travailler, par son discours, par ce qu'il écrit, par ce qu'il donne à voir, par ses interactions avec les élèves (Robert, 2001), nous nous référerons à la théorie anthropologique du didactique introduite par Chevallard (1999) en didactique des mathématiques. Pour Chevallard (1989), l'émergence du rapport personnel d'un individu X à un savoir S suppose l'établissement de relations institutionnelles entre cet individu et des institutions (ici l'université). S'intéresser au rapport des étudiants au savoir, c'est éclaircir le rôle joué par l'enseignant pour construire et animer les séquences d'enseignement qui seront proposées aux élèves. La notion de praxéologie introduite par Chevallard (1999) en didactique des mathématiques propose une méthode d'analyse détaillée des caractéristiques de l'enseignement d'un objet de savoir dans une institution précise (ici l'enseignement expérimental en première année d'université). 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 . 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 . Toute technique τ , pour pouvoir être appliquée, est assujettie à un discours rationnel, dénommé technologie θ , qui doit justifier la technique τ tout en assurant qu'elle permet d'accomplir les types de tâches T ; expliquer, rendre intelligible et éclairer la technique; permettre de produire la technique.

Nous chercherons à identifier, d'une part quelles sont les tâches que les étudiants doivent résoudre, les techniques à mettre en œuvre pour leur résolution; quels discours rationnels accompagnent, dans l'enseignement reçu (fascicule de TP et enseignant), la présentation des techniques, et d'autre part dans quelle mesure les étudiants se sont appropriés les objets de savoir qui leur ont été enseignés. Pour cela nous avons observé une séance de TP de 3 heures qui s'est déroulée après que les enseignements (cours et TD) relatifs aux acides et aux bases aient été dispensés. Les interventions de l'enseignant et les interactions avec les étudiants ont été enregistrées puis ont fait l'objet d'une retranscription. Ont été ensuite analysés les comptes rendus de la manipulation figurant dans les cahiers de TP de l'un des étudiants de chacun des 7 binômes présents durant la séance.

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

Dans le fascicule de TP, les différents types de tâches identifiés pour la manipulation relative au titrage de l'acide phosphorique ont été classifiés en tâches pratiques (P) et conceptuelles (C) (Tableau 1).

Types de tâches
P1- Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un titrage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)
P2- Mesurer un pH en utilisant un pH-mètre et ses électrodes
P3- Etalonner un pH-mètre
P4- Effectuer une suite de relevés de mesure précis (V et pH) en vue du tracé d'une courbe
P5- Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (titre, échelles, graduation des axes)
P6- Déterminer les coordonnées des points équivalents en utilisant la méthode des tangentes
C1- Exploiter le tracé d'une courbe de titrage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution
C2- Exploiter le tracé d'une courbe de titrage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la valeur des différents pK_A de l'acide
C3- Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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.

Tableau 1.- Types de tâches identifiées pour la manipulation relative au titrage de l'acide phosphorique.

Nous n'avons pas cherché à différencier les tâches simples, celles qui demandent un travail de reconnaissance puis d'application d'une seule technique pour être résolue, des tâches complexes qui conduisent les élèves à conjecturer, à adapter, à choisir une propriété parmi plusieurs, à faire un

raisonnement en plusieurs étapes (Chappet Pariès, 2004). Plusieurs techniques doivent alors être mises en œuvre pour réaliser la tâche. En effet, peu de tâches pratiques ou conceptuelles peuvent être qualifiées de simples car elles nécessitent la mise en œuvre d'une succession de savoir faire. Prenons l'exemple de la tâche pratique (P1): *Utiliser le matériel nécessaire à la réalisation d'un titrage (verrerie de laboratoire, agitateur magnétique)*. Pour la mener à bien la technique manipulative $\tau P1$ (voir tableau 2) les savoir-faire pratiques à mobiliser 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 titrage.

