TP n° 1 : Titrages

TABLE DES MATIÈRES

1. Leçons associées **2**

2. Les expériences **2**

3. Protocoles **2**
3. 1. Adaptations 2

4. Autour des expériences **11**
4. 1. Le vocabulaire 11
4. 2. La chimie analytique 11
4. 3. Les dosages 13
4. 4. Les titrages 13

5. Techniques **14**
5. 1. Potentiométrie 14
Les électrodes de référence 14
Les électrodes de mesure 14
5. 2. La pH-métrie 15
5. 3. La conductimétrie 15
5. 4. Les incertitudes en chimie 16
Démarche générale 16
Chiffres significatifs 16
Incertitude relative 16
Formule de propagation de l'incertitude 19
Incertitude élargie 20

6. Les questions plus ou moins difficiles sur les manipulations **20**
6. 1. Dosage de l'acide aspartique 20
6. 2. Dosage de l'eau de javel par le diiode 20
6. 3. Dosage potentiométrique du fer par le cérium 20
6. 4. Dosage des acides fumarique et maléique 21

7. Expériences similaires **21**

1. Leçons associées

— LC 4 Acides et bases (Lycée)
— LC 5 Oxydants et réducteurs (Lycée)
— LC 6 Chimie analytique quantitative et fiabilité (Lycée)
— LC 10 Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)
— LC 23 Diagrammes potentiel-pH (Construction exclue) (CPGE)

2. Les expériences

Les protocoles sont donnés « tel quel » pour vous familiariser avec des ouvrages de référence. Une des parties de votre travail sera de les maîtriser voire les adapter à vos besoins en fonction des circonstances.

— Dosage de l'acide aspartique [5, p 239] ;
— Dosage de l'eau de javel par le diiode ;[12, p 132] [10, p 73]
— Dosage potentiométrique du fer par le cérium ; [4, p 131] [7, p 218] [9, p 259]
— Dosage des acides fumarique et maléique [9, p 3] ;

3. Protocoles

3. 1. Adaptations

— Il n'est pas nécessaire de préparer la solution de soude pour le dosage de l'acide aspartique.
— La solution de cérium est prête et il suffit d'en prendre 30 à 40 mL (de quoi faire un unique dosage).

Dosage d'une solution d'acide aspartique (pH-métrie et conductimétrie) — 3 F.10

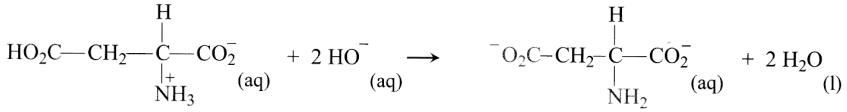
CAPES :	Durée : Préparation 20 min Manipulation 10 min	Bibliographie :
3-14-(16)-**26-28**		[M6]

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - fabriquer une solution étalon - effectuer et interpréter un dosage acido-basique.	- Comparer deux méthodes de dosage.	- Dosages - polyacides.

Matériel	Réactifs
3 A + : bécher de 250 mL, (**ASP, NaOH**) 2 fiole jaugée de 100 mL, 1	$NaOH_{(s)}$ 1 g, ■ acide (±)-aspartique $HO_2C(CH_2)CH(NH_2)CO_2H_{(s)}$, 0,2 g bleu de bromothymol à 0,1 % (alcool).

Principe

La mise en solution d'un acide α-aminé conduit à la formation d'un « zwitterion ». C'est le cas de l'acide aspartique, diacide aminé, qui peut être dosé par la soude suivant la réaction :



Mode opératoire

Dans ce protocole le dosage est effectué directement sur des masses pesées avec précision.

a) Préparation de 250 mL à environ 0,1 mol·L^{-1} de soude et étalonnage

Préparer et étalonner 250 mL d'une solution à environ 0,1 mol·L^{-1} de soude d'après la fiche 3 B.1.

b) Préparation de l'échantillon d'acide aspartique à doser

Peser à la balance analytique environ exactement 0,135 g d'acide aspartique, et les dissoudre dans un bécher de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée.

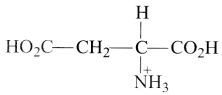
c) Dosage de l'acide aspartique par colorimétrie, pH-métrie et conductimétrie

Étalonner le pH-mètre, mettre la cellule de conductivité et les électrodes de pH–métrie dans la solution et doser l'échantillon préparé en b), en présence de bleu de bromothymol, avec la soude étalonnée placée dans la burette.

Compléments théoriques

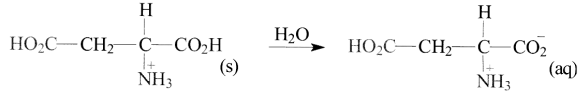
Réactions de dosage

L'acide aspartique possède 3 groupements acido-basiques :

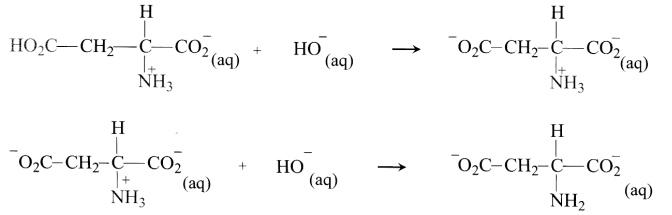


$pK_{A,1} = 2,0$ (CO_2H)
$pK_{A,2} = 3,9$ $(R\text{-}CO_2H)$
$pK_{A,3} = 10,0$ (NH_3^+)

En solution aqueuse, une réaction acido-basique interne se produit et l'acide aspartique prend la forme d'un zwitterion, qui ne comporte plus que deux atomes d'hydrogène ionisables :



L'écart entre les deux derniers pK_A de l'acide aspartique est suffisant pour que les acidités correspondantes soient dosées séparément. Au cours du dosage se produisent les deux réactions successives :



D'après la stœchiométrie de ces réactions, à la première équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présente est égale à la quantité d'ions hydroxyde ajoutée. À la seconde équivalence, la quantité d'acide aspartique initialement présente est égale à la moitié de la quantité d'ions hydroxyde ajoutée depuis le début du dosage.

Or, la 3^e acidité de l'acide aspartique est faible ($pK_{A,3} = 10,0$). Une étude théorique similaire à celle effectuée dans la fiche 3 F.6 pour l'acide borique montrerait qu'il n'y a pas de saut de pH pour l'équivalence correspondant à la réaction (2) et qu'elle n'est donc pas détectable par pH-métrie.
En revanche, par conductimétrie, il n'y a pas de raison pour que ce second point de fin de dosage ne puisse être détecté. Un suivi par conductimétrie est donc mieux adapté au dosage de l'acide aspartique : c'est ce que cette manipulation va mettre en évidence.

Compléments pratiques

L'acide aspartique est assez peu soluble dans l'eau (1 g dans 222,2 mL d'eau à 20 °C [1]) ; ce protocole propose donc d'effectuer le dosage sur des masses connues et non à partir d'aliquotes de solution.

1 The Merck index [M47].

Compléments culturels

Les *acides α-aminés*, ou *α-aminoacides* sont des composés biologiques très importants puisqu'ils rentrent dans la composition des protéines. Leur molécule comporte un groupe amino $-NH_2$ et un groupe carboxylique $-CO_2H$ fixés sur le même atome de carbone : $H_2N-CH(R)-CO_2H$
En solution aqueuse, les acides aminés ont une structure dipolaire de zwitterion : $^+H_3N-CH(R)-CO_2^-$. Le pH d'une solution aqueuse d'acide *α*-aminé est déterminé par la nature amphotère de ce zwitterion : on l'appelle « point isoélectrique », souvent noté pH_i.

Bien que l'on connaisse plus de 500 acides aminés naturels, les protéines de toutes les espèces, des bactéries aux êtres vivants, sont essentiellement constituées de seulement 20 aminoacides différents. Tous (sauf la glycine, où il n'y a pas de carbone *asymétrique*) sont de configuration *S* et optiquement actifs. Les êtres humains adultes peuvent en synthétiser la plupart, à l'exception de 8 d'entre eux, appelés acides aminés essentiels, qui doivent être fournis par l'alimentation [Leu, Thr, Lys, Trp, Phe, Val, Met et Ile] [1].

Mesures

Masse d'acide aspartique utilisée $m_{ASP} = (0{,}132 \pm 0{,}1)$ g

Dosage

1er volume équivalent par pH-métrie : $V_{e1} = (9{,}7 \pm 0{,}1)$ mL
1er volume équivalent par conductimétrie : $V_{e1} = (9{,}6 \pm 0{,}1)$ mL
2e volume équivalent par pH-métrie : V_{e2} = pas visible
2e volume équivalent par conductimétrie : $V_{e2} = (19{,}4 \pm 0{,}1)$ mL
Les dosages sont cohérents.

V / mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	8,5
pH	2,79	2,97	3,13	3,3	3,48	3,65	3,83	4	4,28	4,47
V_{moyen} / mL		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5	8,35
$\Delta pH/\Delta V$		0,18	0,16	0,17	0,18	0,17	0,18	0,17	0,28	0,4
G / mS	28,25	26,4	27,41	30,05	33,93	38,8	43,6	49	54,1	56,8
V / mL	9,0	9,2	9,5	9,7	10,0	10,2	10,5	10,7	11,5	11,7
pH	4,72	4,87	5,22	6,36	8,02	8,58	8,95	9,11	9,5	9,5
V_{moyen} / mL	8,85	9,1	9,35	9,6	9,85	10,1	10,4	10,6	11,4	11,6
$\Delta pH/\Delta V$	0,567	0,75	1,167	5,7	5,53	2,8	1,23	0,8	0,35	0,2
G / mS	59,4	59,8	61,8	62,8	64,9	67,3	69,4	71,3	78,3	78,5
V / mL	12,0	13,0	14,0	15,0	16,0	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5
pH	9,6	9,8	10,0	10,2	10,4	10,5	10,54	10,64	10,75	10,87
V_{moyen} / mL	11,85	12,5	13,5	14,5	15,5	16,3	16,75	17,25	17,75	18,25
$\Delta pH/\Delta V$	0,2	0,23	0,21	0,17	0,19	0,18	0,18	0,2	0,22	0,24
G / mS	82,1	90,4	98,8	106	115	119	122,6	127,1	130,8	135,3
V / mL	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	23,0	24,0	25,0
pH	10,97	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,72	11,81	11,88
V_{moyen} / mL	18,75	19,3	19,8	20,3	20,8	21,3	21,5	22,5	23,5	24,5
$\Delta pH/\Delta V$	0,2	0,22	0,28	0,22	0,22	0,18	0,16	0,12	0,09	0,07
G / mS	140,2	144	151	157	164	172	178,8	193,3	208,8	224,4

[1] *Cf.* Annexe 6 pour la représentation symbolique des *α*-aminoacides et Annexe 14 pour leur structure.

