

Mesures et incertitudes : activité pour les élèves

Validité de l'expression du pH d'un acide fort



Cette activité est adossée au programme de la spécialité PCM (Physique-chimie et Mathématiques) de la classe de terminale. Elle fait appel à des connaissances en chimie de niveau première mais, au plan mathématique, suppose de maîtriser les limites de la fonction logarithme, au programme de terminale. Elle propose en outre de comparer des résultats de mesure à des valeurs calculées, ce qui relève également de la classe de terminale. L'originalité réside dans le fait que ce ne sont pas les mesures qui sont à valider ou pas mais le modèle utilisé pour obtenir les valeurs calculées. Elle peut être proposée à la fin de la séquence 2 : « réactions acidobasiques ».

Objectif de l'activité

Nous avons vu dans la séquence 2 consacrée aux réactions acidobasiques que le pH d'une solution d'acide fort, dont la concentration en quantité de matière d'acide apporté vaut c , peut être calculé avec la relation :

$$pH = -\log(c)$$

Cette relation est en réalité une approximation. Cette activité propose de confronter cette relation théorique à des résultats de mesures afin d'en délimiter **le champ de validité**.

1. Étude mathématique

DOCUMENT 1 : la fonction logarithme décimal



La fonction logarithme décimal (aussi appelée « logarithme à base 10 ») peut être définie à partir de la notion logarithme népérien (ou « logarithme à base e ») par la relation :

$$\log(x) = \ln(10) \times \ln(x) \quad \text{si } x \in]0; +\infty[$$

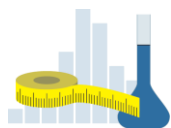
1. Rappeler les valeurs que peut prendre le pH en solution aqueuse.
2. Soit la fonction f définie par : $f(x) = -\ln(x)$ pour tout x appartenant à l'intervalle $]0; +\infty[$.
Calculer $\lim_{x \rightarrow 0} f(x)$ et $\lim_{x \rightarrow +\infty} f(x)$.
3. Soit la fonction g définie par : $g(x) = -\log(x)$ pour tout x appartenant à l'intervalle $]0; +\infty[$.
Calculer $\lim_{x \rightarrow 0} g(x)$ et $\lim_{x \rightarrow +\infty} g(x)$ en utilisant la réponse précédente et en tenant compte des informations présentes dans le document 1 à propos du logarithme décimal.
4. Exploiter les réponses 1 et 3 pour justifier que la relation $pH = -\log(c)$ est *forcément* approximative.

2. Collecte de résultats de mesures

Les résultats de mesures seront relevés directement dans la feuille de calcul « MI_pH_Resultats » associée à cette activité et disponible sur le site des collections numériques.

Protocole à suivre :

- ▶ Se munir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique concentré (nous l'appellerons la solution 0). Dans le premier onglet de la feuille de calcul, noter les valeurs de son titre massique (ou pourcentage massique) et de sa densité. Sa concentration en quantité de matière est automatiquement calculée et reportée dans le second onglet, dans lequel nous allons saisir les résultats de mesures de pH.
- ▶ Mesurer le pH de cette solution avec un pH-mètre étalonné et reporter la valeur obtenue dans la cellule D3 du deuxième onglet de la feuille de calcul.
- ▶ Procéder à une dilution d'un facteur 5 de cette solution 0 : on obtient la solution 1.
- ▶ Mesurer le pH de cette solution n°1 et reporter sa valeur dans la cellule D4.
- ▶ De la même manière, en procédant à des dilutions successives d'un facteur 5, compléter la suite du tableau de mesures.



3. Comparaison des résultats de mesure aux résultats théoriques

5. Au fur et à mesure que les résultats ont été saisis, la feuille de calcul a été programmée pour tracer l'évolution du pH mesuré en fonction de $-\log(c)$. Indiquer quelle aurait été l'allure de la courbe obtenue si la relation $pH = -\log(c)$ était exacte.
6. Programmer la colonne E afin de calculer les valeurs de $pH_{\text{calculé}} = -\log(c)$. La courbe correspondant à ces valeurs est automatiquement tracée.
7. Exploiter l'allure des graphiques obtenus pour délimiter un intervalle de valeurs de pH pour lequel l'approximation $pH \approx -\log(c)$ peut raisonnablement être utilisée.

4. Pour aller plus loin

La partie précédente a révélé que l'expression $pH = -\log(c)$, pour une solution d'acide fort, n'est valide ni aux pH très faibles, ni aux pH élevés. On se propose dans cette partie d'expliquer ce constat.

4.1. Cas des pH élevés (concentrations faibles)

DOCUMENT 2 : influence de l'autoprotolyse de l'eau sur le pH d'une solution d'acide fort

L'autoprotolyse de l'eau est l'équilibre chimique d'équation : $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

Sa constante d'équilibre, appelée produit ionique, vaut $K_e = 10^{-14}$ à une température de 25°C.

Cette très faible valeur explique que la quantité d'ions H_3O^+ issus de l'autoprotolyse puisse souvent être négligée lorsqu'un acide a été dissous dans l'eau en concentration suffisamment élevée.

Le pH d'une solution d'acide fort peut être calculé en tenant compte de l'autoprotolyse de l'eau par :

$$pH = \log(2) - \log\left(c + \sqrt{c^2 + 4K_e}\right)$$

8. Sans faire de calcul ni exploiter de relation, expliquer, à l'aide d'informations extraites du document 2, pourquoi la relation $pH = -\log(c)$ est d'autant plus éloignée des résultats de mesures que le pH est élevé.
9. Programmer la colonne F pour calculer les valeurs de pH en tenant compte de l'autoprotolyse de l'eau.
10. Le graphique est automatiquement enrichi d'une nouvelle courbe, représentant cette seconde relation théorique. Commenter l'allure de la nouvelle courbe et son accord avec les résultats de mesures.

Retour aux mathématiques...

11. Calculer $\lim_{c \rightarrow 0} pH$ avec l'expression corrigée donnée dans le document 2. En déduire si la prise en compte de l'autoprotolyse rend plus réaliste le calcul théorique aux faibles concentrations.
12. Calculer $\lim_{c \rightarrow +\infty} pH$ avec l'expression corrigée donnée dans le document 2. En déduire si la prise en compte de l'autoprotolyse rend plus réaliste la relation théorique pour les concentrations élevées.

4.2. Cas des pH faibles (concentrations élevées)

DOCUMENT 3 : à propos de la définition du pH

La définition du pH telle que nous l'apprenons au lycée est : $pH = -\log[H_3O^+]$.

Il s'agit en réalité d'une relation approchée. En effet la définition du pH est : $pH = -\log(a_{H_3O^+})$.

$a_{H_3O^+}$ désigne l'activité des ions H_3O^+ dans la solution. C'est une notion hors programme de terminale mais nous pouvons admettre que :

- $a_{H_3O^+} \rightarrow [H_3O^+]$ si $[H_3O^+] \rightarrow 0$
- $a_{H_3O^+} \rightarrow 1$ si $[H_3O^+]$ augmente.

13. Calculer $\lim_{c \rightarrow +\infty} pH$ en tenant compte de la définition du pH énoncée dans le document 3.
14. Vérifier que cette définition corrigée explique l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées pour les faibles pH.