

Nom:..... Prénom:..... Classe:..... Date:

Mesure du pH d'une solution et incertitude de mesures

✔ Objectifs	👤 Classe
<input type="checkbox"/> pH et relation $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ avec $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard. <input type="checkbox"/> Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H_3O^+ apporté. <input type="checkbox"/> Variabilité de la mesure d'une grandeur physique. Incertitude-type. Écriture du résultat. Valeur de référence.	Terminale Spé
	🕒 Durée
	2 h

🔪 Sur la paillasse

- Solution S_0 d'acide chlorhydrique de concentration $C_0 = [H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- pHmètre et son alimentation ;
- Potence munie d'une pince ;
- Pipettes jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL et 25,0 mL ;
- Poire à pipeter ;
- Fiole jaugée de 50,0 mL ;
- 6 béchers de 100 mL ;
- 2 bécher de 50 mL ;
- agitateur magnétique et son turbulent ;
- Pissette d'eau distillée, gants et lunettes.

📄 Document 1: La définition du pH

C'est au sein du laboratoire Carlsberg, chargé initialement d'effectuer des recherches sur la fabrication de la bière, que le danois Søren Sørensen introduit la notion de pH. Dès 1881, son prédécesseur à la direction du laboratoire, J.G. Kjeldahl, avait observé que l'activité de l'enzyme saccharase dépendait de la quantité des différents acides présents dans le milieu, mais aucune relation claire entre ces acides et l'activité enzymatique n'avait pu être établie. Sørensen comprit que le facteur déterminant n'était pas la concentration en acides, mais la concentration en ions hydrogène H^+ provenant de ces acides. C'est ainsi qu'il a été amené à définir le pH. Par la suite, cette définition a évolué en faisant intervenir les ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$, forme solvatée des ions hydrogène :

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right) \quad (1)$$

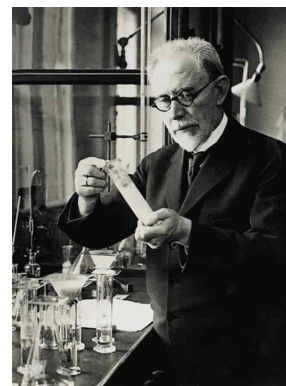


FIGURE 1 – Søren Sørensen dans son laboratoire

Cas de l'eau distillée Elle contient des molécules d'eau $H_2O_{(l)}$ mais également des ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ et des ions hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ en quantités égales et très faibles : $[H_3O^+_{(aq)}] = [HO^-_{(aq)}] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C .

📄 Document 2: La solution d'acide chlorhydrique

Une solution d'acide chlorhydrique est une solution aqueuse contenant des ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ et des ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ en quantités identiques.

Document 3: Principe de fonctionnement d'un pHmètre

Le pH-mètre est un appareil de mesure du pH composé d'une sonde pH-métrique qui est le plus souvent une électrode combinée composée de deux électrodes :

- une électrode de référence à potentiel fixe ;
- une électrode de mesure (électrode de verre) dont le potentiel est une fonction affine du pH.

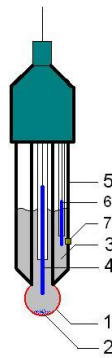


FIGURE 2 – Schéma d'un pHmètre (Source : *Wikipedia*) : 1. électrode en verre sensible au pH, 2. Précipité AgCl, 3. solution interne d'acide chlorhydrique, 4. Électrode interne, 5. Partie extérieure de la sonde en plastique, 6. Électrode de référence, 7. Jonction avec la solution étudiée.

Ainsi la différence de potentiel U , fonction du pH, mesurée entre ces deux électrodes permet la mesure du pH de la solution à condition que l'appareil ait été étalonné pour que le pH-mètre prenne les valeurs a et b en compte :

$$U = a - b \times pH \quad (2)$$

a et b dépendent en effet de la température et de l'état des électrodes. La mesure du pH avec le pHmètre est précise à 0,1 unité de pH près.

Document 4: Effectuer une mesure de pH

⚠ Entre deux mesures la sonde doit toujours être plongée dans une solution d'eau distillé.