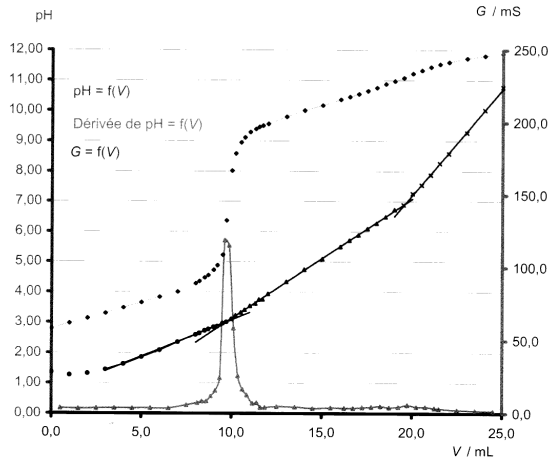


Fig. 3 F.10 : dosage de 0,134 g d'acide aspartique par une solution à 0,100 mol·L⁻¹ de NaOH.

Calculs

Titre de la soude : $C_b = (0{,}100 \pm 0{,}001)$ mol·L^{-1}

Masse molaire de l'acide aspartique $M_{ASP} = 133{,}10$ g·mol^{-1}

Masse d'acide aspartique dans l'échantillon

$$m'_{ASP} = \frac{C_b V_{e2} 10^{-3} M_{ASP}}{2} \qquad \Delta C_{ASP} = C_{ASP}\left[\frac{\Delta C_b}{C_b} + \frac{\Delta V_{e2}}{V_{e2}} + \frac{\Delta m_{ASP}}{m_{ASP}}\right]$$

$m'_{ASP} = (0{,}129 \pm 0{,}002)$ g soit 98 % de la quantité pesée.

Remarques

La figure 3 F.10 montre que le suivi par pH-métrie ne met bien en évidence que la réaction (1) (de la page 240) alors que le suivi par conductimétrie montre clairement deux points de fin de dosage.

Lorsqu'on met l'acide aspartique en solution dans l'eau, il est sous forme de zwitterion. Le pH de la solution (ou point isoélectrique, pH_i) est celui d'un composé amphotère. Le pH initial devrait donc être égal à $pH_i = 1/2[pK_{A,1} + pK_{A,2}]$ soit ~ 3. La courbe de la figure 3 F.10 montre que, l'acide étant déjà très dissocié, le pH initial est nettement inférieur à la valeur calculée. Il n'est donc pas possible de déterminer les valeurs de $pK_{A,2}$ et $pK_{A,3}$ de l'acide aspartique à partir du graphe.
À partir de la solution d'acide aminé préparée selon b) du mode opératoire, que se passerait-il si l'on ajoutait une solution de chlorure d'hydrogène, de même concentration que celle de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée [1] ?

[1] À partir de la forme amphotère en solution, l'ajout d'une solution de chlorure d'hydrogène permet le dosage du zwitterion pour conduire à la forme : $HO_2C\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_3^+)\text{-}CO_2H$. On devrait retrouver un volume équivalent de l'ordre de 10 mL. En évaporant la solution obtenue lorsque l'on est à l'équivalence du dosage, on pourrait récupérer, s'il est stable, le chlorhydrate de l'acide aspartique. On appelle « chlorhydrate » un composé analogue à un hydrate, dans lequel une (ou plusieurs) molécule(s) HCl joue(nt) le même rôle que H_2O dans un hydrate. Il existe, par exemple, un chlorhydrate de cystéine à une molécule d'eau, $C_3H_7NO_2S,HCl,H_2O$ ou un chlorhydrate de lysine, $C_6H_{14}N_2O_2,HCl$.

Manipulation 7	Suivi cinétique de la décoloration de l'érythrosine B
Mise en œuvre : Facile	1 h 30
Niveau : ★★★★★	Coût : € € € €

Fiche	Thèmes	Techniques mises en œuvre
5	cinétique chimique, détermination de l'ordre d'une réaction, dégénérescence de l'ordre, colorants alimentaires	titrage colorimétrique, spectroscopie UV–visible

Objectif

- Déterminer la constante de vitesse et les ordres partiels de la réaction entre l'érythrosine B et les ions hypochlorite.

Produits

Nom	Formule brute	Masse molaire	Sécurité
érythrosine B	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$	879,86	
solution d'hypochlorite de sodium à 10-15 %[1]	NaClO	74,44	
solution de thiosulfate de sodium à 0,05 mol.L^{-1}	$Na_2S_2O_3$	-	-
solution d'iodure de potassium à 15 %	KI	-	-
solution d'acide éthanoïque à 3,0 mol.L^{-1}	$C_2H_4O_2$	60,05	

Matériel

- 3 fioles jaugées 100 mL
- 1 pipette graduée 2 mL
- 2 pipettes jaugées 5 mL
- 2 pipettes jaugées 10 mL
- 2 pipettes graduées 10 mL
- 5 béchers 25 mL
- 6 béchers 50 mL
- 1 burette graduée 25 mL
- 1 éprouvette graduée 10 mL
- cuves en plastique pour spectrophotomètre
- 1 barreau aimanté
- 1 agitateur magnétique
- support pour burette
- 1 chronomètre
- 1 spatule en fer

1 Exprimé en chlore actif, c'est-à-dire la masse de dichlore équivalente contenue dans 100 g de solution.

Mode opératoire

a) Préparation de la solution d'érythrosine B

Introduire 15,0 mg (17 µmol) d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.[2] Diluer cette solution mère par un facteur 20 (5,0 mL de solution mère dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution fille de concentration $8{,}5.10^{-6}$ mol.L^{-1} sera notée $\mathbf{S_1}$ par la suite. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille $\mathbf{S_1}$ entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

b) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale[3,4]

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (dilution par un facteur 50). Prélever 10,0 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 15 % en masse[5] et 5,0 mL d'acide éthanoïque à 3,0 mol.L^{-1}. Homogénéiser la solution puis procéder au dosage par une solution de thiosulfate de sodium à $5{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

c) Suivi cinétique

Dans des béchers de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
$V_{hypochlorite}$ (mL)	3,0	5,0	8,0	10,0
$V_{eau\ distillée}$ (mL)	17,0	15,0	12,0	10,0

Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'érythrosine B et mesurer. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 minutes).[6] La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (*déterminée dans la partie a*). Faire de même pour les trois autres solutions.

2 Cette solution a un fort pouvoir colorant : mettre des gants et manipuler proprement.
3 Les solutions d'hypochlorite de sodium sont conservées dans des récipients opaques pour éviter leur photodissociation induite par les rayons UV.
4 Cachau-Herreillat D., *Des expériences de la famille Réd-Ox*, De Boeck Université, 2010 ; pp. 391–394.
5 La concentration de cette solution n'a pas besoin d'être précise. Les ions iodure doivent juste être en excès.
6 Avec certains logiciels d'acquisition, il est possible de mesurer automatiquement l'absorbance d'une solution à intervalles de temps réguliers (mode « suivi cinétique »).

t_1 (s)	A_1	t_2 (s)	A_2	t_3 (s)	A_3	t_4 (s)	A_4
194	0,152	191,5	0,129	192	0,058	193,4	0,083
214	0,146	211,5	0,120	212	0,049	213,4	0,074
234	0,140	231,5	0,112	232	0,042	233,4	0,066
254	0,134	251,5	0,105	252	0,036	253,4	0,060
274	0,128	271,5	0,098	272	0,032	273,4	0,053
294	0,123	291,5	0,092	292	0,028	293,4	0,047
314	0,117	311,5	0,085	312	0,024	313,4	0,042
334	0,111	331,5	0,079	332	0,021	333,4	0,037
354	0,106	351,5	0,074	352	0,019	353,4	0,033
374	0,101	371,5	0,069	372	0,017	373,4	0,030
394	0,097	391,5	0,064	392	0,015	393,4	0,027

Tableau 1 – Évolution de l'absorbance des solutions de 1 à 4 au cours du temps[8]

Remarque : À partir d'un certain temps, on remarque que l'absorbance augmente et que les solutions deviennent légèrement jaunes. Cela est dû à la rétrodismutation partielle des ions hypochlorite partiellement dissous en solution.

$$ClO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)} + Cl^-_{(aq)} = Cl_{2\,(g)} + 2\,HO^-_{(aq)}$$

Interprétation

a) Titrage des ions hypochlorite

La solution d'hypochlorite de sodium est titrée selon la méthode de Bunsen consistant à faire réagir les ions hypochlorite ClO^- sur des ions iodure I^- en milieu acide puis en titrant le diiode ainsi formé.

En présence d'iodure de potassium, les ions hypochlorite réagissent pour former du diiode et des ions chlorure selon :

$$ClO^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + Cl^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Le titrage du diiode se fait ensuite par une solution de thiosulfate de sodium :

$$I_{2(aq)} + 2\,S_2O^{2-}_{3\,(aq)} = 2\,I^-_{(aq)} + S_4O^{2-}_{6\,(aq)} \quad K^\circ = 2{,}0.10^{18}$$

8 Les valeurs des temps t_i sont les valeurs corrigées (temps entre l'ajout de l'érythrosine B et la mesure de l'absorbance pris en compte).

À l'équivalence, il n'y a plus de diiode dans le bécher (disparition de la coloration jaune brun caractéristique[9]) et :

$$n_{S_2O_3^{2-},\text{consommé}} = 2\,n_{I_2,\text{formé}}$$

Or, la réaction d'oxydoréduction entre les ions hypochlorite et les ions iodure est quantitative. On a alors :

$$n_{S_2O_3^{2-},\text{consommé}} = 2\,n_{I_2,\text{formé}} = 2\,n_{ClO^-}$$

Soit, en notant V_{eq} le volume équivalent et V_0 le volume initial,

$$c_{S_2O_3^{2-}} V_{eq} = 2\,c_{ClO^-} V_0$$

Ainsi en tenant compte du facteur de dilution initial, la concentration en ions hypochlorite dans la solution de départ, $c_{ClO^-,\,com}$ vaut :

$$c_{ClO^-,\,com} = 50\,\frac{c_{S_2O_3^{2-}} V_{eq}}{2\,V_0}$$

Application numérique

$$c_{ClO^-} = 1{,}98 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de la solution commerciale en hypochlorite de sodium est de 1,98 mol.L^{-1} ce qui correspond bien à l'intervalle de concentration indiqué sur le flacon (10-15 % correspond à environ 1,4 – 2,1 mol.L^{-1}).

b) Suivi cinétique

Lors de l'ajout de la solution d'hypochlorite de sodium à la solution d'érythrosine B, il se produit une réaction d'addition nucléophile 1,6 de l'hypochlorite sur l'érythrosine B pour former l'énolate correspondant (*voir Figure 2 ci-dessous*).