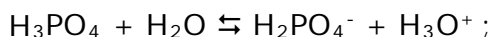
A chaque tâche ont été associées les techniques à mettre en œuvre pour leur résolution (Tableau 2). Dans la catégorisation des techniques figurent celles concernant les techniques manipulatoires (indexées τP). Bien que la majorité d'entre elles aient été nécessaires à la résolution des tâches pratiques proposées en terminale (surlignées en gris dans le tableau 2), on ne peut affirmer, compte tenu de l'organisation des TP en terminale (travaux en groupes de tailles variables) 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, semblent le confirmer).

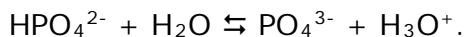
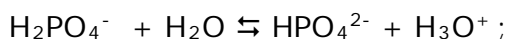
Pour les techniques en relation avec le monde des théories et modèles à mettre en œuvre lors de la réalisation d'un titrage, certaines ont déjà été introduites pour la résolution des exercices et la réalisation des TP de terminale puis réutilisées en TD de première année universitaire (indexées τn), et enfin de nouvelles techniques spécifiques nécessaires à la réalisation du TP ont été identifiées (indexées τnTP).

En ce qui concerne les nouvelles techniques concernant le titrage de polyacides qui ne sont abordées et utilisées qu'en TP, comme les discours théoriques qui les sous-tendent n'ont jamais été abordés en cours ou en TD, il nous paraît nécessaire de présenter une analyse a priori de certaines tâches auxquelles elles se rapportent. Aux différentes techniques générales identifiées dans le tableau 2 seront associés les discours rationnels particuliers (ou technologie) qui les justifient.

Type de tâche C1- "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage pH-métrique d'une solution contenant un polyacide pour déterminer la concentration initiale de l'acide contenu dans la solution".

$\tau 8TP$ - Les équilibres successifs d'ionisation de l'acide phosphorique dans l'eau s'écrivent:



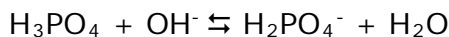


Techniques à utiliser
τP1- Manipuler correctement la verrerie de laboratoire (pipette, burette, bécher) et introduire un barreau aimanté dans la solution contenue dans le bécher avant de démarrer le titrage.
τP2- Utiliser correctement les électrodes (ou l'électrode combinée) pour effectuer une mesure de pH
τP3- Pour étalonner un pH-mètre il convient d'utiliser une (des) solutions tampon de pH connu
τP4- Adapter le volume de solution versé entre chaque mesure de pH à l'allure de la variation observée du pH
τP5- La courbe de variation $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ doit avoir une allure régulière et être présentée en respectant certaines règles
τP6- 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
τ1- $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Base}_i]}{[\text{Acide}_i]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ ($\text{p}K_A = -\log K_A$)
τ2- Plus la constante K_A est grande ($\text{p}K_A$ faible) plus l'acide est fort et sa base conjuguée faible
τ3- La constante d'équilibre d'une réaction acide-base est égale au rapport K_{A1}/K_{A2} soit à $10^{(\text{p}K_{A2} - \text{p}K_{A1})}$
τ4- Lors du titrage d'un monoacide par une monobase, $n_A = n_B$ à l'équivalence, soit $C_A V_A = C_B \cdot V_{B,E}$
τ5- Lors du titrage d'un acide faible ($\text{p}K_A \geq 4$) par une base forte, $\text{pH} = \text{p}K_A$ à la demi-équivalence.
τ6- Les réactions de titrage, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{B} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$, sont totales
τ7- Le pH du mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée est donné par la relation: $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{base}_i]}{[\text{acide}_i]}$
τ8- $C = n/V$ soit $n = C \cdot V$
τ1TP- Lors du titrage d'un polyacide on peut observer plusieurs points d'équivalence
τ2TP- Les deux acidités d'un polyacide peuvent être dosées séparément si $\Delta \text{p}K_A \geq 4$ et si $\text{p}K_{A2}$ n'est pas trop élevé (< 9)
τ3TP- Lors du titrage d'un polyacide, la détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide
τ4TP- Identifier en utilisant les équations de réaction du titrage l'entité chimique prépondérante aux différentes équivalences et son caractère acide-base
τ5TP- Lors du titrage d'un polyacide, n_{titrant} versé entre les points équivalents E1 et E2 = n_a (initial) soit $C_B (V_{B,E2} - V_{B,E1}) = C_A \cdot V_A$.
τ6TP- Si l'acide est moyennement fort ($\text{p}K_A < 4$) ou si $\text{p}K_A + \text{p}C \geq 2$, $\text{pH} \neq \text{p}K_A$ à la demi-équivalence
τ7TP- pour une entité chimique amphotère, $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$
τ8TP- Les équilibres successifs d'ionisation d'un polyacide dans l'eau s'écrivent: $\text{H}_n\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{n-1}\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{H}_{n-1}\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_{n-2}\text{A}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$, etc.
τ9TP- Le titre pondéral est égal à $C_X \cdot M_X$