⚠ Lorsque le pH-mètre est inutilisé pendant longtemps, la sonde doit être plongée dans une solution de chlorure de potassium saturée.

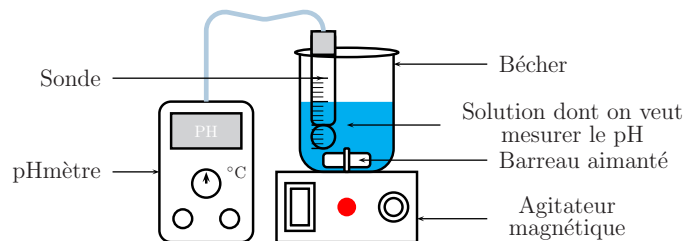


FIGURE 3 – Montage expérimental de la mesure du pH.

Pour effectuer une mesure de pH :

1. Étalonner le pH-mètre (la procédure dépend de chaque appareil). Vos pH-mètres sont déjà été étalonnés, il n'est donc pas nécessaire de le faire.
2. Sortir la sonde de l'eau distillée.
3. La rincer (avec de l'eau distillée, ou mieux, avec la solution dont on veut mesurer le pH) et l'essuyer délicatement avec du papier.
4. Plonger la sonde dans la solution dont on veut mesurer le pH. La mesure du pH doit se faire sous agitation douce. Attention à ce que l'aimant ne frappe pas la sonde. Attendre la stabilité (quelques secondes). Lire la valeur du pH.
5. Sortir la sonde de la solution, la rincer et la plonger dans l'eau distillée en attendant la prochaine mesure.

Problématique de l'activité : La relation $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$ est-elle toujours valable ?

1 Élaboration et mise en œuvre du protocole expérimental

1. À partir du matériel disponible, proposer un protocole expérimental pour :
 - (a) Préparer cinq solutions par dilutions successives d'un facteur 10 à partir de la solution S_0 .
 - (b) Mesurer le pH de ces six solutions.

Solution: Préparation des solutions par dilution : $F = \frac{C_m}{C_f} = \frac{V_f}{V_m}$. Le volume fille correspond au volume de la fiole jaugée et est donc de 50,0 mL. Le volume mère à prélever est donc $V_m = \frac{V_f}{F} = \frac{50,0\text{mL}}{10} = 5,0\text{mL}$. Ainsi, pour préparer S_1 :

1. Prélever 5,0 mL de solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée et depuis un bécher.
2. Verser ce volume dans la fiole jaugée de 50,0 mL et compléter aux trois quarts d'eau distillée.
3. Homogénéiser en agitant la fiole.
4. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en faisant attention au ménisque.
5. Homogénéiser une dernière fois.

Pour préparer la solution S_i , on effectuera les mêmes étapes mais en prélevant le volume de solution mère de la solution S_{i-1} .

Pour mesurer le pH d'une solution,

1. Placer la solution dans un bécher de manière à pouvoir immerger la sonde et sous agitation douce.
2. Sortir la sonde de l'eau distillée et la rincer à l'eau distillée.
3. Sécher délicatement la sonde avec du papier puis placer la sonde dans le bécher.
4. Attendre que la valeur se stabilise et la relever.
5. Sortir la sonde, la rincer à l'eau distillée, et la replacer dans l'eau distillée.