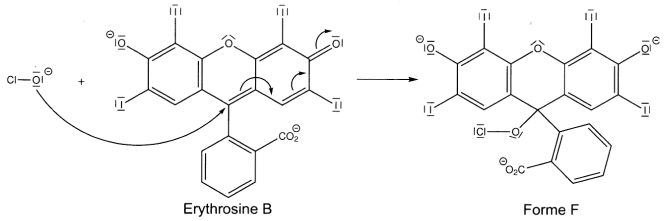


Figure 2 – Réaction des ions hypochlorite sur l'érythrosine B

9 On peut utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène pour mieux visualiser l'équivalence.

Étalonnage d'une solution de sulfate de cérium(IV), $Ce(SO_4)_2$, par une solution de sel de MOHR, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, $6H_2O$ (potentiométrie, ICFR [1]) — 3 B.5

Durée : Préparation 20 min ; Manipulation 15 min

Bibliographie : [2] [98]

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - effectuer une pesée ; - effectuer un titrage.	Savoir : - préparer une solution étalon ; - étalonner une solution titrante ; - faire un titrage potentiométrique.	- Dosages - Indicateurs colorés - Potentiométrie

Matériel

3 A + :

balance analytique

Réactifs

$Ce(SO_4)_2$, sulfate de Ce^{4+} solution à ~ 0,01 mol·L^{-1} (acidifiée par H_2SO_4), ~ 100 mL, [redacted]

$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O, sel de MOHR, ~ 0,3 g

H_2SO_4, solution à ~ 0,1 mol·L^{-1}, ~ 100 mL

ferroïne ou sulfate de tris(1,10–phénanthroline)fer(II) à 0,5 % (eau)

Principe

On prépare une solution à environ 0,01 mol·L^{-1} de sulfate de cérium (IV). Sa concentration précise est ensuite déterminée par un titrage potentiométrique à l'aide d'une solution étalon de sel de MOHR. À titre d'exemple, on effectue un titrage par pesée. L'équation bilan de la réaction de titrage est :

$$Fe^{2+}_{(aq)} + Ce^{4+}_{(aq)} = Fe^{3+}_{(aq)} + Ce^{3+}_{(aq)}$$

Mode opératoire

a) Préparation de la prise d'essai de sel de MOHR

Calculer la quantité de sel de MOHR à peser pour avoir à l'équivalence un volume de solution titrante proche de 15 mL (soit 0,06 g environ).

Peser, directement dans le bécher de dosage, à la balance analytique, « exactement environ » [2] cette quantité de sulfate double d'ammonium–fer(II) à 6 H_2O, (~ 0,06 g). Dissoudre avec 100 mL de solution à 0,1 mol·L^{-1} d'acide sulfurique.

b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 0,01 mol·L^{-1} de sulfate de cérium (IV)

Cette solution doit être préparée à l'avance, voir fiche 2 B.7 p. 112.

c) Choix des électrodes

Pour ce titrage potentiométrique, on veut suivre l'évolution du potentiel dans une solution contenant les deux espèces (Ox et Réd) des couples Fe^{3+} / Fe^{2+} et Ce^{4+} / Ce^{3+} ; on choisit donc :

électrode de ***référence***, électrode au ***calomel*** ; électrode de ***mesure***, électrode de ***platine***.

d) Titrage de la solution de sel de cérium (IV) à l'aide de la solution étalon

Doser la prise d'essai préparée (§a) par la solution de sulfate de cérium (IV) placée dans la burette en suivant le titrage par potentiométrie, (voir fiche 2 B.4).

1 Voir ***Avertissement.***

2 *Cf.* fiche 2 A.9.

Compléments théoriques

La fiche 2 B.7, p. 112, comporte les informations nécessaires pour effectuer ce titrage. C'est un titrage direct donc pour lequel on écrit simplement $V_{Fe}\,C_{Fe} = V_{Fe}\,m_{Fe} / M_{Fe} = V_{éq}\,C_{Ce}$ [1]. On pourrait effectuer un calcul similaire à celui présenté en 3 B.2 pour simuler ce titrage.

Compléments pratiques

La solution de sel de cérium (IV) est préparée en milieu sulfurique. Le pH est proche de 1 donc il n'est pas utile de rajouter de l'acide.

Cette manipulation peut parfaitement être réalisée en présence de l'indicateur seul, sans suivi potentiométrique. La couleur de la ferroïne passe du rouge au bleu lorsque le potentiel atteint 1,06 V. Mais au-delà du point équivalent, les ions cérium (IV) jaunes sont en excès : l'addition des couleurs donne une couleur verte à la solution… On peut aussi effectuer le titrage en présence de ferroïne pour définir l'intervalle dans lequel les volumes ajoutés doivent être plus faibles pour que le potentiel augmente de façon progressive (voir p. 436 pour des précautions particulières).

Compléments culturels

Le cérium fait partie des lanthanides, ou « terres rares [1] », famille de composés de propriétés si proches que leur séparation a été « une longue histoire ». Le premier minerai, la ***cérite***, a été découvert en 1750 mais le cérium annoncé dès 1801 (BERZELIUS, HISINGER et KLAPROTH) ne fut vraiment isolé qu'en 1875 [2].

L'oxyde de cérium, isolé en 1839 (MOSANDER) sert d'abrasif pour le polissage des verres, (glaces, miroirs, lentilles…), la fabrication de verres « de grande clarté et résistant aux radiations énergétiques (rayons X, rayons γ) » ou colorés (dorés en association avec du titane) ou bien encore dans la fabrication des « manchons » des éclairages au gaz.

Le métal entre dans la composition de nombreux alliages, entre autre pour l'aéronautique, ou pour la fabrication de pièces susceptibles de s'user rapidement (arbre à cames, instruments de chirurgie).

Mesures

Masse de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O pesée (m_{Fe} /g) :	0,064 ± 0,001
Masse molaire de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 6 H_2O g·mol^{-1} :	392,14
Volume équivalent (V / mL) :	16,0

Calculs

Titre de la solution de sulfate de cérium (IV)

Selon la relation [1], $C_{Ce} = \dfrac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \dfrac{1}{V_{éq}}$

$$C_{Ce} = 0{,}0102 \text{ mol·L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta C_{Ce} = C_{Ce}\left[\frac{\Delta m_{Fe}}{m_{Fe}} + \frac{\Delta V_{éq}}{V_{éq}}\right]$$

$$C_{Ce} = 0{,}0102 \pm 0{,}0002 \text{ mol·L}^{-1} \text{ ou } C_{Ce} = (1{,}02 \pm 0{,}02)\ 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$

1 « Terres rares » parce qu'on les a découverts en étudiant des minéraux peu courants, « rares ». « Terre » était le nom que l'on donnait alors à ce que nous appelons « oxydes » de nos jours.

2 Selon [67], p. 189, et [42], entrée « lanthane et lanthanides ».

Tab. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

V / mL	0,0	0,5	1,1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
E / mV	303	344	363	372	379	384	390	395	399	403	407
$E_{(ENH)}$	544	585	604	613	620	625	631	636	640	644	648
V_{moyen}		0,25	0,8	1,3	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75
$\Delta E/\Delta V$		82	31,67	22,5	14	10	12	10	8	8	8
V / mL	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5
E / mV	410	414	417	420	423	426	429	432	435	439	442
$E_{(ENH)}$	651	655	658	661	664	667	670	673	676	680	683
V_{moyen}	5,25	5,75	6,25	6,75	7,25	7,75	8,25	8,75	9,25	9,75	10,3
$\Delta E/\Delta V$	6	8	6	6	6	6	6	6	6	8	6
V / mL	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,3	15,5
E / mV	446	450	454	459	463	469	477	486	500	511	530
$E_{(ENH)}$	687	691	695	700	704	710	718	727	741	752	771
V_{moyen}	10,75	11,3	11,75	12,3	12,8	13,3	13,8	14,3	14,8	15,1	15,4
$\Delta E/\Delta V$	8	8	8	10	8	12	16	18	28	44	76
V / mL	15,8	16,0	16,3	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
E / mV	573	1000	1051	1078	1104	1112	1121	1127	1132	1136	1140
$E_{(ENH)}$	814	1241	1292	1319	1345	1353	1362	1368	1373	1377	1381
V_{moyen}	15,63	15,9	16,13	16,4	16,8	17,3	17,8	18,3	18,8	19,3	19,8
$\Delta E/\Delta V$	172	1708	204	108	52	16	18	12	10	8	8

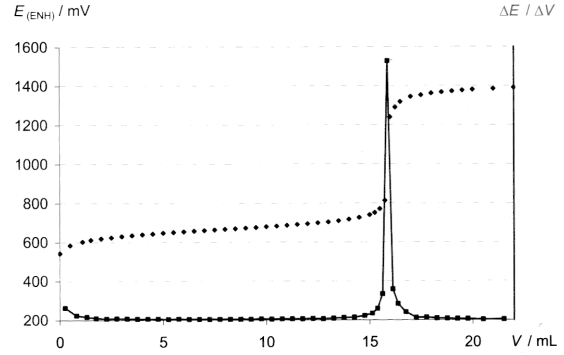


Fig. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

Les solutions de cérium(IV) sont très oxydantes et l'eau est lentement oxydée : comme dans le cas de la manipulation 3 B.2, le potentiel de la solution, lorsque $V = 2\ V_{éq}$, n'est pas égal à 1,72 V [1]. On a, comme lors du titrage par manganimétrie, un potentiel mixte :

$$E_M\ /\ \mathrm{V} = \frac{1{,}44 + 4(1{,}23)}{5} = 1{,}42$$

[1] Le potentiel de référence du couple Ce^{IV} / Ce^{III} est très fortement dépendant du milieu par formation d'ions complexes : *cf.* [24], p. 209.