Tableau 2.- Les différentes techniques à mettre en œuvre pour la résolution des tâches relatives au titrage de l'acide phosphorique.

τ3TP- La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

τ_6 , τ_1 et τ_3 - L'équation de la réaction du titrage jusqu'au premier point équivalent est:



$$K_1 = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-] = K_{A1}/K_e = 10^{11,9}$$

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

$$\tau_4- n_B (\text{versé}) = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{initial}), \text{ soit}$$

$$\tau_8- C_B \cdot V_{B,E1} = C_A \cdot V_A \text{ et } C_A = C_B \cdot V_{B,E1}/V_A$$

τ_6 , τ_1 et τ_3 - Entre le 1^{er} et le 2^{ème} point équivalent, l'équation de la réaction du titrage devient:



La réaction est encore quantitative

τ_5 TP- 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 C2- "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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 points de la courbe. La figure 1 (Extraite de Duruphty et al., 1996) associe à la courbe de titrage la variation du pourcentage des entités chimiques en présence au cours du titrage. 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 $\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log [\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ montre que pH est égal à $\text{p}K_{A1}$ lorsque les concentrations des formes acide et base sont égales, 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:

τ_6 TP- Le $\text{p}K_{A1}$ de l'acide étant égal à 2,1, $\text{pH} \neq \text{p}K_{A1}$ à la première $\frac{1}{2}$ équivalence. Mais,

τ_5 - $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence (les entités présentes en quantités égales sont bien H_2PO_4^- et HPO_4^{2-})

τ_4 TP- L'entité chimique prépondérante à la deuxième équivalence est l'ion amphotère H_2PO_4^- .

τ_7 TP- Pour une entité chimique amphotère, $\text{pH}_1 = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$. Comme $\text{pH}_{E1} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$, 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 $\text{p}K_{\text{A}1}$.

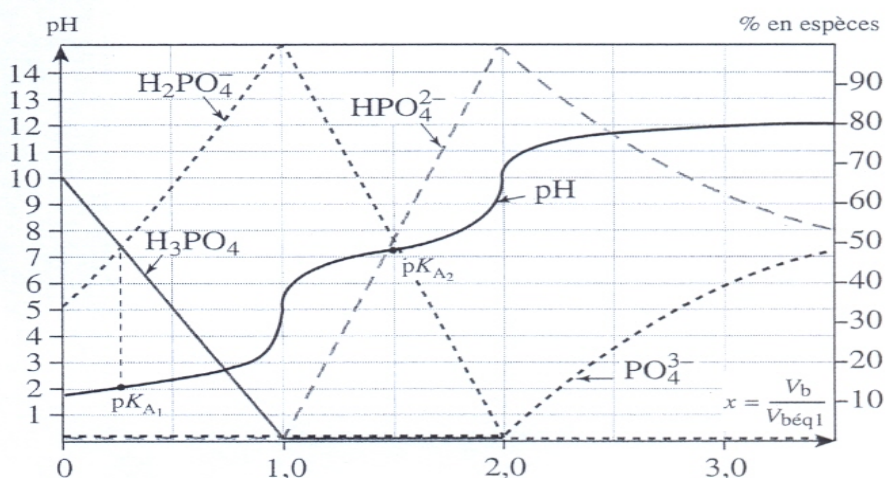


Figure 1.- Simulation du titrage d'une solution d'acide phosphorique de concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$

