



## Une introduction historique aux acides

### Évolution de la notion d'acide et de base au cours des siècles




Pendant des milliers d'années, le vinaigre, le jus de citron et de nombreux autres aliments ont été identifiés comme ayant un goût aigre. Le terme acide vient du mot latin **acidus** : aigre.

Dans l'Antiquité, on utilisait de la soude végétale pour la fabrication des savons.

En Europe, à la fin du Moyen Âge, on savait préparer l'aqua fortis (solution d'acide nitrique), l'esprit de sel (acide chlorhydrique), l'huile de vitriol (solution d'acide sulfurique).

Très longtemps intuitives, les notions d'acidité et de basicité ont échappé à une définition simple et générale.

A partir du XVII<sup>e</sup> siècle, les chimistes vont s'efforcer de définir cette notion d'acidité.

1650	1887	1923
 <b>Robert Boyle</b>	 <b>Svante August Arrhenius</b>	 <b>Johannes Brønsted et Thomas martin Lowry</b>
<p>Premier classement des espèces chimiques en acide ou base selon les critères suivants : les acides ont un goût aigre, ils sont corrosifs pour les métaux, ils colorent la teinture de tournesol en rouge et deviennent moins acides lorsqu'ils sont mélangés avec des bases. Les bases sont visqueuses, colorent la teinture de tournesol en bleu.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Modèle ionique</b></p> <p>Un acide se dissout dans l'eau en libérant un ion hydrogène <math>H^+</math>.            Une base se dissout dans l'eau en libérant un ion hydroxyde <math>HO^-</math>.            La réaction d'un acide et d'une base produit toujours de l'eau et un sel, c'est une neutralisation.</p>	<p style="text-align: center;"><b>Modèle du proton</b></p> <p>Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un proton <math>H^+</math>.            Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton <math>H^+</math>.</p>

#### 1. Selon la théorie d'Arrhenius :

- Écrire l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de l'acide nitrique, de formule  $HNO_3(l)$ , dans l'eau.
- Écrire l'équation de la réaction de dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium, de formule  $NaOH(s)$  dans l'eau.  $NaOH(s)$  est-il un acide ou une base selon Arrhenius ?
- Écrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène  $HCl(g)$  dans l'eau.  $HCl(g)$  est-il un acide ou une base selon Arrhenius ?

#### 2. Selon la théorie de Brønsted et Lowry

- Écrire l'équation de la réaction de l'eau avec l'acide nitrique.
- Écrire l'équation de la réaction de l'eau avec l'hydroxyde de sodium. Entourer la base.
- Écrire l'équation de la réaction de l'eau avec le chlorure d'hydrogène. Identifier l'acide et la base parmi les réactifs.
- L'eau est-elle un acide ou une base au sens de Brønsted et Lowry ?
- D'après la définition de Brønsted et Lowry, lors de la réaction d'un acide avec l'eau, comment évolue la concentration en protons  $H^+$  ?



# Chapitre B2

## Réaction chimique par échange de protons

### Activité 1 : Acides ou bases ?

#### Document 1 : oxydants et réducteurs (rappels de première)

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Un oxydant} \\ \text{Un réducteur} \end{array} \right\}$  est une espèce chimique capable de  $\left\{ \begin{array}{l} \text{capturer} \\ \text{céder} \end{array} \right\}$  un ou plusieurs électrons  
 Deux espèces chimiques forment un couple oxydant / réducteur, noté **Ox / Red**, si l'on peut passer de l'une à l'autre par perte ou gain d'électrons. Ce sont des **espèces chimiques conjuguées**.  
 On associe au couple la demi-équation électronique : oxydant +  $ne^-$  = réducteur

#### Document 2 : acide et base

Les espèces chimiques nommées acide et base sont également conjuguées, mais elles ne s'échangent pas des électrons. Par exemple, l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est un acide et sa base conjuguée est  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

1. À l'aide des documents et en généralisant l'exemple du document 2, proposer la définition d'un acide et la définition d'une base, en complétant les phrases suivantes :

Un acide est une espèce chimique capable de .....