À partir d'une étude comparative de molécules ne se différenciant que par leur aptitude à créer des liaisons hydrogène, nous allons rechercher dans quelle mesure de telles liaisons peuvent modifier les propriétés physiques et chimiques des corps purs. Par exemple, la Figure 1.2 montre que des isomères peuvent établir ou non des liaisons hydrogène intramoléculaires. L'influence de telles liaisons sur les propriétés physico-chimiques des isomères est discutée dans ce chapitre.

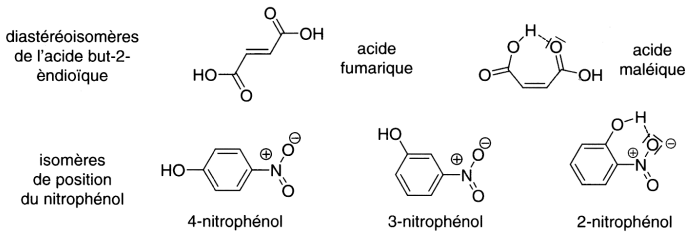
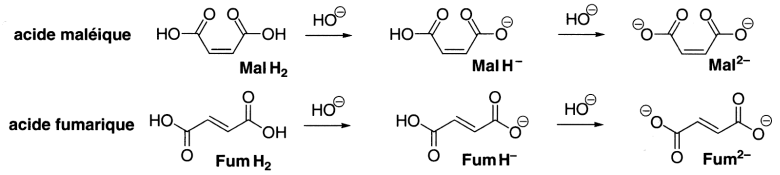


Figure 1.2 Isomères et liaisons H.

1.1 LIAISONS HYDROGÈNE ET pK_A

Durée 2 | Difficulté 2

Le but de cette expérience est de comparer l'effet des liaisons hydrogène sur les pK_A de deux diacides isomères : l'acide fumarique et l'acide maléique. La détermination de leur constante d'acidité se déduit de l'exploitation de la courbe $pH = f(V_{base})$ obtenue lors de leur titrage par une base forte comme une solution d'hydroxyde de sodium.



Techniques expérimentales : titrage pH-métrique ; préparation de solutions.

Produits chimiques : acide fumarique ($C_4H_4O_4$; M = 116,1 g.mol^{-1}) ; acide maléique ($C_4H_4O_4$; M = 116,1 g.mol^{-1}) ; solution d'hydroxyde de sodium (C_{HO^-} = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}).

Matériel : fiole jaugée (200 mL) ; pipette jaugée (20 mL) ; bécher (2 × 100 mL) ; agitateur magnétique ; burette ; pH-mètre et ses électrodes.

Mode opératoire	Commentaires
Dans une fiole jaugée (200 mL), introduire 116 mg d'acide fumarique (10^{-3} mol), ajouter de l'eau distillée pour le dissoudre, et compléter au trait de jauge.	• L'acide fumarique est peu soluble dans l'eau. On va donc titrer des solutions faiblement concentrées : (c = 5.10^{-3} mol.L^{-1}).

On peut accélérer la solubilisation en irradiant le mélange avec des ultrasons.
Prélever 20 mL de cette solution et l'introduire dans un bécher (100 mL).
Titrer la solution d'acide à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (C_{HO^-} = 1,00.10^{-2} mol.L^{-1}). Suivre l'évolution du p*H*.
Titrer de l'acide maléique dans les mêmes conditions.

• Pour la précision du titrage, il est préférable de peser 116 mg d'acide et de ne prélever qu'un dixième de la solution plutôt que de peser 11,6 mg. Cette affirmation peut se vérifier avec un calcul d'erreur[1].

Résultats (simulation)

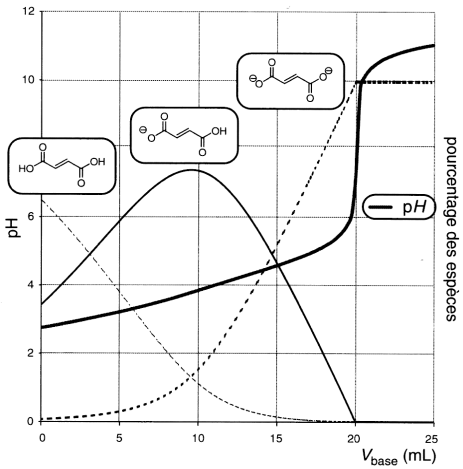


Figure 1.3 Courbe de titrage et diagramme de répartition (en mol.L^{-1}) des entités $FumH_2$, $FumH^-$ et Fum^{2-}.

Acide fumarique (Figure 1.3)

• On ne repère qu'un unique saut de p*H*, ce qui s'interprète par des pK_A de valeur proche (valeurs tabulées : pK_{A1} = 3,02 et pK_{A2} = 4,38).

• Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique ne se déduisent pas directement de la courbe du titrage. Il n'y a pas véritablement de demi-équivalence puisque la neutralisation des deux acidités n'est pas distincte.

• On constate d'ailleurs que les courbent donnant les pourcentages des espèces $FumH_2$ et $FumH^-$ ne se coupent pas pour la valeur V_{base} = 5 mL. De même, à V_{base} = 15 mL on n'a pas [$FumH^-$] = [Fum^{2-}] ; pour un tel volume, p*H* est donc différent de pK_{A2}.

1. Précision du matériel utilisé : balance à ± 0,001 g ; fiole de 100 mL à ± 0,08 mL ; pipette jaugée de 20 mL à ± 0,045 mL. Dans le cas d'une pesée de 12 mg, l'erreur relative sur la quantité de matière introduite est : $\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta m}{m} = \frac{0{,}001}{0{,}0120} = 0{,}083$ soit 8,3%.

En revanche, prélever 20 mL d'une solution de 116 mg d'acide dans 200 mL d'eau conduit à l'erreur systématique suivante :

$$\frac{\Delta n}{n} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{fiole}}{V_{fiole}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{pipette}}{V_{pipette}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0{,}001}{0{,}116}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{100}\right)^2 + \left(\frac{0{,}045}{0{,}20}\right)^2} = 0{,}009 \text{ ; soit } 0{,}9\%.$$

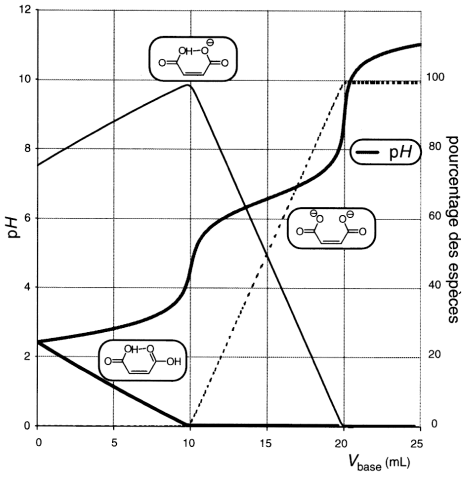


Figure 1.4 Courbe de titrage et diagramme de répartition (en mol.L^{-1}) des entités $MalH_2$, $MalH^-$ et Mal^{2-}.

Acide maléique (Figure 1.4)

• On repère deux sauts de p*H* distincts, ce qui signifie que les deux déprotonations s'effectuent successivement. On en déduit que les pK_A sont séparés d'au moins 3 unités (valeurs tabulées : pK_{A1} = 1,92 et pK_{A2} = 6,28).

• Il est possible de repérer les deux volumes équivalents pour V_{base} = 10 et 20 mL.

• Une courbe expérimentale permet de déterminer pK_{A2} : c'est le p*H* à la 2^e demi-équivalence (V_{base} = 15 mL). En revanche, la simulation indique que l'acide maléique est ionisé à 75 % pour V_{base} = 0 mL (car la valeur de pK_{A1} est faible) ; cela signifie qu'il n'existe pas de point sur la courbe tel que [$MalH_2$] = [$MalH^-$] : pK_{A1} n'est donc pas la valeur du p*H* à la première demi-équivalence[1].

Discussion

Les valeurs des pK_A de l'acide maléique sont surprenantes : pK_{A1} est faible et pK_{A2} est élevée comparativement aux valeurs de l'acide succinique, noté $SucH_2$ (voir Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Comparaison des pK_A de quelques diacides.

Nom	*Structure*	pK_{A1}	pK_{A2}
Acide succinique	$SucH_2$ / $SucH^-$ / Suc^{2-}	4,19	5,48
Acide fumarique	$FumH_2$ / $FumH^-$ / Fum^{2-}	3,02	4,38
Acide maléique	$MalH_2$ / $MalH^-$ / Mal^{2-}	1,92	6,23

1. On peut toutefois accéder à pK_{A1} à partir de la courbe *pH* = f(*V*) par une méthode plus sophistiquée proposée dans l'ouvrage : Fosset B., Lefrou C., Masson A., Mingotaud C., 2000, *Chimie Physique Expérimentale*, Hermann.

Ces valeurs peuvent s'interpréter en termes de stabilisation et déstabilisation : plus la base conjuguée est stabilisée, plus la réaction de sa formation sera facile et donc plus le pK_A associé sera faible.

Comparaison	Interprétation
Pour tout diacide, $pK_{A1} < pK_{A2}$	La dibase est déstabilisée par rapport à la monobase, à cause de la répulsion électrostatique entre les deux fonctions carboxylate, ce qui rend plus difficile l'arrachement du deuxième proton.
$pK_{A1}(FumH_2/FumH^-) < pK_{A1}(SucH_2/SucH^-)$ et $pK_{A2}(FumH_2/FumH^-) < pK_{A1}(SucH_2/SucH^-)$	La charge négative portée par la fonction carboxylate de $FumH^-$ est délocalisée sur la double liaison C=C. $FumH^-$ est donc plus stabilisée que son homologue $SucH^-$.
$pK_{A1}(MalH_2/MalH^-) << pK_{A1}(SucH_2/SucH^-)$	$MalH^-$ est stabilisée non seulement par la délocalisation de la charge négative sur la double liaison C = C mais aussi par la formation d'une liaison H (Figure 1.5). $MalH^-$ est alors très stabilisée par rapport à son homologue $SucH^-$ (Figure 1.5).
$pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-}) > pK_{A2}(SucH^-/Suc^{2-})$	Les deux fonctions carboxylate de Mal^{2-} sont spatialement proches du fait de la configuration Z de sa double liaison C=C (Figure 1.5). La répulsion électronique qui en découle explique la déstabilisation de Mal^{2-} par rapport à Suc^{2-} (Figure 1.5) et donc la valeur élevée de $pK_{A2}(MalH^-/Mal^{2-})$.