$\tau_4\text{TP}$ - À la deuxième équivalence, c'est l'entité HPO_4^{2-} , également un ampholyte, qui est prépondérante:

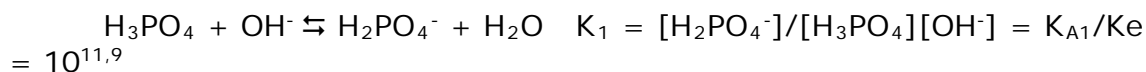
$\tau_7\text{TP}$ - donc $\text{pH}_{\text{E}2} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{A}2} + \text{p}K_{\text{A}3})$. On en déduit la valeur de $\text{p}K_{\text{A}3}$.

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'expliquer la démarche à suivre.

Type de tâche C3- "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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".

$\tau_3\text{TP}$ - La détermination des quantités de matière mises en présence au premier point d'équivalence permet de déduire la concentration initiale du polyacide

τ_6 , τ_1 et τ_3 - L'équation de la réaction du titrage 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

τ_4 - $n_{\text{B}} (\text{versé}) = n_{\text{H}_3\text{PO}_4} (\text{initial})$,

τ_8 - soit $C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B},\text{E}1} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}}$ et $C_{\text{A}} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B},\text{E}1} / V_{\text{A}}$

$\tau_9\text{TP}$ - Le titre pondéral est égal à $C_{\text{O}} \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

Cependant, dans ce cas, seule la prise en compte du volume de base versé à la première équivalence conduit à un résultat correct. En effet, l'examen de la courbe de titrage pH-métrique (Figure 2 tirée de Cachau-Herreillat, 2005) montre que $V_{\text{E}2}$ est supérieur à $2 \cdot V_{\text{E}1}$. 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).

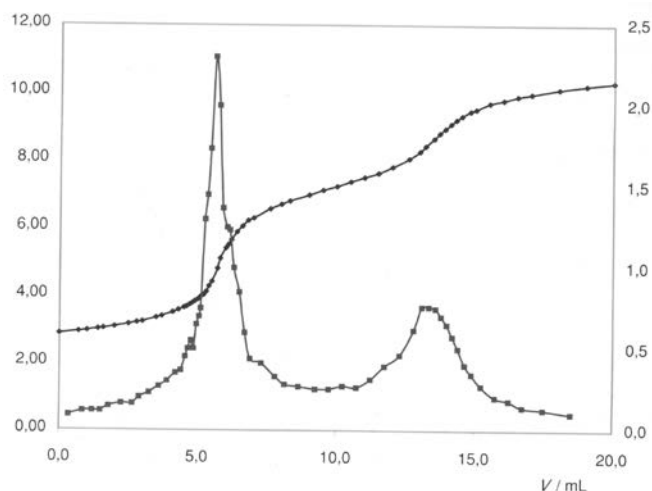


Figure 2.- Courbe de titrage de l'acide phosphorique dans le Coca-Cola.

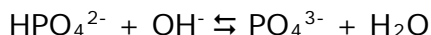
Analyse du savoir enseigné relatif aux titrages

Nous allons dans ce paragraphe analyser les discours qui accompagnent l'introduction des techniques (τ) et leur justification éventuelle (θ) dans le fascicule de TP et les interventions enseignantes.

Les informations contenues dans le fascicule de TP

Les rappels théoriques figurant dans le fascicule relatifs à la manipulation concernent en premier lieu les monoacides et monobases: expression des constantes d'équilibre K_A et K_B (τ_1 , τ_3) et relation entre la valeur numérique des constantes et la force des acides et des bases (τ_2); réaction de titrage d'un acide faible par une base forte (τ_6); expression de la valeur du pH d'une solution d'acide faible en fonction des concentrations des formes acides et basiques (τ_7) puis détermination graphique du pK_A d'un acide (d'une base) faible à la $\frac{1}{2}$ équivalence (τ_5), sans discussion des limites de cette affirmation, et enfin présentation du mode opératoire permettant la mesure du pH à l'aide d'un pH-mètre (τ_2 à τ_4). 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 (τ_{8TP} , θ_{8TP} et τ_1), à l'affirmation que compte tenu de l'écart important entre les valeurs numériques des trois constantes, les réactions mises en jeu lors du titrage (dites de neutralisation) seront bien successives (τ_{1TP} , τ_{2TP} approximatif) et en donnant les expressions du pH aux deux points équivalents de la courbe (τ_{7TP}): $pH_1 = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$ 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 (absence de θ_2) 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 – absence de τ_6 et θ_6 TP); 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 ce n'était pas le cas dans le TP précédent