Une base est une espèce chimique capable de .....

2. On donne ci-dessous les formules de quelques espèces acides ou bases.

Les recopier dans les bons ensembles ci-contre.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$  ;  $\text{HO}^-$  ;  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{NH}_3$  ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$  ;

Acides

Bases

3. Écrire les 4 couples **acide / base** correspondants (en comptant le couple du document 2) :

...../.....

...../.....

### Activité 2 : et le pH dans tout ça ?

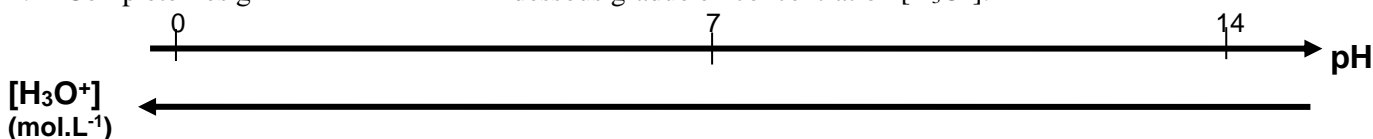
Le caractère acide ou basique d'une solution aqueuse est défini à partir de la présence des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (espèce hydratée du proton  $\text{H}^+$ ).

On définit le pH grâce à la relation  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

1. Compléter le tableau suivant :

Solutions	acide chlorhydrique	eau salée	ammoniac	vinaigre	Solution d'hydroxyde de sodium
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \cdot 10^{-2}$		$6,4 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	
pH		7,0			11,8
Solution acide ou basique ?	<input type="checkbox"/> Solution acide <input type="checkbox"/> Solution neutre <input type="checkbox"/> Solution basique	<input type="checkbox"/> Solution acide <input type="checkbox"/> Solution neutre <input type="checkbox"/> Solution basique	<input type="checkbox"/> Solution acide <input type="checkbox"/> Solution neutre <input type="checkbox"/> Solution basique	<input type="checkbox"/> Solution acide <input type="checkbox"/> Solution neutre <input type="checkbox"/> Solution basique	<input type="checkbox"/> Solution acide <input type="checkbox"/> Solution neutre <input type="checkbox"/> Solution basique

2. Compléter les graduations de l'axe ci-dessous gradué en concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .



3. Partie expérimentale (on aura étalonné le pH-mètre avant toute mesure)

- Vérifier expérimentalement la valeur du pH calculée ci-dessus pour l'acide chlorhydrique.
  - À partir des propriétés de la fonction log, prévoir comment évolue le pH d'une solution dont la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  est divisée par 10.
  - En déduire l'évolution du pH lors d'une dilution par 10 d'une solution d'acide chlorhydrique.

- Vérification expérimentale : effectuer une dilution par 10 de l'acide chlorhydrique et mesurer le pH au pH-mètre.



### Activité 3 : La concentration fixe-t-elle le pH ?

.....

#### 1. Prévision puis mesures

- a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre un acide quelconque noté AH et l'eau.  
 b) On prépare deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  de concentration en soluté apporté  $C = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  avec deux solutés différents:
  - pour  $S_1$ , de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (base conjuguée  $\text{HSO}_4^-$ )
  - pour  $S_2$ , de l'acide éthanóïque (base conjuguée ion éthanóate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Remplir d'abord les lignes 1 et 2 du tableau ci-dessous puis, après validation par le professeur :

- compléter la ligne 3 en faisant les mesures
- compléter la ligne 4 en calculant la concentration en ions oxonium.

		Acide sulfurique	Acide éthanóïque
1	Équation de la réaction		
2	pH prévu		
3	<i>pH mesuré</i>		
4	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (calculée)		

#### 2. Interprétation

- a) Proposer une interprétation à l'observation non conforme à votre prévision.  
 b) Compléter les deux phrases suivantes avec un unique adjectif (le même pour les deux phrases) :
  - La transformation entre l'acide sulfurique et l'eau est ..... : l'acide sulfurique est un **acide fort**
  - La transformation entre l'acide éthanóïque et l'eau n'est pas ..... : l'acide éthanóïque est un **acide faible**.
- c) Indiquer ci-dessous les espèces chimiques présentes dans les solutions.

