

I. Mesure de pH et incertitudes :

On dispose d'une solution préparée par dilution de $1,0 \times 10^{-2}$ mol de chlorure d'hydrogène HCl par litre de solution. Ainsi sa concentration en quantité apportée de HCl vaut $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹

Étalonnage en 2 points

- 1) Faire un appui long sur le bouton de sélection : le segment Solution 1 clignote dans la zone violette de l'afficheur.
- 2) Plonger la sonde dans la première solution étalon (par exemple pH=4)
- 3) Ajuster avec le potentiomètre la valeur du pH (par exemple à 4)
- 4) Faire un appui court sur le bouton de sélection : le segment solution 2 clignote dans la zone violette de l'afficheur
- 5) Rincer la sonde puis la plonger dans la solution étalon 2 (par exemple pH=7)
- 6) Ajuster avec le potentiomètre la valeur du pH (pH=7 dans notre exemple)
- 7) Faire un dernier appui court sur le bouton de sélection : le segment sonde OK s'allume indiquant que la sonde fonctionne normalement.

1. **Étalonner** soigneusement le pH-mètre (voir notice).
2. **Mesurer** le pH de la solution, après avoir étalonné soigneusement le pH-mètre (voir notice).
3. **Noter** la valeur mesurée : **pH= 2,0**

Appel n°1 du professeur pour validation

Document 1 : Incertitudes

Le résultat d'une série de mesures peut être présenté sous la forme d'un intervalle de confiance : $M = \bar{M} \pm u(\bar{M})$ où \bar{M} est la moyenne et $u(\bar{M})$ est appelée l'incertitude-type de la moyenne, elle ne compte qu'un seul chiffre significatif et est arrondie en général par excès.

$$u(\bar{M}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}, \text{ où } \sigma_{n-1} \text{ est l'écart-type expérimental et } n \text{ le nombre de mesures.}$$

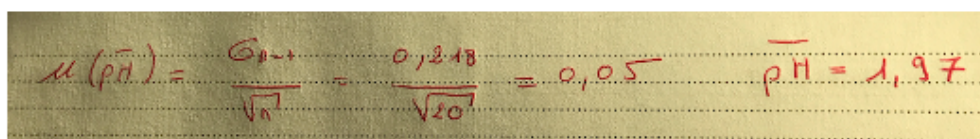
Exemple : $pH = \overline{pH} \pm u(\overline{pH})$

$$pH = 8,7 \pm 0,2 \text{ que l'on peut écrire } 8,5 \leq pH \leq 8,9.$$

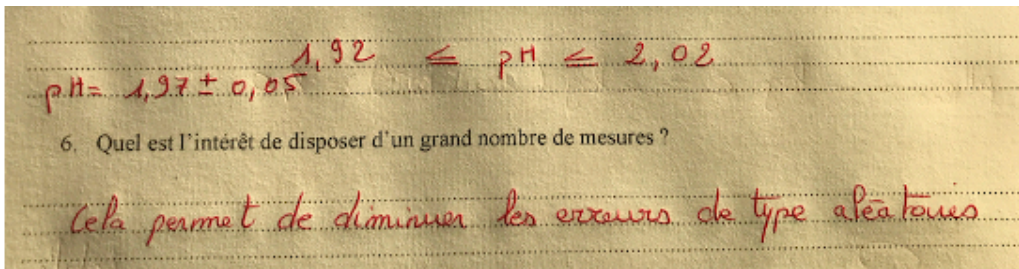
Chaque année, les élèves du lycée mesurent le pH de la solution précédente. Vingt mesures ont été regroupées dans le tableau ci-dessous.

2,1	1,7	1,9	1,8	1,7	2,0	2,2	2,2	2,3	1,9
2,1	2,1	1,8	2,0	1,8	1,9	2,3	1,5	2,2	1,9

4. **Déterminer** l'incertitude-type de la moyenne $u(\overline{pH})$ de cette série de mesures (utiliser VI du cours « erreurs et incertitudes »)



$$u(\overline{pH}) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = \frac{0,218}{\sqrt{20}} = 0,05 \quad \overline{pH} = 1,97$$



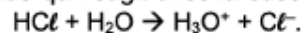
Appel n°2 du professeur pour validation

II. Le chlorure d'hydrogène :

Document 2 : Extraits de copies de bac.