relatif à l'acide sulfurique ($\theta 2TP$ absente); 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 ($\tau 7TP$ et $\theta 7TP$ absentes). 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



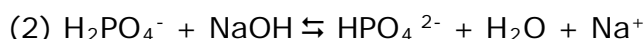
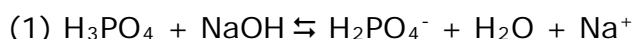
n'est pas quantitative et qu'elle ne peut donc être considérée comme étant la seule réaction prépondérante.

Les informations issues des interventions de l'enseignant

L'enseignant guide les étudiants en leur précisant les techniques manipulatoires ($\tau P1$ à $\tau P4$) à mettre en œuvre pour la réalisation des tâches pratiques conduisant au tracé de la courbe. La technique $\tau P5$ 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 $6,7$ et $pK_{A3} = 11,6$ 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 justifié une remise en compte des approximations (absence de $\tau 6TP$). Il aurait suffi de dire que c'est la valeur du pK_{A2} , égale au pH à la deuxième $\frac{1}{2}$ équivalence (absence de $\tau 5$), qu'il fallait introduire dans les expressions donnant le pH à la première équivalence ($\tau 7TP$) pour retrouver des valeurs plus correctes.

Lorsque tous les étudiants ont tracé leurs courbes de titrage de la solution d'acide, 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 titrage présentée aux étudiants, qui a été reproduite dans la figure 3, montre que pour l'enseignant la première acidité de l'acide phosphorique est considérée comme faible ($\tau 2$ non prise en compte) (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 ($\tau P6$). Sont ensuite écrits au tableau les trois équilibres correspondant aux trois acidités avec les expressions des trois K_A ($\tau 8TP$, $\tau 1$), puis les équations de réactions relatives aux titrages des deux premières acidités ($\tau 6$ non correcte), sous leur forme complète incorrecte car ne faisant pas apparaître l'entité chimique OH^- réagissant lors du titrage (NaOH au lieu de $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{\text{aq}}$):



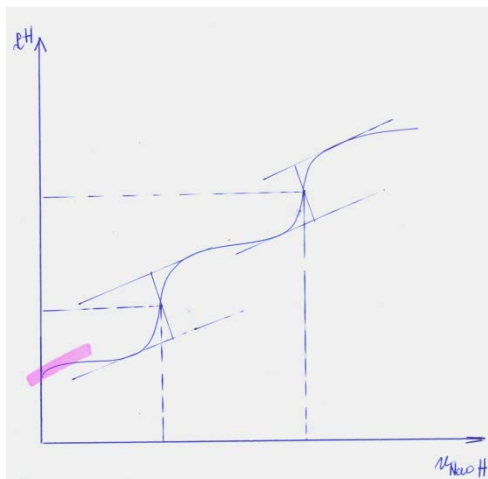


Figure 3.- Courbe de titrage représentée au tableau par l'enseignant.