	$S_1$ : solution d'acide sulfurique	$S_2$ : solution d'acide éthanóïque
Espèces chimiques présentes		



### Activité 4 : Des réactions non totales : comment est-ce possible ?

#### 1. Préviation

En expliquant votre raisonnement par écrit, compléter le tableau ci-dessous.

	Si on ajoute dans la solution S <sub>2</sub> d'acide éthanoïque...	
	...une faible quantité d'acide éthanoïque pur CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H <sub>(l)</sub>	...une faible quantité d'éthanoate de sodium CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na <sub>(s)</sub>
[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] va (diminuer, rester constante, augmenter)		
pH va (diminuer, rester constant, augmenter)		

#### 2. Manipulation

	Bécher n°1 (30 mL de la solution d'acide éthanoïque S <sub>2</sub> )	Bécher n°2 (30 mL de la solution d'acide éthanoïque S <sub>2</sub> )
Mesure du pH initial	pH <sub>1</sub> =	pH <sub>2</sub> =
	Ajouter avec précaution 0,2 mL d'acide éthanoïque pur. Agiter.	Ajouter 0,4 g d'éthanoate de sodium (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na <sub>(s)</sub> ). Agiter.
Mesure du pH final	pH <sub>1</sub> ' =	pH <sub>2</sub> ' =
Évolution du pH		
Évolution de la concentration [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]		
Accord avec la préviation		
Sens d'évolution du système chimique : sens direct → ou sens inverse ← de l'équation de la réaction de mise en solution de l'acide		

Lire le § C-1. "Notion d'équilibre chimique"



### Activité 5 : Comment caractériser l'état d'équilibre ?

On suppose qu'on fabrique une solution d'acide éthanóique de concentration en soluté apporté notée C. Le volume total de la solution obtenue est noté V.

1. Exprimer la quantité  $n_0$  d'acide éthanóique qui a été mise en solution.

Cette solution est l'état final du système chimique après réaction de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Le tableau descriptif de l'évolution du système chimique (tableau d'avancement) est donné ci-dessous.

2. Quel est l'expression de l'avancement maximal  $x_{max}$  qu'on peut espérer obtenir ?

3. Compléter ce tableau avec des expressions littérales (travailler littéralement permettra ultérieurement de décrire différentes solutions de concentrations en soluté apporté différentes).

	avancement	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(l)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$			
<b>État initial x</b>	$x = 0 \text{ mol}$	$n_0$	solvant		
<b>Au cours de la transformation</b>	$x$		solvant		
<b>État final</b>	$x = x_f$		solvant		

4. Comment exprimer la proportion d'acide devenant base à l'aide de l'avancement ?

5. En notant V le volume de la solution, exprimer les concentrations suivantes en fonction de  $n_0$ ,  $x_f$  et V:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f =$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f =$$

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f =$$

6. Exprimer le rapport  $\frac{x_f}{x_{max}}$  en fonction du pH de la solution et de C, concentration en soluté apporté de la solution.

7. À partir des réponses précédentes, compléter les expressions littérales dans le tableau ci-dessous (sauf  $K_a$ ).

Expressions littérales :							
solutions i	$C_i = \frac{n_0}{V}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	pH	$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Rapport $\frac{x_f}{x_{max}}$	$K_a$
1	0,0100						
2	0,0050						
3	0,0040						
4	0,0020						
5	0,0010						

#### Activité 5 - suite

On mesure le pH des différentes solutions d'acide éthanóique de concentration en soluté apporté différentes (solutions notées de 1 à 5).

