

LE PH EST UNE HISTOIRE DE BIÈRE(S)

Comment ? Les chercheurs qui définirent le pH comme le logarithme de l'inverse d'une concentration en protons en moles par litre sont-ils venus à cette idée compliquée ?

1. La réponse est dans l'histoire industrielle d'une bière.

Nous sommes au Danemark en l'an 1840 : Jacob Christian Jacobsen, fils d'un brasseur de la brasserie royale sise à Copenhague, n'admettait pas que son pays n'ait pas de bière de réputation internationale comme il y en a en Allemagne, en Grande Bretagne ou en Belgique. Il part donc visiter un établissements en Bavière, Spaten à Munich chez Gabriel Sedlmayr, un grand maître brasseur.

2. À son retour, il sait fabriquer dans la lessiveuse de sa mère, sa première bière, jugée tout juste buvable. C'est très insuffisant, donc il est décidé à retourner chez Sedlmayr, cette fois pour y dérober des échantillons de levure, et en même temps prendre de gros risques si jamais il se faisait prendre par la maréchaussée locale. Car il faut dire qu'à l'époque l'Allemagne était une réunion de 39 petits États quasiment indépendants les uns des autres hormis leur appartenance à la Confédération Germanique, les plus puissants étant l'empire des Habsbourg et le royaume de Prusse. Pour passer les nombreuses frontières, il avait caché ses levures dans son gibus, un chapeau haut de forme à la mode chez les bourgeois de ce temps. Durant l'interminable voyage du retour, à chaque étape, il doit prendre soin de les arroser pour qu'elles restent utilisables.

3. Le risque fut payant : il réussit à brasser la première bonne bière de fermentation basse du Danemark. Mais il fallait faire plus pour que son entreprise fondée en 1847 atteigne la réputation de la Spaten. Premier obstacle : trouver une bonne source d'eau douce. Il en trouva une sur une colline aujourd'hui appelée colline de Frederiksberg. En hommage à son fils Carl, alors âgé de cinq ans, la nouvelle brasserie fut nommée Carlsberg.

4. Søren Peder Lauritz Sørensen, dit S. P. L. Sørensen fut recruté en 1901. Après des études de médecine à l'université de Copenhague, il se tourna vers la chimie, domaine dans lequel il obtint son doctorat en 1899 sous la direction de Sophus Mads Jørgensen sur les synthèses inorganiques. Son rôle fut la création et la direction d'un laboratoire de recherche et développement pour améliorer la qualité de la bière en se servant des avancées de toutes les sciences en cette ère du "culte du progrès" née en même temps que la Révolution Industrielle à la fin du XVIIIe siècle.

5. Il commence bientôt à étudier les acides aminés, les protéines, les enzymes, appelés diastases, et bientôt toute la chaîne de réactions biochimiques de la fermentation du glucose en éthanol et dioxyde de carbone fut établie, les catalyseurs étant isolés, cristallisés puis analysés. Dans ces recherches, les effets de l'acidité du milieu de culture des levures sur celles-ci ou l'activité des enzymes (du grec "en" = "dans" et "zymos" = levure) sont cruciaux et il a fallu inventer un procédé non agressif de mesure de la concentration en protons solvatés.

6. Dans la littérature de l'époque, les **piles de concentration** sont mentionnées et un modèle fut mis au point (figure 1) : deux compartiments, un pour la solution **échantillon** et l'autre pour une solution **témoin** (une solution d'acide chlorhydrique molaire qui sert de référence), séparés par une **cloison** se laissant traverser par les cations. Deux électrodes reliées à un **voltmètre** démontrent une loi linéaire entre le logarithme de la concentration et la tension "à vide" (aujourd'hui appelée force électromotrice) mesurée. Les concentrations ont toujours tendance à s'égaliser. Celle de l'échantillon étant presque toujours inférieure à celle du témoin, les **cations** ont tendance à traverser la paroi (flèche bleue) et les électrons à quitter l'**anode** pour rejoindre la **cathode** (flèches rouges).

L'origine du symbole pH vient de "potentiel" et "hydrogène".