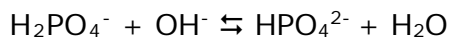
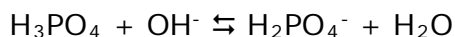
Durant l'écriture de ces différentes équations de réactions sont utilisés des termes du modèle d'Arrhenius: " H_3PO_4 est un polyacide, un triacide selon Brønsted, il libère $3H^+$ " (Ø8TP), "Lorsque j'ajoute la base, le pH augmente jusqu'à un 1^{er} saut d'où neutralisation de la 1^{ère} acidité" (phrase suivie de l'écriture de l'équation 1- Ø3TP). Tout d'abord, dans le modèle de Brønsted, l'acide ne "libère" pas des protons, il les donne à la base qui les accepte et le terme de neutralisation n'a pas de sens (Schmidt, 1991). 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 (Ø3TP): "Au 1^{er} point d'équivalence, qu'est-ce que j'ai comme relation? $H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O + Na^+$, etc." Dans l'élaboration de la relation permettant le calcul de la concentration de la solution, outre le fait que l'égalité $n_{OH^-, versée} = n_{H_3PO_4, initial}$ ne soit pas écrite (Ø4 absente), la notation utilisée pour les concentrations mérite d'être discutée: $[H_3PO_4] = [NaOH] \cdot V_{NaOH, E1} / V_{H_3PO_4}$. Ce que l'on cherche n'est pas la concentration en solution de l'entité H_3PO_4 (que l'on doit effectivement noter $[H_3PO_4]$) mais la concentration en "matière apportée" (ou concentration initiale) de l'acide en solution: $C_{H_3PO_4}$ (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 (Ø2TP incorrecte). En effet, la référence à la cinétique n'a pas lieu d'être car toutes les transformations acido-basiques sont rapides. La procédure de détermination des pK_A est ensuite présentée en conformité avec ce qui est indiqué dans le fascicule de TP (τ5 et τ7TP). Le fait que pH soit toujours égal à pK_A à la ½ équivalence semble être une évidence non sujette à discussion (τ6TP oubliée).

Appropriation par les étudiants des contenus de savoir relatifs aux titrages des polyacides

Seront analysés ici les comptes rendus 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)



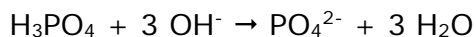
Notons que Et3, Et5, Et6 et Et7, bien qu'écrivant l'expression de la constante d'équilibre, utilisent une simple flèche pour séparer les deux membres des équations. Cela résulte vraisemblablement du fait qu'une réaction de titrage est dite "totale" (on devrait dire quantitative).

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 titrage pH-métrique:



Notons encore une fois le problème de l'écriture des espèces chimiques : Ag_3PO_4 au lieu de $\text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{s})$ et NaOH au lieu de $(\text{Na}^+, \text{OH}^-)_{\text{aq}}$.

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



Equation écrite de façon incorrecte par Et2.

- Il convient de noter que si le mot neutralisation apparaît souvent dans les comptes rendus des étudiants, cela est dû au fait qu'il figure dans le fascicule de TP et qu'il est souvent utilisé par l'enseignant.

- La réalisation de la tâche (P5) "Tracer une courbe à partir de valeurs relevées expérimentalement en respectant des règles de présentation (allure régulière, titre, échelles, graduation des axes)" fait apparaître que ces règles ne sont pas toujours respectées dans leur globalité. Seul le titre d'un graphe est conforme à la consigne donnée par l'enseignant: "*Courbe de titrage pH-métrique d'une solution d'acide phosphorique*" et Et1 ne donne aucun titre à sa courbe.

- L'allure de 3 d'entre elles (Et1, Et2, Et4), qui est loin d'être régulière, montre de plus que la tâche pratique (P4) "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 (Figure 4).