8. Calculer le rapport  $\frac{x_f}{x_{max}}$  pour la solution 1 puis pour la solution 5. Comparer et interpréter.

Lire le paragraphe C-2 du modèle

9. Exprimer la constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  en fonction du pH et de C.

Grâce au fichier disponible sur [www.prof-vince.fr](http://www.prof-vince.fr), saisir les valeurs de pH et faire calculer les valeurs numériques (on ne recopiera pas les valeurs mais on pourra imprimer le tableau obtenu).

10. Pourquoi est-il plus pertinent d'utiliser  $K_a$  plutôt que  $\frac{x_f}{x_{max}}$  pour caractériser le couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ?



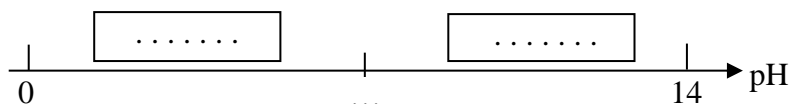
### Activité 6 : De l'acide ou de la base d'un couple, qui est le plus présent ?

- 1) En utilisant la propriété  $\log(ab)=\log(a)+\log(b)$ , établir l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un acide AH en fonction de  $pK_a$ , ( $=-\log(K_a)$ ), de  $[AH]$  et de  $[A^-]$ .
- 2) a) Comparer pH et  $pK_a$  si dans la solution  $[AH] = [A^-]$  (on rappelle que  $\log(x)>0$  si  $x>1$ )  
 b) Comparer pH et  $pK_a$  si AH prédomine, cad si  $[AH] > [A^-]$ . (on rappelle que  $\log(x)<0$  si  $x<1$ )  
 c) Comparer pH et  $pK_a$  si  $A^-$  prédomine, cad si  $[AH] < [A^-]$ . (on rappelle que  $\log(x)>0$  si  $x>1$ )

#### Activité 6 (suite)

Lire et compléter le paragraphe § C3 du modèle

- 3) Compléter le diagramme de prédominance pour le couple  $AH/A^-$ .

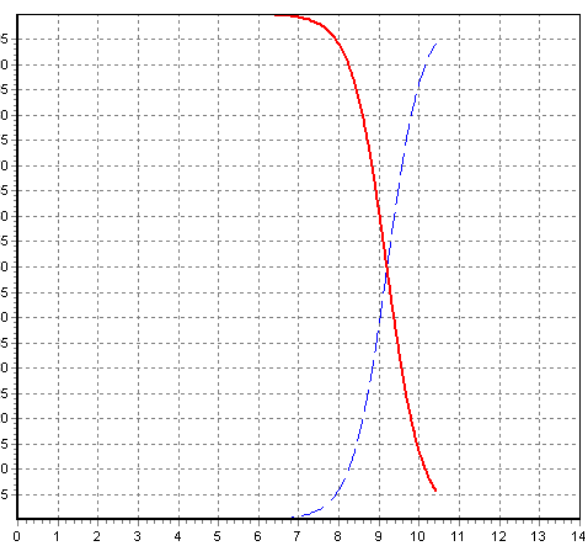


#### Activité 6 – Pour aller plus loin

Le **diagramme de distribution** des espèces chimiques conjuguées d'un couple acide/base noté A/B est la représentation des deux fonctions  $p_A=f(pH)$  et  $p_B=f(pH)$  dans le même repère, où  $p_B$  et  $p_A$  sont les pourcentage molaire de chacune des espèces dans la solution ( $p_A + p_B = 100$ ).

Le diagramme de distribution des espèces  $NH_4^+$  et  $NH_3$  est donné ci-dessous.

- a) Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple  $NH_4^+ / NH_3$  et représenter son diagramme de prédominance.
- b) Pour quel intervalle de pH peut-on considérer qu'aucune espèce ne prédomine vraiment devant l'autre (moins de 90% de présence) ?
- c) On considère une solution contenant  $NH_4^+$  et  $NH_3$  et dont le pH vaut 8. Cocher ci-dessous les bonnes réponses en justifiant : Dans le couple acide/base, l'espèce chimique qui prédomine est
- l'acide  
 la base  
 aucune des deux
- La solution est  acide  
 basique  
 neutre



### Activité 7 : De l'eau seulement, vraiment ?

- 1) Rappelez les deux couples acido-basiques dans lesquels intervient l'eau.