Stabilisation de $MalH^-$ par la formation d'une liaison H

Déstabilisation de Mal^{2-} par la répulsion électrostatique

Figure 1.5 Stabilisation et déstabilisation de deux formes basiques de l'acide maléique.

1.2 LIAISONS HYDROGÈNE ET POINT DE FUSION

Durée 1 | Difficulté 2

Le point de fusion d'un solide moléculaire reflète les interactions attractives entre les entités qui le composent. Plus celles-ci sont liées, plus le point de fusion est élevé. Un tel raisonnement conduit à des comparaisons entre composés voisins. L'expérience ci-dessous met en jeu les diastéréoisomères de l'acide but-2-ènedioïque déjà étudiés précédemment.

Technique expérimentale : mesure d'un point de fusion.

Produits chimiques : acide fumarique ($C_4H_4O_4$; $M = 116{,}1$ g.mol^{-1}) ; acide maléique ($C_4H_4O_4$; $M = 116{,}1$ g.mol^{-1}).

Matériel : banc Kofler.

Mode opératoire	Commentaires
Comparaison des points de fusion des deux diastéréoisomères Prendre le point de fusion de l'acide maléique (137-140 °C) puis de l'acide fumarique (298-300 °C).	• Pour l'acide fumarique, on observe la sublimation avant même d'atteindre la température de fusion.

Discussion

L'acide fumarique peut établir un grand nombre de liaisons H **inter**moléculaires reliant les molécules les unes aux autres (Figure 1.6 **[a]**), ce qui n'est pas le cas de son isomère. Les liaisons H **intra**moléculaires formées par ce dernier ne participent pas en effet à la cohésion du cristal (Figure 1.6 **[b]**). Il n'est donc pas surprenant d'observer un point de fusion plus élevé pour l'acide fumarique que pour l'acide maléique.

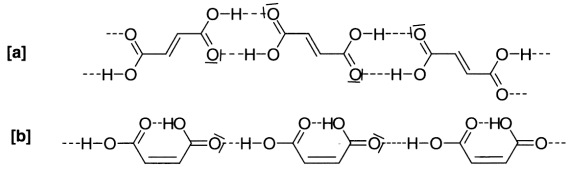


Figure 1.6 Comparaison des liaisons hydrogène établies **[a]** par l'acide fumarique et **[b]** par son isomère l'acide maléique.

1.3 LIAISONS HYDROGÈNE ET CHROMATOGRAPHIE

Durée 1 | Difficulté 2

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse basée sur les différences d'interactions molécules/phase stationnaire[1] et molécules/phase mobile[2]. La comparaison des migrations, sur la plaque, de différents composés de structures voisines permet de comprendre la nature de ces interactions. On s'intéresse ici aux migrations de trois isomères du nitrophénol (Figure 1.7).

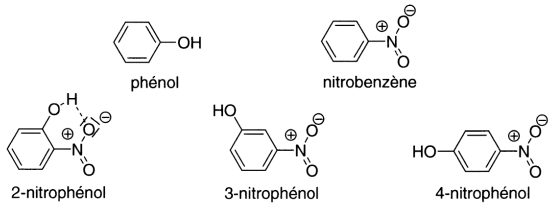


Figure 1.7 Molécules analysées par chromatographie.

1. La phase stationnaire permet de séparer les molécules par ses propriétés d'adsorption. Ici, c'est un gel de silice déposé sur une plaque de verre ou d'aluminium.
2. La phase mobile est ici un mélange de solvant qui monte par capillarité le long de la phase stationnaire en entrainant plus ou moins les molécules selon leur structure.

4. AUTOUR DES EXPÉRIENCES

4. 1. Le vocabulaire

Le vocabulaire associé aux titrages est spécifique et peut laisser place à des confusions. Il faut être rigoureux sur les définitions utilisées, quitte à donner votre propre définition s'il n'y en pas de communément admise. De manière générale, pour toute précision de vocabulaire en chimie, il faut consulter le Golden book de l'IUPAC. [1]

Dosage Détermination d'une quantité de matière (ou une grandeur associée, comme la concentration, molalité, etc) précise dans une échantillon donné.

Titrage Détermination de la quantité d'une substance A inconnue par l'ajout d'une quantité connue de substance B qui réagit avec A. Il doit y avoir un moyen de reconnaître le point de fin de titrage qui doit coïncider au mieux avec l'équivalence.

Point de fin de titrage Le point de fin de titrage correspond à une variation brusque d'une propriété physico-chimique.

Équivalence L'équivalence correspond au moment où les réactifs ont été introduits en quantité stœchiométrique ;

Titrage direct Titrage où la quantité de A est directement reliée à sa consommation par B :

$$A + B \rightarrow C \qquad \text{(titrage)}$$

Exemple : titrage du fer par le cérium.

Titrage indirect On titre la quantité de C formée par réaction entre A et B

$$A + B \rightarrow C \qquad (1)$$
$$C + D \rightarrow E \qquad \text{(titrage)}$$

Exemple : Dosage du dioxygène par la méthode de Winkler

Titrage/dosage en retour On fait réagir A avec B en excès puis on titre la quantité de B n'ayant pas réagi pour en déduire la quantité de B ayant réagi avec A :

$$A + B\,(\text{excès}) \rightarrow C \qquad (2)$$
$$B(\text{restant}) + D \rightarrow E \qquad \text{(titrage)}$$

Exemple : Dosage en retour de la vitamine C par le diiode.

4. 2. La chimie analytique

Il ne faut pas croire que la chimie analytique se réduit à la phase de dosage/titrage. Elle englobe également la phase de préparation de l'échantillon, la mise au point de méthodes analytiques et bien évidemment, la réalisation et le traitement de l'expérience.

Si les dosages sont de plus en plus essentiels dans le contrôle qualité au quotidien, seules des méthodes robustes avec des opérateurs qualifiés et des vérifications régulières de la chaîne complète de mesure permettent de valider l'ensemble de la mesure. D'autant plus que les scandales sanitaires et risques de pollution sont encore légion : pollution de l'eau de Flint aux États-Unis en 2016 [2] (Barack Obama ayant dû agir devant l'ampleur de la catastrophe), affaire du lait contaminé en chine en 2008 [3], toxicité des couches relevé par 60 millions de consommateurs en 2017, etc. La simple confiance ou non dans les autorités sanitaire pousse par exemple la chine à faire fabriquer ses vaccins par Sanofi pour s'assurer de leur qualité.

Un exemple un peu plus parlant pour montrer les problèmes associés aux dosages et titrages est donné figure 1.[8, p 96]

1. http://goldbook.iupac.org/
2. https://fr.wikipedia.org/wiki/Crise_sanitaire_de_Flint
3. https://fr.wikipedia.org/wiki/Scandale_du_lait_frelat%C3%A9_en_2008

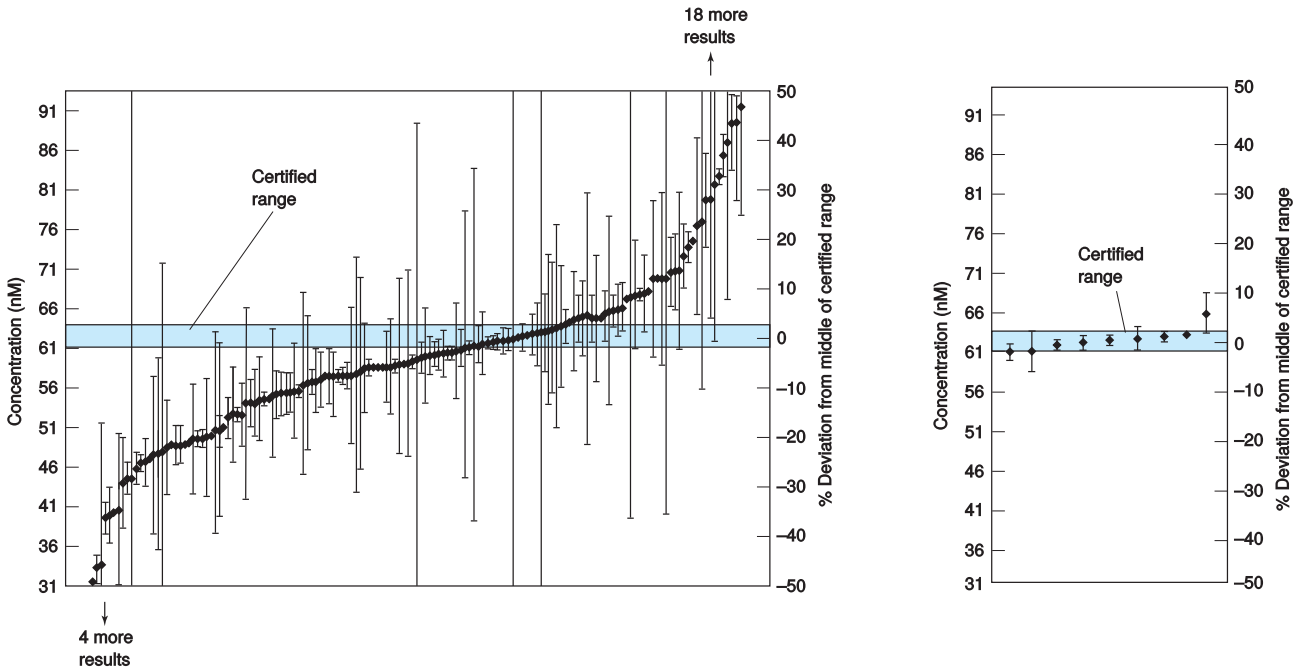


Figure 1 – Résultats du dosage du plomb dans de l'eau de rivière. La zone bleutée correspond à la valeur certifiée par une autorité de référence. À gauche, les résultats de 181 laboratoires privés munis de procédures de gestion de la qualité. À droite, les résultats fournis par 9 laboratoires de métrologie nationaux.

Parmi les différents résultats des laboratoires privés, 22 laboratoires donnent des résultats avec plus de 50 % d'erreur. Une proportion encore plus large donne un résultat qui ne contient pas l'intervalle certifié. À l'inverse, tous les laboratoires nationaux donnent un résultat qui recoupe l'intervalle attendu. De même, les incertitudes associées aux résultats sont très variables pour les laboratoires privés et bien plus faibles pour les laboratoires nationaux. Cela montre que seul des contrôles à l'aveugle rigoureux et périodiques avec des échantillons « inconnus » permet de vérifier la fiabilité des résultats donnés par la personne faisant les analyses.