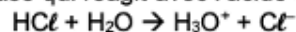
Extrait n°1 :

Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide qui réagit avec la base eau pour former une solution aqueuse d'acide chlorhydrique :



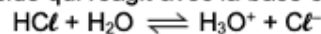
Extrait n°2 :

Le chlorure d'hydrogène HCl est une base qui réagit avec l'acide eau.



Extrait n°3 :

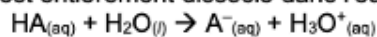
Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide qui réagit avec la base eau.



Un seul de ces extraits est correct.

Document 3 : pH d'une solution d'un acide fort

Un acide fort est entièrement dissocié dans l'eau, sa transformation avec l'eau est totale (notée \rightarrow).



État initial	c.V mol	XS	0	0
État final	0 mol	XS	c.V mol	c.V mol

Pour une solution d'acide fort HA de concentration en quantité de soluté apporté c :

$$[H_3O^+] = \frac{n_{H_3O^+}}{V} = \frac{c.V}{V} = c \text{ ainsi } \boxed{pH = -\log(c)}$$

Document 4 : Comparaison à une valeur de référence

La validation d'une relation à l'aide d'une expérience dépend de l'incertitude-type $u(X)$, où X est la grandeur mesurée et de l'étendue des mesures $|X_{mes} - X_{théo}|$. On peut utiliser le quotient

$$z = \frac{|X_{mes} - X_{théo}|}{u(X)}$$

, si ce quotient est inférieur ou égal à 2, on peut valider la relation fournie. Sinon, il faut analyser les sources d'erreurs et modifier le protocole afin d'obtenir des résultats cohérents.

Questions :

7. Sans réaliser d'expérience, on peut facilement éliminer un extrait. Lequel ? **Justifier.**

L'extrait n°2 peut être éliminé car HCl cède un H⁺ à l'eau, il s'agit donc d'un acide et non pas d'une base.

8. On suppose que le chlorure d'hydrogène se comporte comme un acide fort. En déduire le pH théorique de la solution étudiée précédemment, noté $pH_{théo}$.

$$pH_{theo} = -\log c = -\log(10 \times 10^{-2}) = 2,0$$

9. Compléter : Si $pH_{exp} > pH_{théo}$, alors $[H_3O^+]_{exp} < [H_3O^+]_{théo}$ ce qui signifie qu'il s'est formé plus/moins de H_3O^+ que prévu. Cela nous amène à penser que la transformation n'est pas totale car elle peut avoir lieu dans les deux sens.

10. Certains groupes ont obtenu $pH_{exp} < pH_{théo}$, alors $[H_3O^+]_{exp} > [H_3O^+]_{théo}$ ce qui signifie qu'il s'est formé plus de H_3O^+ que prévu. Cette situation est-elle chimiquement réaliste ?

Cette situation n'est pas chimiquement réaliste. Seul l'acide chlorhydrique réagit avec l'eau pour former des H_3O^+ . On ne peut pas en former plus que le maximum.

$$z = \frac{pH_{exp} - pH_{théo}}{u(pH)}$$

11. Calculer le rapport

$$z = \frac{2,0 - 2,0}{0,05} = 0 < 2, \text{ la relation } pH_{theo} = -\log c \text{ est valide. L'acide chlorhydrique se comporte comme un acide fort.}$$

12. En déduire, quel extrait de copie est correct ? Justifier.

L'extrait n°1 est correct. La réaction est totale.

Appel n°3 du professeur pour validation

III. L'acide éthanóïque :

On dispose d'une solution aqueuse préparée par dilution de $n = 1,0 \times 10^{-2}$ mol de CH_3COOH par litre de solution. Ainsi sa concentration en quantité apportée de CH_3COOH vaut $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

13. Réaliser une expérience qui permette d'écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide éthanóïque avec l'eau en utilisant le symbolisme adapté (\rightleftharpoons ou \rightarrow), correspondant à un acide faible ou fort. Justifier en présentant les mesures et les calculs effectués. Aide : Relire Q9.

- Mesurer le pH - $\text{pH} = 3,5$
 - Déterminer le pH théorique avec la relation $\text{pH} = -\log c = 2,0$
 - $\text{pH}_{\text{exp}} > \text{pH}_{\text{theo}}$, il s'est formé moins de H_3O^+ que prévu et ainsi on en déduit que la transformation n'est pas totale.
- $$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$$

Appel n°4 du professeur pour validation

14. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous. Calculer le taux d'avancement final de la transformation entre l'acide éthanóïque et l'eau. Préciser s'il est en accord avec la réponse précédente ?