7. Comme les concentrations en protons sont très inférieures à la molaire, les logarithmes sont tous négatifs donc l'habitude fut prise de se débarrasser dans les formules du signe moins avec le logarithme de l'inverse des concentrations.

Après les tests de plusieurs matériaux pour la cloison on a sélectionné celles qui laisse passer essentiellement les protons H^+ . Pour le savoir, dans le compartiment de l'échantillon on teste plusieurs acides forts et mesure les écarts de force électromotrice.

On conclut que la tension électrique mesurée est bien due à la seule différence de concentration en protons. Ce postulat a quand même des limites techniques.

- 1 Bêcher
- 2 Cathode
- 3 Anode
- 4 Voltmètre
- 5 Cloison poreuse
- Échantillon
- Témoin

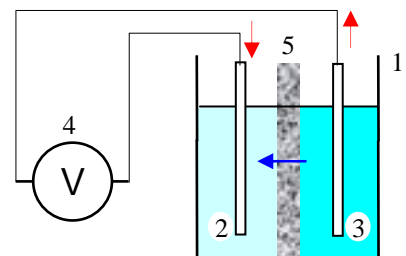


Fig. 1 Principe d'une pile de concentration

Initiation en seconde et première

8. Elle ne peut commencer qu'après les leçons sur les ions et les électrolyses. On justifie ainsi les faits suivants.

Les solutions d'**acides forts** sont conductrices de l'électricité et leurs **électrolyses** dégagent des molécules d'hydrogène à la cathode alors qu'à l'anode se forment des substances diverses. On apprend les formules HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄. La conduction est interprétée par la **dissociation des molécules en ions** de signe opposé : HCl → H⁺ + Cl⁻, HBr → H⁺ + Br⁻, HNO₃ → H⁺ + NO₃⁻, H₂SO₄ → 2 H⁺ + SO₄⁻.

On présente l'**hypothèse la plus simple** (principe du rasoir d'Occam : entre deux hypothèses on choisit la plus facile à exploiter jusqu'à un fait nouveau contradictoire éventuel) sur le degré de dissociation : elle est totale. Les électrolyses des bases fondues (pas dissoutes) donnent toutes un métal alcalin à la cathode. La conduction est interprétée alors par la dissociation des molécules, par exemple NaOH → Na⁺ + OH⁻.

Là aussi on a admis que la dissociation est totale.

Il est nécessaire ensuite d'initier aux notions de mole et de concentrations en moles par unité de volume. On donne les exemples d'acides et bases fortes [HCl] = [H⁺], [HBr] = [H⁺], [HNO₃] = [H⁺], [H₂SO₄] = 2 [H⁺], [NaOH] = [OH⁻].

9. On montre les piles à concentration, on représente graphiquement en abscisse les opposés des exposants des concentrations et en ordonnée la tension "à vide".

Sur les figures 2 et 3, l'écriture [H⁺] et [OH⁻] désigne les concentrations des protons et des anions hydroxydes.

10. La figure 2 montre ce que donnent les acides forts dans le compartiment de l'échantillon. Sachant que tous ces acides donnent des forces électromotrices égales dans un cadre donné de tolérance des incertitudes de mesure, on postule que seuls les protons imposent les tensions mesurées.

En outre, la figure 2 montre l'intérêt de ne s'intéresser qu'à l'exposant de 10 de l'expression de la concentration en protons. L'opposé de cet exposant est par définition le pH : [H⁺] = 10^{-pH}.

11. La figure 3 est un argument convaincant en faveur du **postulat de la dissociation des molécules d'eau**.

On a appris que la dissociation de celles de soude, potasse et autres hydroxydes alcalins donne un cation porteur d'une seule charge électrique positive et un anion OH⁻ alors cette force électromotrice est sensée n'être due qu'aux protons.

12. Pour résoudre cette énigme on postula la réaction équilibrée H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻. La formule empirique U = K (14 - m) suggère que la concentration en protons est 10^{14-m}, donc que 14 - m = n donc que m + n = 14. En arithmétique, 10^{-(m+n)}} = 10⁻¹⁴ donne 10^{-m} 10⁻ⁿ = 10⁻¹⁴ donc [H⁺] [OH⁻] = 10⁻¹⁴. L'énigmatique (pour les élèves) **produit ionique de l'eau** est justifié.