4. 3. Les dosages

Les dosages englobent toutes les manières de remonter à la quantité de matière ou dérivé. Ils sont physico-chimiques et peuvent donc aussi bien être faits par étalonnage que titrage ou tout autre méthode destructive (titrages, ...) ou non destructive (spectrophotométrie, conductimétrie, etc). Les titrages ne sont donc qu'une sous-catégorie des dosages.

En général, il faut limiter le plus possible les *effets de matrice* qui correspondent à toutes les interférences possibles sur la mesure lié à la nature complexe de l'échantillon analysé (espèces parasites qui peuvent altérer ou modifier la réponse donnée par la méthode de dosage). Pour cela, il est parfois nécessaire de procéder à des étapes de purification qui sont elles-même sources d'erreur. La chimie analytique vise très souvent à éliminer tous les effets de matrice pour rendre la mesure plus fiable, sélective et rapide. Les gains peuvent être considérables. Pour un même test sanguin, en une vingtaine d'années :

— Le volume nécessaire a été divisé par 35 ;
— Le temps d'analyse a été divisé par 15 ;
— Le nombre d'étapes nécessaire a été divisé par 58.

4. 4. Les titrages

Les titrages font intervenir explicitement une réaction chimique. Cependant, il doit y avoir une propriété mesurable qui doit être quantifiable pour remonter à la grandeur recherchée. De plus, pour qu'un titrage soit exploitable, il faut que :

— La réaction soit cinétiquement rapide ;
— La réaction soit quantitative (il est rare qu'elle soit totale et **cela n'a rien à voir avec le fait** que $K \gg 1$ ou non) ;
— Le *point de fin de titrage* doit être facilement détectable ;

Le type de réaction impliqué (acide-base, précipitation, oxydo-réduction, complexation, …) est totalement découplé de la méthode de détection (spectrophotométrie, pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie, gravimétrie, etc).

De plus, un des enjeux principaux est que le point de fin de titrage (*end-point* en anglais) coïncide le plus possible avec l'équivalence. (voir la partie 4. 1.) La différence entre les deux est appelée erreur de titrage (*titration error* en anglais). Il faut veiller à minimiser cette erreur pour que le titrage soit valide. Il faut savoir que l'erreur de titrage est non nulle dans les cas suivants (c'est à dire quasiment tout le temps) :

— En dosage d'oxydo-réduction si le dosage n'est pas de stœchiométrie 1 :1 alors le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence ;
— En dosage acide-base si la courbe n'est pas symétrique (autre que dosage d'un acide fort par une base forte) le point de pente maximale n'est PAS égal à l'équivalence ;[3][11][6]
— Idem, la méthode de Gran est auto-cohérente ;[13]
— En dosage par précipitation, le point anguleux n'est pas égal à l'équivalence ;[2][3]

Pour la partie (très) calculatoire sur la démonstration de certains de ces résultats, je vous renvoie aux références correspondantes. Il ne faut pas pour autant s'alarmer : le fait qu'il y ait une erreur non nulle ne veut pas dire que celle-ci est importante devant les autres sources d'incertitudes.

5. TECHNIQUES

Le livre d'Anne-Sophie Bernard[1] est à mon avis le premier livre vers lequel vous devez vous tourner : il est concis mais relativement complet pour expliquer les différentes méthodes utilisées aussi bien en chimie générale qu'en chimie organique.

De manière générale, lors des branchements, il est préférable de faire tourner l'électrode/la cellule plutôt que le câble pour visser l'un sur l'autre.

5. 1. Potentiométrie

[1, p 51] [12, p 16] [4, p 104] La potentiométrie consiste à mesurer une différence de potentiel entre deux solutions. Pour pouvoir mesurer cette différence de potentiel, le circuit électrique utilisé doit être fermé (il faut donc faire tremper les deux électrodes dans la solution). Si vos mesures semblent aberrantes, il est possible que cela vienne d'un câble défectueux, il faut alors penser à *tous* les changer pour tester cette éventualité.

La différence de potentiel mesurée peut être relative ou absolue. Dans le cadre de l'agrégation de physique, c'est souvent une différence de potentiel « absolue » qui est mesurée. Il faut donc utiliser **une électrode de référence** qui sert à définir une échelle de potentiel avec son potentiel fixe.

Les électrodes de référence

[5, p65][10, p 210] L'électrode de référence est en général séparé du milieu de mesure par un fritté. Les deux électrodes les plus couramment utilisées sont l'électrode au calomel saturé et l'électrode d'argent.

- Ces deux types d'électrodes font intervenir des ions chlorures, il faut donc **absolument les protéger si vous utilisez des solutions avec des ions** Ag^+.
- On ne fait **jamais** passer de courant dans une électrode de référence (sauf cas exceptionnels pour des opérations de maintenance). Donc attention à ne pas faire d'électrolyse impliquant directement une électrode de référence.
- Pour une électrode au calomel saturé, il faut ... **saturer l'électrode**. Il faut donc toujours commencer par vérifier si l'électrode est saturée. Sinon, il faut ajouter du KCl solide jusqu'à saturation. S'il n'y a plus assez de liquide, il faut veiller à compléter avec une solution saturée (sinon il faudra mettre beaucoup de solide et le trou n'étant pas grand, c'est fastidieux). Pour le remplissage, comme en général on en met partout, il faut mettre un papier en dessous pour récupérer plus facilement le solide. De même, il faut **remplir le capuchon de l'ECS avec une solution saturée de KCl** (en mettant de l'eau distillée, on désature l'électrode).
- Pour une électrode Ag/AgCl, il ne faut **PAS** saturer l'électrode. En effet, si la concentration en ions chlorure est trop élevée, il y a redissolution du précipité. Il faut donc remplir avec une solution non saturée (en général à 3 mol $\cdot$ L^{-1}).
- Il arrive fréquemment qu'il y ait une bulle d'air sous l'électrode (lorsque l'électrode n'a pas été stockée à la verticale), il faut alors tapoter sur l'électrode (avec son doigt et pas un objet dur !) pour la chasser.

Les électrodes de mesure

- l'électrode de platine : elle est reconnaissable à :
  - son fil relativement fin (1 mm de diamètre ou moins généralement) plus ou moins tordu ;
  - son aspect métallique gris pas très brillant ;
  - les lettres « Pt » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon.

  Elle est inerte, permet de réduire les surtensions associées au couple de l'eau et est généralement une électrode de troisième espèce.
- l'électrode d'argent : elle est reconnaissable à :
  - Son fil relativement épais (2-3 mm de diamètre) ;

— Son aspect noirâtre (si recouverte de chlorure d'argent ou d'oxyde) ou au contraire très brillant si elle a été polie ;
— les lettres « Ag » qui peuvent apparaître sur le corps de l'électrode ou le capuchon.
Elle est en général utilisée comme électrode de première espèce dans le couple Ag/Ag^+ ou de seconde espèce dans le couple Ag/AgCl ;
— l'électrode de cuivre : facilement reconnaissable à son aspect métallique rouge.
— l'électrode de verre (cf pH-métrie) ;
— les électrodes spécifique (iode, fluor, etc) ;

5. 2. La pH-métrie

[1, p 59] [12, p 18] [5, p 64, 68][10, p 213] Pour la pH-métrie, il faut avant tout savoir que c'est une méthode potentiométrique. La différence de potentiel étant reliée à la concentration en espèce dans le milieu extérieur. La relation entre potentiel mesuré et concentration en ion est la forme :

$$U = a + b\text{pH} \tag{3}$$

— Il faut systématiquement calibrer l'électrode de verre car les valeurs de a et b sont très sensibles à l'état de surface de l'électrode. Pour cela, il faut étalonner le pH-mètre avec les solutions tampons correspondant à la gamme de pH étudiée. Comme il y a deux inconnues, il faut utiliser au minimum ... deux tampons pour étalonner la solution. En règle générale, il faut veiller à faire en sorte que le tampon utilisé corresponde à celui pour lequel l'appareil est prévu (par exemple un tampon NIST si l'appareil connaît les valeurs de ces tampons).
— Il faut également rentrer la température (troisième paramètre) car l'appareil de mesure connaît la valeur du pH des solutions tampon en fonction de la température et en tient compte pour l'étalonnage.
— Lors de l'étalonnage, il ne faut pas oublier de bien faire tremper électrode de verre et électrode de référence dans la solution tampon. De même, devant un jury, il est nécessaire d'utiliser un support et de ne surtout pas tremper ses électrodes en les tenant à la main.
— Pour nettoyer l'électrode de verre, il faut la rincer à l'eau distillée puis l'essuyer au papier Joseph en tapotant et sans la frotter (pour éviter tout phénomène de triboélectricité qui viendrait perturber la mesure).
— Lors de la mesure, il faut veiller à rapprocher les points lors de l'équivalence pour que le titrage soit précis – sauf si vous utilisez la méthode de Gran.

5. 3. La conductimétrie

[1, p 65] [14] [4, p 85] La conductimétrie est en fait une mesure d'impédance. La mesure se fait en courant alternatif pour éviter de polariser les électrodes, c'est à dire atteindre un état où le système se comporte comme un condensateur par accumulation d'ions chargés à proximité des électrodes. Comme c'est une mesure d'impédance, la fréquence joue un rôle important sur la valeur mesurée.[14] Attention, ce qui est immergé dans la solution est une cellule et pas une électrode. Pour rappel, c'est généralement la loi de Kholrausch qui est utilisé :

$$G = k\sigma = k\sum_i c_i\lambda_i^\circ \tag{4}$$

où k est la constante de cellule et dépend de la géométrie de la cellule, c_i est la concentration et λ_i°
— Il ne faut jamais toucher les plaques car elles sont en platine platiné et en les touchant, on peut altérer leur état de surface.
— L'école « française » recommande de ne jamais agiter lors d'une mesure de conductimétrie car les lignes de convections pourraient être différentes et fausser la mesure. Comme vous passez l'agrégation franco-française, il faudra donc ne pas agiter lors de la prise de mesure.
— Attention à veiller à étalonner le conductimètre seulement si cela à une réelle utilité (utilisation de la valeur et pas détection d'une rupture de pente).