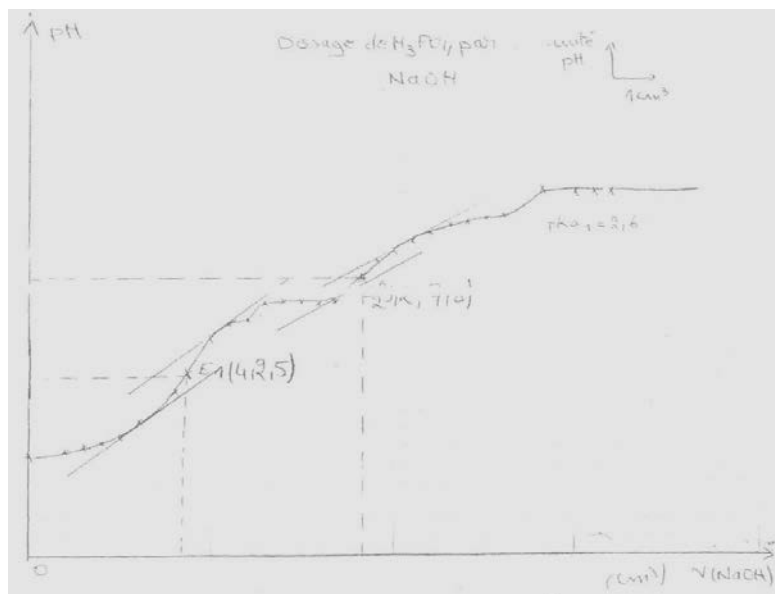


Figure 4.- Tracé de la courbe de titrage de l'acide phosphorique de l'étudiant 2

- La tâche (C1) "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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 $n_{H_3PO_4} = n_{NaOH}$ et en déduisent que $[H_3PO_4] = [NaOH] \cdot V_{NaOH,E1} / V_{H_3PO_4}$. 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 titrage. Ils écrivent en effet que "à l'équivalence $n_{H_3PO_4} = 1/3 n_{NaOH}$ " avec $V_{NaOH,E} =$ 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

- la tâche C2, "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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 $pH = pK_{A1}$ à la première $1/2$ équivalence et $pH = pK_{A2}$ 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 pK_{A1} et donc les autres valeurs des pK_A sont erronées. Les trois autres étudiants (Et3, Et4 et Et6) appliquent la procédure indiquée et donnent des valeurs de pK_A . Notons que aucun ne tente de valider la valeur trouvée pour pK_{A2} en la comparant au pH à la deuxième $1/2$ équivalence et que Et4 mentionne dans son compte rendu les pK_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 (C3) "Exploiter le tracé d'une courbe de titrage 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 titrage 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 $V_{E2} > 2 V_{E1}$.

De l'analyse des 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 titrage d'une solution contenant un polyacide présente des difficultés certaines, 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.

Conclusion et propositions pour l'enseignement

Nous avons relevé, aussi bien dans le fascicule de TP que dans le discours de l'enseignant, l'absence de certaines techniques nécessaires pour l'interprétation des courbes de titrage (τ_2 , $\tau_4\text{TP}$, $\tau_5\text{TP}$, $\tau_6\text{TP}$, τ_3), plusieurs absences de discours justificatifs (θ_4 , $\theta_2\text{TP}$, $\theta_6\text{TP}$, $\theta_7\text{TP}$) et certaines formulations approximatives ou incorrectes ($\tau_2\text{TP}$, τ_4 , τ_6). L'analyse des comptes rendus d'étudiants montre que de telles insuffisances entraînent chez eux des difficultés réelles dans la réalisation des tâches qui leur sont demandées. 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 uniquement lors de TP traditionnels.

En suivant les recommandations des auteurs cités dans l'introduction, pour rendre les activités de laboratoire efficaces, il conviendrait de conduire les étudiants à manipuler dans un environnement leur donnant l'opportunité de construire leurs connaissances des phénomènes et des concepts associés. Pour favoriser la mise en relation par les étudiants du registre empirique avec le monde des théories et modèles il faudrait modifier le déroulement des TP en mettant en place un apprentissage favorisant la circulation entre ces mondes. Par exemple utiliser la courbe de titrage de la figure 2 et le diagramme de variation des pourcentages des espèces en solution comme objets de référence du champ empirique pour amener les apprenants, par un questionnement pertinent, 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. Ils pourraient pour cela se référer à une liste de techniques du type de celle de notre analyse a priori. Il conviendrait également de montrer plus de rigueur dans l'utilisation du vocabulaire ou du formalisme de façon à ne pas renforcer par l'enseignement certaines conceptions alternatives et la construction par les étudiants d'un modèle mixte (Arrhenius et Bronsted) des acides et des bases.

