

## II..Définitions des acides et des bases



*Svante Arrhenius (1859 - 1927)*

<b>a. Définition d'Arrhénius</b>	....	<b>8</b>
<b>b. Définition de Broenstedt</b>	....	<b>10</b>
<b>c. Définition de Lewis</b>	....	<b>17</b>
<b>d. Exercices</b>	....	<b>18</b>

## Définitions des acides et des bases

### a) Définition d'Arrhénius (1887)

**Un acide est une substance<sup>1</sup> qui libère dans l'eau l'ion  $H^+$   
( ion hydrogène = proton )**

**Une base est une substance qui libère dans l'eau l'ion  $OH^-$   
( ion hydroxyde )**

#### 1) Faut-il limiter la définition à des substances ?

La définition d'Arrhénius ne tient pas compte du fait que c'est souvent un seul des ions d'une substance ionique qui possède les propriétés acides ou basiques, alors que l'autre en est complètement dépourvu. Pourquoi ne pas attribuer les propriétés acides ou basiques à cet ion plutôt qu'à la substance entière ?

*Expérience:*

Étudions l'action de quelques solutions ioniques sur l'indicateur bleu de bromothymol:

Solution	Cation	Anion	Bleu de bromothymol	Caractère
Chlorure d'ammonium	$NH_4^+$	$Cl^-$	jaune	acide
Bromure d'ammonium	$NH_4^+$	$Br^-$	jaune	acide
Chlorure de sodium	$Na^+$	$Cl^-$	vert	neutre
Hydroxyde de sodium	$Na^+$	$OH^-$	bleu	basique

Nous voyons qu'en réalité c'est l'ion ammonium qui est acide et l'ion hydroxyde qui est basique, les ions chlorure et sodium n'y ont rien à voir !

#### 2) Faut-il limiter la définition à l'eau comme solvant ?

La définition d'Arrhénius ne fait pas intervenir d'autres solvants que l'eau. Bien que celui-ci joue un rôle essentiel en chimie minérale, il n'y a aucune raison pour s'y limiter !

<sup>1</sup>La définition d'Arrhénius a subi de nombreuses reformulations depuis 1887. Par « substance » nous entendons ici plus précisément une espèce chimique 1) *neutre* 2) *renfermant de l'hydrogène* (... « a hydrogen - containing substance that dissociates on solution in water to produce hydrogen ions » **Linus Pauling , General Chemistry**)

*Expérience:*

Étudions le rôle du solvant dans la dissociation électrolytique. Nous effectuons des mesures de conductivité sur différentes solutions. Celles qui conduisent le courant renferment des ions. Ce sont des électrolytes.

Solution	Solvant	Courant	Ions
Acide acétique/ benzène	non polaire	ne passe pas	non
Acide acétique/ eau	polaire	passe	oui
Acide acétique pur	aucun	ne passe pas	non
Acide acétique/ alcool	polaire	passe	oui

### 3) Que faut-il penser de l'ion hydrogène ?

L'atome d'hydrogène possède un proton dans le noyau et un électron dans le nuage électronique. Si cet électron lui est enlevé, il reste un proton isolé:  $H^+$  est un proton isolé. Son diamètre est extrêmement faible. Sa charge vaut 1 charge élémentaire positive :  $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  : Si un tel ion existait vraiment en solution, il exercerait du fait de sa faible taille une attraction coulombienne irrésistible (inversément proportionnelle au carré de la distance) sur les électrons des molécules du solvant: Il réagirait immédiatement.

### 4) Critique de la définition d'Arrhénius

La définition d'Arrhénius implique la production d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  par des substances électriquement neutres dans l'eau. Or, d'une part, l'expérience prouve que dans beaucoup d'autres solvants, il y a production d'ions par ces mêmes substances, d'autre part, une simple réflexion montre que l'ion  $H^+$  ne peut exister dans aucun solvant, parce qu'il serait trop réactif et finalement le comportement acide ou basique indépendant de beaucoup d'espèces ioniques suggère que la définition ne devrait pas se limiter aux substances électriquement neutres.