— De même, il se peut que lors d'une mesure en continu, l'appareil change de calibre automatiquement, comme cela s'accompagne d'un changement de fréquence de mesure, il peut y avoir une discontinuité des mesures lors du changement de calibre. (Il est possible de forcer la gamme utilisée pour éviter ce genre de problèmes)
— En général, il est préférable de corriger des effets de dilution pour avoir de belles portions de droites lors de l'analyse. (Si le volume initial est de 20 mL et le volume équivalent aussi, la dilution correspond à un facteur deux et est nettement visible). Pour cela, il faut se ramener au volume initial. Le facteur correctif à utiliser est $\frac{V+V_0}{V_0}$ qui est plus grand que 1 (la dilution ayant tendance à diminuer la concentration). Du coup, cela implique de connaître le volume initial, ce qui n'est pas toujours le cas si vous avez dû rajouter de l'eau pour que la cellule soit immergée. Il faut alors savoir quel volume d'eau a été ajouté (avec une burette, une pipette, au trait de graduation en fonction de la précision raisonnable souhaitée).
— Lors de la prise de point, il est possible d'espacer régulièrement vos point et il faut veiller à faire en sorte d'avoir suffisamment de point pour chaque portion de droite.

5. 4. Les incertitudes en chimie

[1, p 19]

Démarche générale

L'obtention d'une mesure précise avec une incertitude fiable n'est pas hors de portée. Il faut procéder avec méthode et pas à pas (figure 2). **Dans les cas les plus courants, quelques minutes doivent suffire pour fournir la grandeur *et* l'incertitude associée**. Dans certains cas, certaines étapes peuvent cependant être un peu plus techniques.

Il faut commencer par évaluer l'incertitude de type A et/ou de type B pour aboutir ensuite à une incertitude-type composée u. Ensuite, il faut multiplier l'incertitude par un coefficient k supérieur à 1 pour avoir une estimation réaliste et fiable de l'incertitude. Il est alors possible de présenter le résultat final sous forme d'un intervalle avec un niveau de confiance associé.

Chiffres significatifs

Dans les cas les plus courants, il est préférable de ne garder qu'un seul chiffre significatif en raison des sources d'incertitude inconnues ou négligées. Si le premier chiffre significatif est un 1, il est alors conseillé de garder le deuxième chiffre significatif car l'erreur d'arrondi est alors non négligeable. Il est tout de même possible de garder deux chiffres significatifs si l'étude d'incertitude est poussée.

Le nombre de chiffres significatif à garder sur la valeur du mesurande est lié à l'incertitude. On ne donne les chiffres significatifs que jusqu'au premier chiffre non nul de l'incertitude. En effet, au-delà, les chiffres significatifs sur le mesurande ne sont plus .. significatifs.

*

Pour les calculs intermédiaires de l'incertitude, on garde toujours plus de nombres significatifs, l'arrondi ne doit avoir lieu qu'à la dernière étape du calcul.

Incertitude relative

Il est également courant d'exprimer l'incertitude sous forme d'incertitude relative u'_z :

$$u'_z = \frac{u_z}{|z|} \tag{5}$$

L'utilisation des incertitudes relatives est courante car de nombreux calculs d'incertitude font intervenir l'incertitude relative plutôt que l'incertitude absolue. De plus, à partir des incertitudes relative, il est facile de voir l'importance des incertitudes.

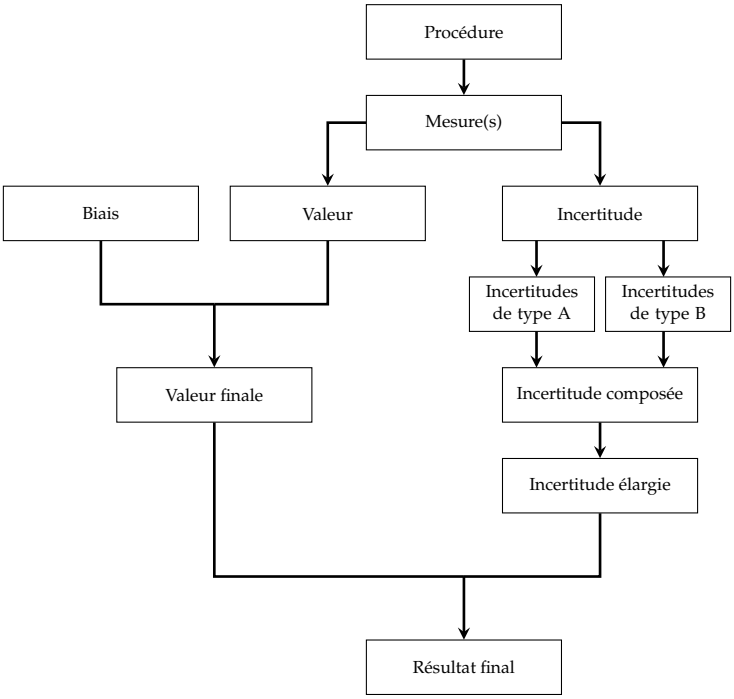


Figure 2 – Procédure générale pour aboutir à une mesure avec l'incertitude associée. Chacune de ces étapes est décrite en détail dans la partie correspondante. Pour la valeur, la seule correction est celle du biais pour arriver à la valeur finale. Pour l'incertitude, il faut prendre en compte toutes les sources d'incertitude, les composer puis procéder à un élargissement pour avoir une estimation réaliste de l'incertitude.

Évaluation d'une incertitude de type B La plupart du temps, une mesure statistique complète demande une étude trop longue pour pouvoir être menée de A à Z. Il faut alors utiliser des données fournies par un organisme tierce (le fabricant du matériel, une office national de métrologie, etc). L'essentiel de la difficulté est alors de remonter de l'expression de l'incertitude U_i donnée par le fabricant à l'incertitude-type u_i associée. [4] Comme en général $U_i = k_i u_i$ avec $k_i > 1$, il faut en déduire k_i. Mais la valeur de k_i dépend aussi du niveau de confiance fourni et de la distribution supposée pour la grandeur. Le mieux est de lire la notice de l'instrument concerné ou les explications fournies par la personne fournissant l'incertitude afin de savoir exactement la distribution, le facteur d'élargissement utilisé ainsi que le niveau de confiance.

— Le fabricant fournit une indication :
  — Il donne l'incertitude-type.

$$u_{i,\mathrm{B}} = U_i \tag{6}$$

  — Il donne l'incertitude sous la forme $\pm U_i$. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % et on a alors : [5]

$$u_{i,\mathrm{B}} = \frac{U_i}{\sqrt{3}} \tag{7}$$

  Exemples : Pipette jaugée, burette graduée.
  — Il donne une incertitude sans dire que c'est une incertitude-type. La loi est supposée rectangulaire avec un niveau de confiance égal à 100 % : [6]

$$u_{i,\mathrm{B}} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \tag{8}$$

4. Pour simplifier, on prend la notation u_i pour l'incertitude-type. Mais celle-ci n'est pas forcément égale à un écart-type issu d'une mesure statistique.
5. On a supposé que U_i correspond à la demi-largeur de la distribution rectangulaire.
6. On a supposé que U_i correspond à la largeur de la distribution rectangulaire.

Exemples : résolution d'un instrument, graduation d'un instrument analogique (cadran, réglet).

— Le fabricant ne fournit pas d'indication mais on connaît les valeurs extrêmes mesurables z^+ et z^-. L'incertitude U_i est maximale et vaut $U_i = z^+ - z^-$ et la valeur moyenne est $\bar{z} = \dfrac{z^+ + z^-}{2}$:

— On suppose une distribution rectangulaire :

$$u_{i,\mathrm{B}} = \frac{U_i}{2\sqrt{3}} \tag{9}$$

Comme c'est le cas le plus défavorable, ce choix est le plus souvent effectué pour ne pas sous-estimer l'incertitude.

— On suppose la distribution triangulaire :

$$u_{i,\mathrm{B}} = \frac{U_i}{2\sqrt{6}} \tag{10}$$

— On suppose la distribution gaussienne et que l'on a le niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ d'avoir une mesure entre $\bar{z} \pm U_i/2$, alors $u_{i,\mathrm{B}} = \dfrac{U_i}{k_i}$:

$\mathcal{P}_{z,\sigma}$	k_i
50,00	1,36
68,27	2
95,45	4
99,73	6

Tableau 1 – Quelques valeurs de k_i permettant d'avoir l'incertitude-type en fonction du niveau de confiance $\mathcal{P}_{z,\sigma}$ associé. $u_i = \dfrac{U_i}{k_i}$

Évaluation d'une incertitude de type A Lorsque c'est possible, avoir une étude statistique plutôt qu'une unique mesure permet de réduire de manière significative l'incertitude. En plus de la diminution de l'incertitude, un ensemble de mesure permet de prendre simultanément en compte des effets qui sont autrement difficiles à estimer. L'intérêt des méthodes statistiques est d'autant plus élevé que le nombre de mesure est grand. [7]

Écart-type, variance Suite à l'ensemble des mesures $z_1, \ldots, z_n$, il faut calculer la valeur moyenne $\bar{z}$ ainsi que l'écart-type de la moyenne $\sigma_{\bar{z},\mathrm{A}}$.

La moyenne est :

$$\bar{z} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} z_i \tag{11}$$

L'écart-type sans biais (*standard deviation* en anglais) est égal à :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(z_i - \bar{z})^2} \tag{12}$$

⚠ Le dénominateur est égal à $n-1$. Il faut faire attention car il existe également l'écart-type quadratique $\sigma'_{n,\mathrm{A}}$ pour lequel le dénominateur est égal à n. Il faut ici retenir qu'il est impossible de calculer une incertitude de type A fiable à partir d'une unique mesure. Le dénominateur est donc bien $n-1$ et pas n. On a aussi $\sigma_{n-1} > \sigma'_n$ mais la différence est d'autant plus faible que n est grand.

7. La découverte du potentiel boson de Higgs a nécessité l'analyse de données provenant de 10^{14} collisions.

L'incertitude-type à retenir est l'écart-type de la moyenne :

$$u_{\bar{z},\mathrm{A}} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \tag{13}$$

L'équation 13 indique que l'incertitude-type tend vers 0 lorsque n augmente et qu'elle diminue comme la racine carrée de n. Il faut donc 4 fois plus de mesures pour diviser par deux l'incertitude sur la valeur de la moyenne. En pratique, à partir d'une cinquantaine de mesures, l'analyse statistique commence à être robuste. En dessous, l'incertitude sur l'incertitude-type est relativement élevée. [8]

Il est ainsi possible d'avoir une estimation rapide de l'incertitude sur l'incertitude-type de type A. C'est ce qui va justifier la multiplication de l'incertitude par un facteur k supérieur à 1 pour être sûr d'avoir une incertitude fiable.