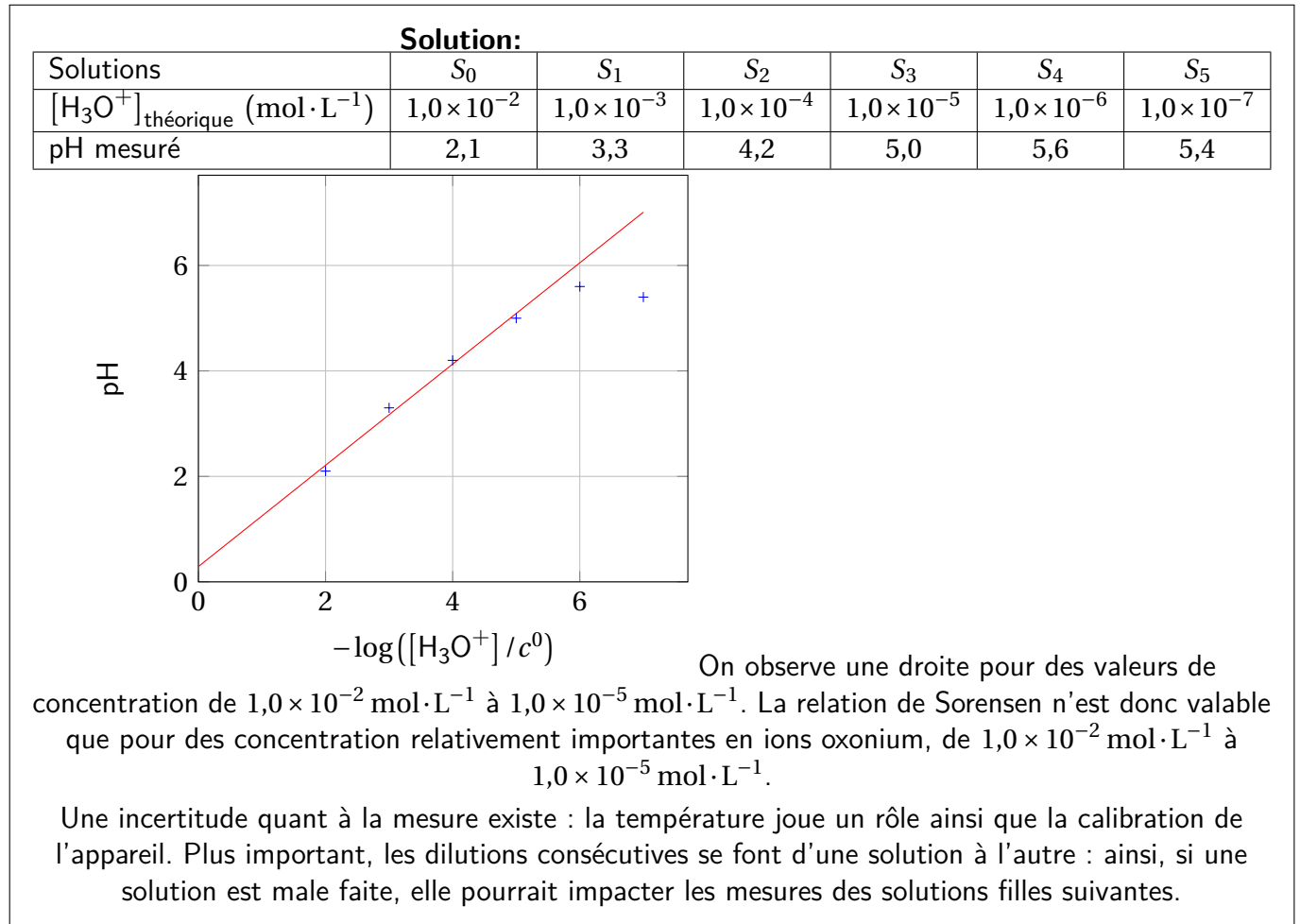
2 Interprétation des résultats

2. (a) Calculer la concentration théorique en ions oxonium de chaque solution, en vous servant du facteur de dilution utilisé pour les préparer et compléter le tableau.

Solutions	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{théorique}} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$						
pH mesuré						

- (b) Entrer ces valeurs sur Regressi et ajouter la grandeur calculée $x = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0}\right)$

- (c) Tracer le graphe $pH = f(x)$.
- (d) Modéliser la courbe. On pourra placer des curseurs pour choisir de modéliser sur une partie de la courbe uniquement.
- (e) Commenter l'allure de la courbe pour valider (ou pas) la relation de Sørensen.
- (f) Quel(s) facteur(s) ont pu influencer sur vos résultats ?



3 Incertitude sur le résultat

3.1 Calcul de l'incertitude-type

3. (a) On s'intéresse à la précision de la mesure de pH de la solution S_0 : relever les valeurs mesurées du pH de la solution S_0 par tous les groupes.