## b) Définition de Broenstedt (1923)

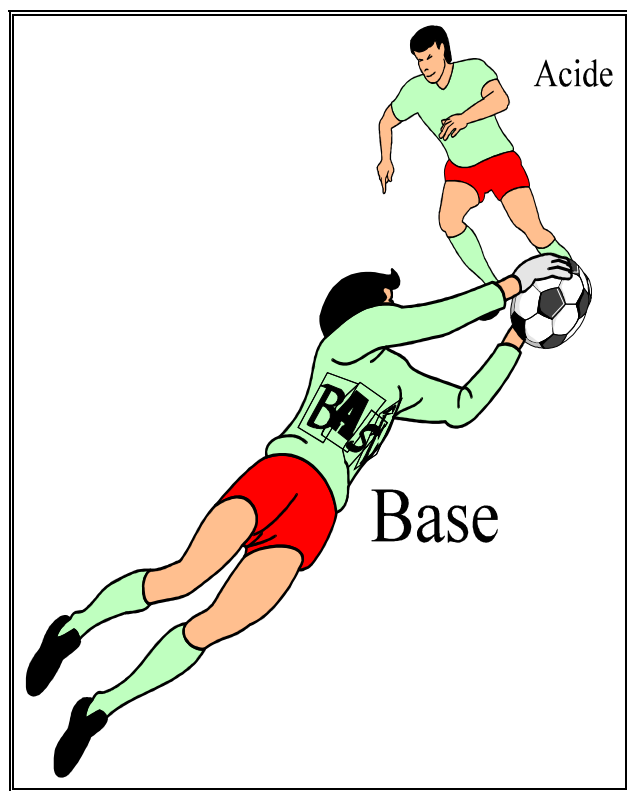
**Un acide est un donneur de protons.  
Une base est un accepteur de protons.**

### 1) Portée de la définition

L'histoire des sciences nous enseigne que les progrès les plus spectaculaires sont toujours réalisés quand des conceptions fondamentales sont mises en question. La définition d'Arrhénius constitue encore aujourd'hui la base de nombreux cours élémentaires. Mais Broenstedt a révolutionné cette conception de la nature des acides et des bases par une idée d'une simplicité inouïe:

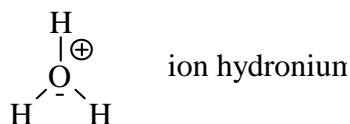
**L'échange de protons.**

C'est le fondement de la théorie actuelle des phénomènes acido-basiques telle qu'elle est développée dans ce cours.



## 2) Nature des acides de Brønstedt

Nous avons vu qu'un ion  $H^+$  libre tel qu'il est envisagé dans la définition d'Arrhénius ne saurait exister parce qu'il serait trop réactif. Les protons d'Arrhénius sont fixés obligatoirement à des molécules d'eau pour former des ions hydronium.



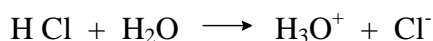
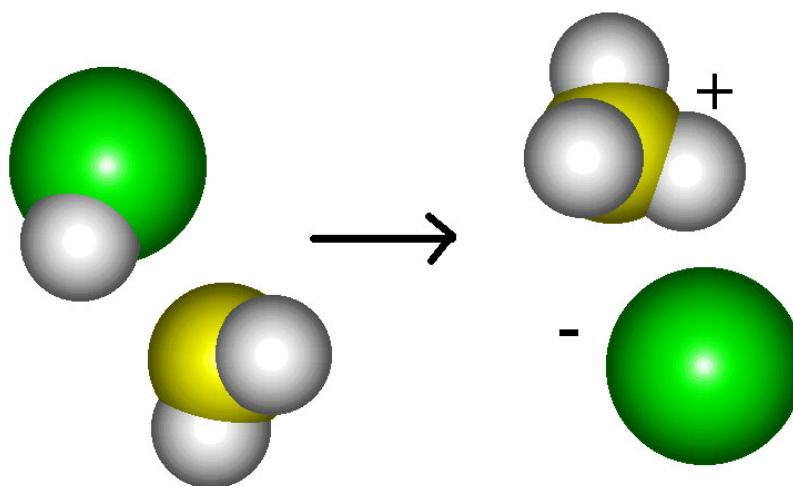
C'est à ces ions hydronium  $H_3O^+$  que les substances appelées indicateurs colorés sont très sensibles. Le bleu de bromothymol est par exemple coloré en jaune par leur action. Cette propriété nous servira à détecter quelques acides de Brønstedt:

*Expérience:*

Introduisons dans un cylindre de verre de l'eau ordinaire colorée en bleu-verdâtre avec un peu de bleu de bromothymol. Faisons flotter sur ce liquide une petite capsule en porcelaine avec quelques cristaux de chlorure de sodium. Ajoutons une goutte d'acide sulfurique concentré. Il se produit du gaz chlorhydrique  $HCl$  qui colore progressivement le bleu de bromothymol en jaune.