Équation	Avancement (en mol)	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$			
Quantité de matière dans l'état initial (en mol)	0	$1,0 \times 10^{-2}$	excès	0	0
Quantité de matière en cours de transformation (en mol)	x	$1,0 \times 10^{-2} - x$	excès	x	x
Quantité de matière dans l'état final (en mol) Si totale	x_{max}	$1,0 \times 10^{-2} - x_{\text{max}} = 0$	excès	$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2}$	$x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-2}$
Quantité de matière dans l'état final (en mol) Expérimental	x_{final} OU $x_{\text{éq}}$	$9,68 \times 10^{-3}$	excès	$x_{\text{éq}} = 10^{-3,5} = 3,2 \times 10^{-4}$	$x_{\text{éq}} = 10^{-3,5} = 3,2 \times 10^{-4}$

$$x_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$c = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{3,2 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 3,2\% \text{, transformation très limitée}$$

Appel n°5 du professeur pour validation

IV. Faut-il corriger la page <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ammoniaque> ?

Document 5 : extrait de Wikipédia

Le 28 juin 2012, on pouvait lire dans cet article de l'encyclopédie Wikipedia :

« L'ammoniaque, ou solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium, ($\text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$) est une solution aqueuse formée d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions hydroxyde HO^- , résultants de la dissolution du gaz ammoniac (NH_3) dans l'eau. »

Dans la page Discussion associée, on pouvait lire cette remarque :

« La transformation entre NH_3 et l'eau étant très limitée (NH_3 base faible), la solution aqueuse d'ammoniaque ne contiendra qu'une très très faible quantité d'ions NH_4^+ et HO^- . On ne peut pas dire (1ère phrase de l'article) que l'ammoniaque est une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium. »

On propose deux équations de réaction :



15. **Présenter** brièvement les deux points de vue en opposition. **Associer** une des deux équations proposées à chaque point de vue.

1^{ère} proposition = NH_3 est une base forte = $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
 2^{ème} proposition = NH_3 est une base faible = $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

Appel n°6 du professeur pour validation

Document 6 : pH d'une solution de base forte



Pour une solution de base forte B de concentration en quantité de soluté apporté c :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log(c)$$

Où $\text{p}K_a = 14$ à 25°C .

$\text{p}K_a = -\log(K_a)$ où K_a est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau, appelée produit ionique de l'eau : $K_a = 10^{-14}$ à 25°C

On dispose d'une solution aqueuse préparée par dilution de $1,0 \times 10^{-2}$ mol de NH_3 par litre de solution. Ainsi sa concentration en quantité apportée en NH_3 vaut $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

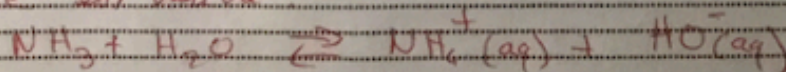
Cette solution est corrosive  et dangereuse pour le milieu aquatique 

16. **Réaliser** une expérience permettant de trancher entre les deux points de vue. (description de l'expérience, rappels théoriques, calculs, conclusion).

Mesurer le pH de la solution = $\text{pH} = 10,4$

$$\text{pH}(\text{théorique}) = 14 + \log(1,0 \times 10^{-2}) = 12$$

$\text{pH}_{\text{exp}} < \text{pH}_{\text{théorique}}$ il a été formé moins de OH^- que prévu, donc la transformation est non totale - ce point de vue est valide



Appel n°7 du professeur pour validation

17. Calculer le taux d'avancement final de cette transformation.

Donnée : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})][\text{HO}^-(\text{aq})] = 10^{-14}$

Avancement	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$	
0	$1,0 \times 10^{-2}$	excess
x	$1,0 \times 10^{-2} - x$	excess
x_{max}	0	excess
x_f	$9,8 \times 10^{-3}$	excess

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-], \text{ or } \text{pH} = 10,6 \text{ dans}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-10,6} \Rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,6}}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-3,6} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$x_f = [\text{HO}^-] \times V = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad (V = 1 \text{ L})$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 2,5\% \text{ transformation des limites}$$

Appel n°8 du professeur pour validation