Une eau pure à 25°C (distillée un grand nombre de fois) a une conductivité faible mais non nulle et un  $pH = 7,0$ .

- 2) Expliquer pourquoi ces deux observations PROUVENT que l'eau pure ne contient pas que des molécules d'eau !
- 3) Citez au moins un ion présent dans l'eau pure et calculer sa concentration.
- 4) On rappelle qu'une solution aqueuse est électriquement neutre ; proposez une équation de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau comme unique réactif (une molécule d'eau se comportant comme une base réagit avec une molécule d'eau se comportant comme un acide).

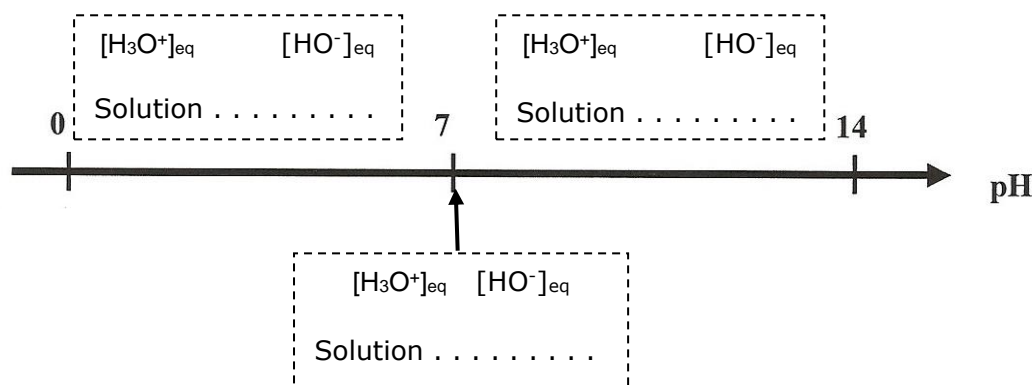
**Activité 7 (suite)**

Cette réaction chimique est appelée *l'autoprotolyse de l'eau*.

- 5) D'après vous cette réaction est :  totale  non totale  très limitée.  
Justifier à l'aide d'un argument de votre choix.

**Lire le § C4 du modèle.**

- 6) On considère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de pH = 2,8. Calculer  $[H_3O^+]_{eq}$  et  $[HO^-]_{eq}$ .
- 7) Compléter le diagramme ci-dessous : pour chaque domaine repéré, comparer les concentrations des ions oxonium et hydroxydes (mettre un des 3 symboles = < > entre les concentrations) puis définir les expressions *solution neutre*, *solution acide* et *solution basique*.

**Activité 8 : Caractéristiques de la réaction entre un acide fort et une base forte (aspect thermique)**

On mélange une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-_{(aq)}$ ) et une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ).  
On mesure les températures initiales et finales.

$$T_i = \dots\dots\dots \quad T_f = \dots\dots\dots$$

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. D'après vous cette réaction est :  totale  non totale  très limitée.

Justifier à l'aide des connaissances acquises dans ce chapitre.

3. Lors de la réaction étudiée, le système chimique :  libère de l'énergie  absorbe de l'énergie.

On qualifie cette réaction d'.....

On réalise maintenant les trois mélanges suivants et on compare les élévations de température.

Mélange 1 : Même concentration C en soluté apporté et un volume V.  $T_i = \dots\dots\dots$   $T_f = \dots\dots\dots$

Mélange 2 : Même concentration C en soluté apporté et un volume 2V.  $T_i = \dots\dots\dots$   $T_f = \dots\dots\dots$

Mélange 3 : Même concentration 2C en soluté apporté et un volume V.  $T_i = \dots\dots\dots$   $T_f = \dots\dots\dots$

4. De quelle grandeur dépend l'apport d'énergie ?