Formule de propagation de l'incertitude

Après avoir obtenu les incertitudes de type A et B, il faut en déduire l'incertitude finale sur la grandeur z mesurée. Dans le cas d'une grandeur dont on connaît les sources d'incertitude, il faut ajouter les différentes incertitudes-types de type A ou B pour toutes les sources d'incertitude :

$$u_z = \sqrt{\sum_i u_{i,\mathrm{B}}^2 + \sum_i u_{i,\mathrm{A}}^2} \tag{14}$$

L'équation 14 ne différencie pas les incertitudes-types de type A ou B. Elles sont toutes considérées sur un pied d'égalité.

Cependant, il est aussi courant que z se déduise indirectement à partir d'autres grandeurs mesurées. La grandeur z est alors une fonction de différentes variables *considérées indépendantes* $x_1, \ldots, x_n$:

$$z = f(x_1, \ldots, x_k)$$

Il faut alors propager les incertitudes sur les x_i pour obtenir celle sur z. Si z est une fonction de l'ensemble des variables x_i. Si les incertitudes-types sur les différentes variable u_i sont connues, alors l'incertitude finale sur z est égale à :

$$u_z = \sqrt{\left(\frac{\partial\, z}{\partial\, x_1} u_1\right)^2 + \cdots + \left(\frac{\partial\, z}{\partial\, x_k} u_k\right)^2} \tag{15}$$

Cas particulier d'un quotient simple De même, si z est un quotient de la forme :

$$z = \frac{x_1 \cdots \times x_k}{x_l \times \cdots \times x_n} \tag{16}$$

alors :

$$\frac{\partial\, z}{\partial\, x_i} = \pm \frac{z}{x_i} \tag{17}$$

et donc, on peut en déduire que :

$$\frac{u_z}{|z|} = \sqrt{\sum_{i=1}^{k} \left(\frac{u_i}{x_i}\right)^2} \leqslant \sum_{i=1}^{k} \left|\frac{u_i}{x_i}\right| \tag{18}$$

L'utilisation de l'écart-type relatif permet de simplifier l'expression de l'incertitude et de faciliter le calcul.

8. Les incertitudes de type B peuvent donc être au moins autant voire plus précises que celles de type A. Le plus gros risque avec les incertitudes B est d'oublier un des facteurs responsables de l'incertitude.

Incertitude élargie

Comme déjà évoqué, l'incertitude sur l'incertitude dans le cas d'une évaluation de type A peut être très importante. Il est donc nécessaire de multiplier l'incertitude-type u par un coefficient k pour avoir une incertitude en adéquation avec le niveau de confiance exigé. Le plus couramment, c'est le test-t ou test de Student qui est utilisé. La valeur du coefficient k dépend du nombre de degrés de liberté ν.

Lorsque l'évaluation finale de l'incertitude fait intervenir un facteur d'élargissement, il faut alors le donner de manière explicite et expliquer la manière dont il a été obtenu. En particulier la distribution utilisée. S'il est courant d'utiliser la distribution de Student, il existe d'autres distributions pour calculer le facteur d'élargissement.

*

Dans le doute ou sans la connaissance du nombre de degrés de liberté, la convention est d'utiliser un facteur $k = 2$ pour élargir l'incertitude-type.

6. Les questions plus ou moins difficiles sur les manipulations

6. 1. Dosage de l'acide aspartique

— Commet marche une électrode au calomel saturé ? Quel est son potentiel ?
— Quelles sont les méthodes utilisables pour déterminer le point de fin de titrage ? Sont-elles toujours adaptées (pour les deux équivalences) ?
— Quelle est l'incertitude sur la concentration en acide aspartique ?
— Faut-il protéger l'électrode de verre, l'ECS ?
— Comment marche un pH-mètre ? Quel grandeur physique est mesurée par l'instrument ?
— Quelle est l'allure attendue pour la conductance, pour le pH ?
— Comment expliquer quelle est la méthode de détection du point de fin de titrage à privilégier ?
— Quelle verrerie a été utilisée ?
— Quelle est la réaction support du titrage ?
— Quelle sont les valeurs simples attendues pour certains points de la courbe ?
— La courbe de pH est-elle symétrique ?
— La méthode des tangentes est-elle rigoureuse ?

6. 2. Dosage de l'eau de javel par le diiode

— Que veut dire XX % ?
— Pourquoi faut-il doser l'eau de javel ?
— D'où vient la couleur légèrement jaunâtre de la solution d'eau de javel ?
— Quand faut-il ajouter de l'empois d'amidon ? Pourquoi ?
— D'où vient la couleur en présence d'empois d'amidon ?
— Quel est l'intérêt de l'acide acétique ?
— Quel type de titrage est effectué ?
— Pourquoi stocker l'eau de javel à l'obscurité et dans une bouteille opaque ?

6. 3. Dosage potentiométrique du fer par le cérium

— Peut-on faire le dosage du cérium par le fer ?
— Le cérium est-il très toxique ?
— Pourquoi le milieu est-il acidifié ?
— Quelle est la valeur du potentiel à l'équivalence ? à la double équivalence ?
— Un dosage potentiométrique est-il toujours possible pour des couples rédox ?
— Qu'est-ce que le sel de Mohr ? Quel est son intérêt ?

— Le cérium IV est-il stable en solution aqueuse ?

6. 4. Dosage des acides fumarique et maléique

— Quelles sont les différences notables entre les acidités des acides fumariques et maléiques ?
— Quelle est l'origine microscopique de cette différence ?
— Quelle propriété simple autre qu'un titrage permet de différencier les deux espèces ?
— Quelles sont les espèces acido-basiques présentes dans les différentes gammes de pH ?
— Quelle est la/les réactions de titrage ?
— Est-il possible de faire le titrage autrement que par pH-métrie ?
— Quelles sont les noms en nomenclature officielle des acides maléiques et fumariques ?

7. Expériences similaires

Les manipulations marquées d'un ✠ sont des manipulations qui demandent un bon niveau théorique.

— Dosage de l'acide aspartique
  — Dosage de la glycine [7, p 204] ;
  — Dosage du carbonate de sodium dans une lessive [5, p 283] ;
  — Dosage de l'acide acétique dans un vinaigre [5, p 259] ;
— Dosage de l'eau de javel par le diiode
  — Dosage d'un acide fort par iodométrie [4, p 351] ;
  — Étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium par une solution d'iodate de potassium [4, p 127] ;
— Dosage des acides fumarique et maléique
  —
— Dosage potentiométrique du fer par le cérium
  — Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium par une solution de sel de Mohr [4, p 121] ;
  — Vérification de la stœchiométrie de l'oxalate de fer(III) [4, p 300] ;
  — Vérification de la stœchiométrie de l'ion diammine argent [4, p 308] ;
  — Justification de la méthode de Möhr Pour le titrage des ions chlorure ✠[4, p 330] ;
  — Titrage d'un mélange d'halogénures [4, p 353] ;
  — Titrage des ions chlorures dans le sérum physiologique ;[4, p 404]
  — Titrage des ions chlorures dans une eau minérale ;[4, p 419]

Références

[1] Anne-Sophie Bernard et al. *Techniques expérimentales en chimie*. French. OCLC : 946586729. 2014. ISBN : 978-2-10-071230-4.

[2] R. C. Bowers, Laura. Hsu et J. A. Goldman. « An Interpretation of the End Point Error in the Potentiometric Titration of Bromide and Chloride Mixtures with Silver Nitrate ». In : *Analytical Chemistry* 33.2 (1961), p. 190-194. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60170a008. URL : http://dx.doi.org/10.1021/ac60170a008 (visité le 08/11/2013).

[3] James N. Butler. « Calculating titration errors ». In : *Journal of Chemical Education* 40.2 (1963), p. 66. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed040p66. URL : http://dx.doi.org/10.1021/ed040p66 (visité le 08/11/2013).

[4] Danielle Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques*. French. OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-6333-4.

[5] Danielle CACHAU-HERREILLAT et Marc LAFFITTE. *Des expériences de la famille acide-base*. French. Bruxelles : De Boeck, 2009. ISBN : 978-2-8041-1891-4.

[6] Yves CORTIAL. « Courbe de dosage acidobasique et méthode des tangentes ». In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 85.734 (1) (1991), p. 767-782. DOI : 2248. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=2248.

[7] Florence DAUMARIE, Pascal GRIESMAR et Solange SALZARD. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. French. Paris : Hermann, 2002. ISBN : 978-2-7056-6373-5.

[8] Daniel C HARRIS. *Quantitative chemical analysis*. English. OCLC : 901203226. New York, N.Y : Freeman, 2010. ISBN : 978-1-4292-1815-3.

[9] Jean-François LE MARÉCHAL, Romain BARBE et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *Chimie expérimentale : CAPES et agrégration de sciences physique.* French. OCLC : 276989904. Paris : Dunod, 2006. ISBN : 978-2-10-048461-4 978-2-10-051377-2.

[10] Jean-François LE MARÉCHAL et Bénédicte NOWAK-LECLERCQ. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. French. Paris : Dunod, 2004. ISBN : 978-2-10-048461-4.

[11] Carlo MACCA et G. Giorgio BOMBI. « Symmetry properties of potentiometric titration curves ». In : *Journal of Chemical Education* 60.12 (1983), p. 1026. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed060p1026. URL : http://dx.doi.org/10.1021/ed060p1026 (visité le 08/11/2013).

[12] Élodie MARTINAND-LURIN et Raymond GRÜBER. *40 expériences illustrées de chimie générale et organique la chimie, une science expérimentale*. French. Bruxelles : De Boeck, 2012. ISBN : 978-2-8041-7154-4.

[13] Lowell M. SCHWARTZ. « Uncertainty of a titration equivalence point : A graphical method using spreadsheets to predict values and detect systematic errors ». In : *Journal of Chemical Education* 69.11 (nov. 1992), p. 879. ISSN : 0021-9584. DOI : 10.1021/ed069p879. URL : http://dx.doi.org/10.1021/ed069p879 (visité le 08/11/2013).

[14] Thomas ZABULON. « Phénomènes aux électrodes dans les cellules de conductimétrie ». In : *Bulletin de l'Union des Physiciens* 104.926 (2010), p. 777-795. URL : http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/consultation/une_fiche.php?ID_fiche=20750.