*Interprétation:*

Puisque le bleu de bromothymol a pris la couleur jaune, des ions hydronium se sont formés: Il faut qu'une molécule de gaz chlorhydrique ait donné un proton à une molécule d'eau



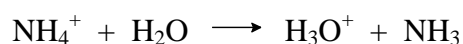
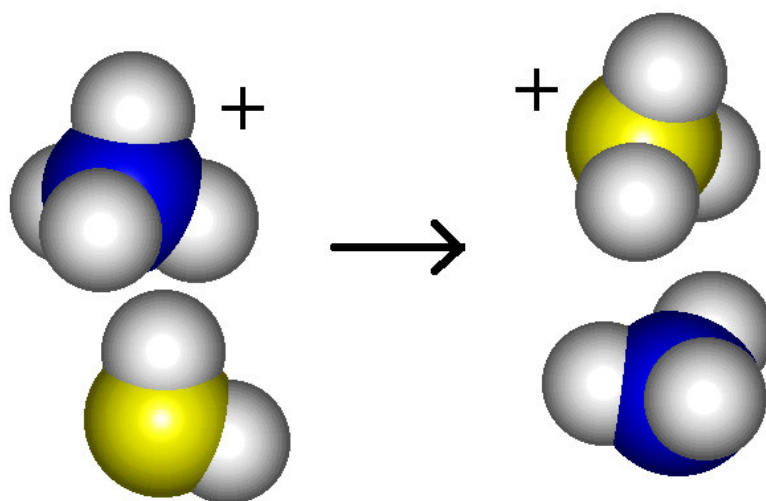
D'après Brønstedt, la **molécule**  $HCl$  est un acide.

*Expérience:*

Revenons sur une expérience esquissée au chapitre précédent: Le chlorure d'ammonium est un solide blanc ionique formé par des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . Introduisons quelques cristaux dans de l'eau du robinet colorée en bleu-verdâtre par le bleu de bromothymol: Il y a virage au jaune. Si nous répétons la même expérience avec le bromure d'ammonium, formé par des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et des ions bromure  $\text{Br}^-$ , nous constatons que le même virage se produit alors qu'avec le chlorure de sodium, formé par des ions sodium  $\text{Na}^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , il n'y a aucun virage.

*Interprétation:*

Les trois substances sont bien solubles dans l'eau. Leurs réseaux s'y dissocient et les ions sont libérés. L'expérience montre que c'est uniquement l'ion ammonium qui fournit un proton à l'eau pour former l'ion hydronium responsable du virage du bleu de bromothymol.



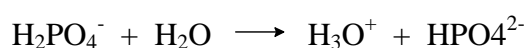
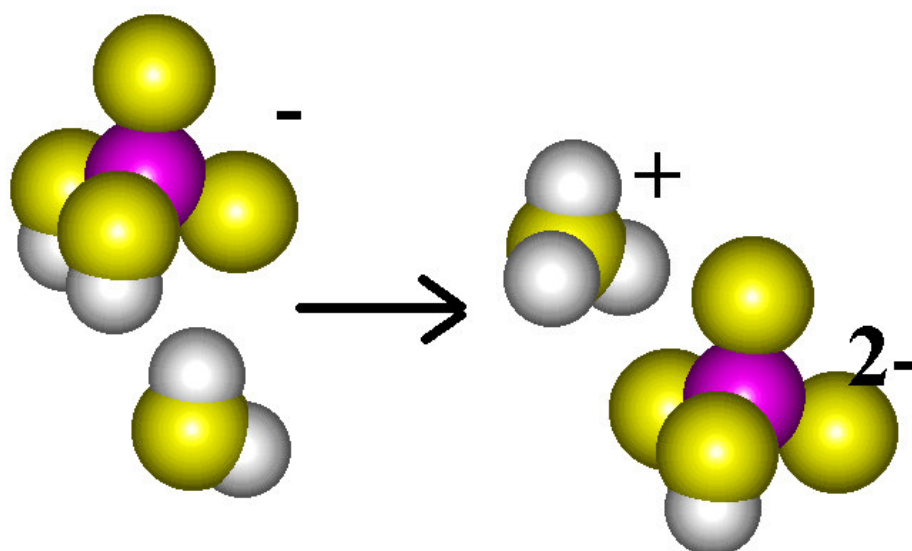
D'après Brønstedt, le **cation** ammonium  $\text{NH}_4^+$  est donc un acide.

*Expérience:*

Le dihydrogénophosphate de potassium est un solide blanc ionique formé par des ions potassium  $K^+$  et des ions dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$ . Introduisons quelques cristaux dans de l'eau du robinet colorée en bleu-verdâtre par le bleu de bromothymol: Il y a virage au jaune. Si nous répétons la même expérience avec le dihydrogénophosphate de sodium, formé par des ions sodium  $Na^+$  et des ions dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$ , nous constatons que le même virage se produit alors qu'avec le chlorure de potassium, formé par des ions potassium  $K^+$  et des ions chlorure  $Cl^-$ , il n'y a aucun virage.