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
pH(S_0) mesuré								

- (b) Nous allons évaluer l'incertitude-type sur la mesure du pH par une approche statistique (incertitude de type A). Lorsqu'on fait un grand nombre N de mesures d'une grandeur G , laquelle va-t-on prendre ?
- Calculer la moyenne des mesures (en excluant si besoin les valeurs aberrantes) : $\bar{G} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G_i$.
 - Calculer ensuite l'écart type σ_{n-1} de la série de valeurs : $\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n |G_i - \bar{G}|^2}$.

- iii. En déduire l'incertitude type de ces mesures $u(G) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{N}}$.
- iv. L'incertitude-type est arrondie par excès pour ne conserver qu'un seul chiffre significatif.
- v. La valeur de la moyenne \bar{G} doit être écrite afin que le dernier chiffre significatif ait la même position (en écriture décimale) que le chiffre de l'incertitude.

Appliquer cette méthodologie pour calculer \overline{pH} et $u(pH)$ de votre série de mesures du pH de la solution S_0 .

Solution:

Groupe	1	2	3	4	5	6
pH(S_0) mesuré	2,1	2,1	2,2	2,3	2,0	2,3

La moyenne donne $\overline{pH} = 2,2$ et l'écart-type $\sigma_{n-1} = 0,1211$ soit une incertitude-type $u(pH) = \frac{0,1211}{\sqrt{6}} = 0,04944 \approx 0,1$.

On a donc $pH = 2,2 \pm 0,1$.

3.2 Comparaison avec une valeur de référence

4. Dans certains cas, il est possible de comparer une valeur trouvée \bar{G} (munie de son incertitude-type $u(G)$) à une valeur de référence $G_{\text{réf}}$ supposée fiable ou à une valeur « théorique ».

Document 5: Comparaison avec une valeur de référence.

Le z-score est le résultat de la comparaison entre l'écart absolu $|\bar{G} - G_{\text{réf}}|$ et l'incertitude type :

$$z = \frac{|\bar{G} - G_{\text{réf}}|}{u(G)} \quad (3)$$

Il représente une évaluation de l'accord entre le résultat de la mesure \bar{G} et la valeur de référence $G_{\text{réf}}$ de la grandeur G .

Plus z est faible, plus la mesure peut être jugée compatible avec la valeur de référence. On se fixe généralement une limite pour $z = 2$:

- Pour $z \leq 2$ le résultat de la mesure est compatible avec la valeur de référence.
- Pour $z > 2$ la mesure n'est pas compatible.

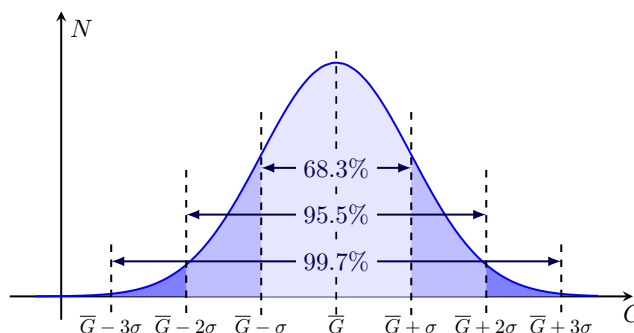


FIGURE 4 – La probabilité de mesure de G se trouve être distribuée selon une gaussienne. La valeur de référence se trouve alors autour de la moyenne mesurée.

- (a) Donner la valeur $pH_{\text{réf}} = pH_{\text{théorique}}$ de la solution S_0 calculé avec la formule du pH.

Solution: $pH_{\text{réf}} = pH_{\text{théorique}} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{théorique}}}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}\right) = 2,0$

- (b) Calculer le z-score de votre mesure. Indiquer si la mesure réalisée est acceptable.

Solution:

$$z = \frac{|pH_{\text{réf}} - \overline{pH}|}{u(pH)} = \frac{|2,0 - 2,2|}{0,1} = 2$$

Le résultat de la mesure est donc compatible avec la valeur de référence car $z \leq 2$.