Force
électromotrice

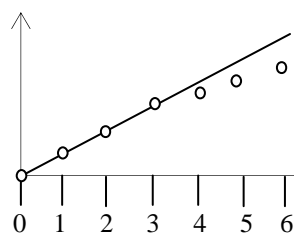


Fig. 2
Loi empirique $U = K n$
constaté aux
incertitudes de réglages
ou de mesure près

→ Le n de $[H^+] = 10^{-n}$

Force
électromotrice

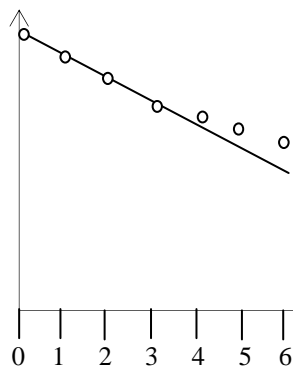


Fig. 3
Loi empirique $U = K (14 - m)$
constaté aux incertitudes
de réglages ou de mesure près

→ Le m de $[OH^-] = 10^{-m}$

13. In reste un obstacle psychologique : cette pédagogie ne justifie que des pH entiers naturels alors que les pH mètres donnent aussi des valeurs décimales. Deux remèdes fonctionnent pas trop mal.

Remède 1. L'interpolation graphique : la nuée de points suggèrent une loi linéaire (fig. 2) ou affine (fig. 3) dont la vue est brouillée par les incertitudes de mesure.

Remède 2. On fait un dépannage express de mathématiques : redéfinir les puissances fractionnaires.

On part de la loi de puissance de puissance : $(a \cdots a) \cdots (a \cdots a)$ où entre parenthèses le facteur a est écrit p fois et les produits entre parenthèses q fois justifie la règle $(a^p)^q = a^{p \cdot q}$. On souhaite étendre la validité de cette loi aux exposants inverses d'un nombre entier, ce qui mène à résoudre l'équation d'inconnue $a^{1/r}$: $(a^{1/r})^r = a^1 = a$

d'où la définition $a^{1/r} = \sqrt[r]{a}$ donc un procédé de calcul. Ensuite, on peut l'appliquer :

$a^{p/q} = a^{p \text{ fois } 1/q} = (a^p)^{1/q} = \sqrt[q]{a^p}$ et trouver un a un autre procédé de calcul.

Initiation en terminale

Il va de soi que les logarithmes décimaux changent la pédagogie nettement comme le montre les figures 4 et 5.

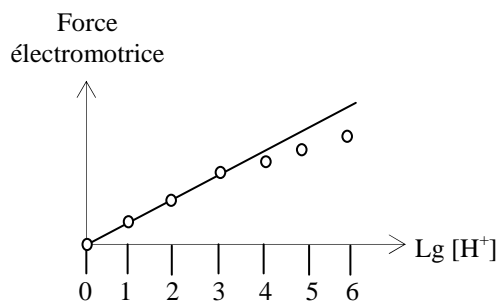


Fig. 4
Loi empirique
 $U = -K \lg [H^+]$
constaté aux
incertitudes de réglages
ou de mesure près

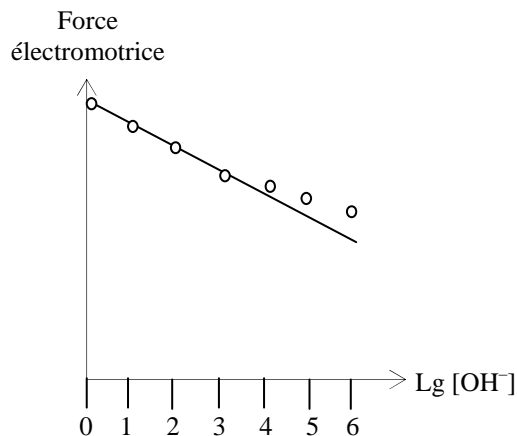


Fig. 5
Loi empirique
 $U = K (14 + \lg [OH^-])$
constaté aux incertitudes de
réglages ou de mesure près