Références

- Abrahams, I. et R. Millar (2008). Does practical work really work? A study of the effectiveness of practical work as a teaching and learning method in school science. *International Journal of Science Education*, 30, 14, 1945-1969.
- Besson, M.A. (1994). Les acides et les bases: substances ou solutions? Un obstacle à la prise en compte des équilibres en solution aqueuse. Dans J. Bisault (Ed.), *Actes du 4^{ème} séminaire de Didactique des sciences Physiques* (pp. 93-100). Amiens: IUFM de Picardie.
- Cachau-Herreillat, D. (2005). *Des expériences de la famille acide-base*. Bruxelles: De Boeck.
- 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*, 24, 2-3, 251-284.
- Chevallard, Y. (1989). Le concept de rapport au savoir. Dans Institut Fourier (Ed.), *Séminaire de didactique des mathématiques et de l'informatique* (pp. 211- 235). Grenoble: LSD-IMAG.
- Chevallard, Y. (1999). L'analyse des pratiques enseignantes en théorie anthropologique du didactique. *Recherches en Didactique des Mathématiques*, 19, 221-266.
- Demerouti, M.; Kousathana, M. et G. Tsaparlis (2004). Acid-base equilibria. Part I. Upper secondary students' misconceptions and difficulties. *The Chemical Educator*, 9, 122-131.
- De Vos, W. et A. Pilot (2001). Acids and bases in layer: the stratal structure of an ancient topic. *Journal of Chemical Education*, 78, 4, 494-499.
- Durupthy, A.; Casalot, A.; Jaubert, A. et Mesnil, C. (1996). *Chimie II, HPrépa*. Paris: Hachette
- Ganaras, K. et Dumon, A. (2009). Intégration conceptuelle des équilibres acide-base par les étudiants français préparant le CAPES. *Didaskalia*, 35, 59-79.
- Goffard, M. (1993). Réflexions post-bac. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 87, 759, 1593-1604.
- Gunstone, R.F. (1991). Reconstructing theory from practical experience. Dans B.E. Woolnough (Ed.), *Practical science* (pp. 67-77). Milton Keynes: Open University Press.
- Hawkes, S.J. (2004). Chemistry is NOT a laboratory science. *Journal of Chemical Education*, 81, 1257.
- Hodson, D. (1993). Re-thinking old ways: towards a more critical approach to practical work in school science. *Studies in Science Education*, 22, 85-142.
- Hofstein, A. et V.N. Lunetta, (2004). The laboratory in science education: foundations for the twenty-first century. *Science Education*, 88, 28-54.

Le Marechal, J-F. et R. Naija (2008). La mesure dans l'enseignement de la chimie. *ASTER*, 47, 103-130.

Meyer, R. et J. Doucet (1988). Un équilibre très instable. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 708, 1211-1220.

Murphy, B. (2001). Balancing chemical equation using a problem solving approach helps undergraduates understand chemical equations. *Education in Chemistry*, January, 21-23.

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. et J-S. Krajcik (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, 1149-1168.

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.

Ouertatani, L. et A. Dumon (2008). L'appropriation des "objets de savoir" relatifs aux titrages acide base par les élèves et les étudiants tunisiens. *Didaskalia*, 32, 9-39.

Rabier, A.; Venturini, P. et A. Terrisse (2001). Etude didactique sur l'utilisation des modèles d'acido-basicité par les étudiants et les élèves de terminales. Dans J. Ginestié (Ed.), *Actes des deuxièmes rencontres de l'ARDIST* (pp. 331-342). IUFM de Marseille: Skholè.

Reid, N et I. Shah (2007). The role of laboratory work in university chemistry. *Chemistry Education Research and Practice*, 8, 172-185.

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.

Schmidt, H-J. (1991). A label as a hidden persuader: chemists' neutralization concept. *International Journal of Science Education*, 13, 4, 459-471.

Sheppard, K. (2006). High school students' understanding of titrations and related acid-base phenomena. *Chemistry Education Research and Practice*, 7, 32-45.

Tiberghien, A., Veillard, L., Le Maréchal, J-F., Buty, C. et Millar, R. (2001). An analysis of labwork tasks used in science teaching at upper secondary school and university levels in several European countries. *Science Education*, 85, 483-508.

Tobin, K.G. (1990). Research on science laboratory activities; in pursuit of better questions and answers to improve learning. *School Science and Mathematics*, 90, 403-418.