*Interprétation:*

Les trois substances sont bien solubles dans l'eau. Leurs réseaux s'y dissocient et les ions sont libérés. L'expérience montre que c'est uniquement l'ion dihydrogénophosphate qui fournit un proton à l'eau pour former l'ion hydronium responsable du virage du bleu de bromothymol.



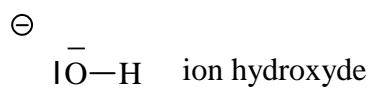
D'après Brønstedt, l'**anion** dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$  est donc un acide.

*Conclusion:*

Un acide est une espèce chimique ( molécule, cation ou anion ) possédant au moins un proton qu'il peut transmettre .

### 3) Nature des bases de Brønstedt

Les indicateurs colorés permettent aussi de déceler les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ .



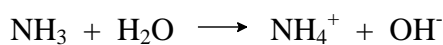
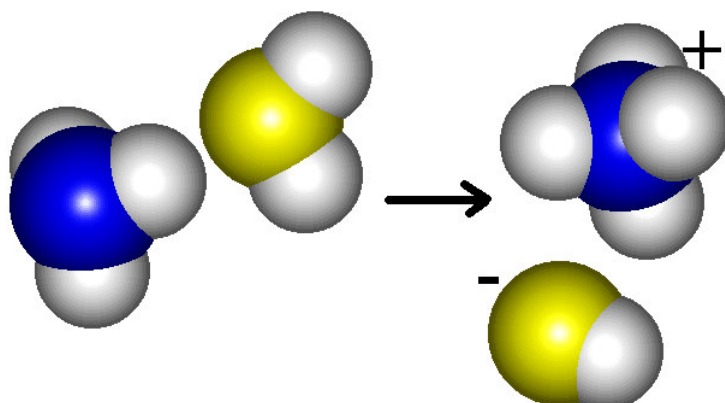
Le bleu de bromothymol jaune est par exemple coloré en bleu par leur action. Cette propriété nous servira à détecter quelques bases de Brønstedt:

*Expérience:*

Introduisons dans un cylindre en verre de l'eau distillée colorée en jaune avec un peu de bleu de bromothymol. Soufflons à la surface de ce liquide le gaz ammoniac émanant d'une bouteille d'ammoniaque concentré: La couleur vire progressivement au bleu.

*Interprétation:*

Puisque le bleu de bromothymol a pris la couleur bleue, des ions hydroxyde se sont formés: Il faut qu'une molécule d'ammoniac ait arraché un proton à une molécule d'eau.



D'après Brønstedt, la **molécule** d'ammoniac est donc une base.

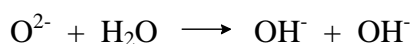
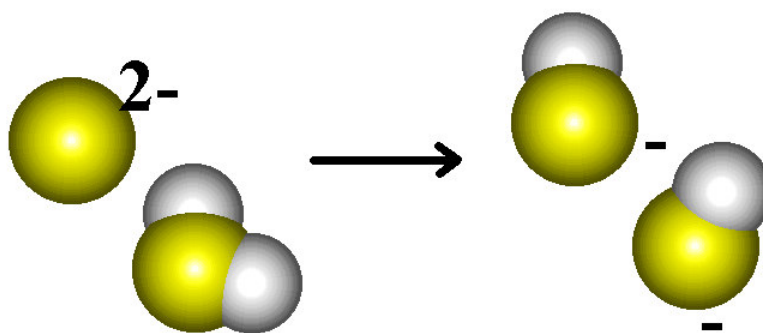


*Expérience:*

L'oxyde de sodium est un solide blanc ionique formé par des ions sodium  $\text{Na}^+$  et des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$ . Introduisons un peu de cette substance dans de l'eau distillée colorée en jaune par le bleu de bromothymol. Il y a virage au bleu. Si nous répétons la même expérience avec l'oxyde de calcium (chaux vive), formé par des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et des ions oxyde  $\text{O}^{2-}$ , nous constatons que le même virage se produit, alors qu'avec le chlorure de sodium, formé par des ions sodium  $\text{Na}^+$  et des ions chlorure  $\text{Cl}^-$ , il n'y a aucun virage.

*Interprétation:*

Puisque le bleu de bromothymol a pris la couleur bleue, des ions hydroxyde se sont formés: Il faut qu'un ion oxyde ait arraché un proton à une molécule d'eau:



D'après Brønstedt, l'**anion** oxyde  $\text{O}^{2-}$  est une base.

*Conclusion:*

Une base est une espèce chimique ( molécule ou anion ) possédant au moins une possibilité pour fixer un proton.

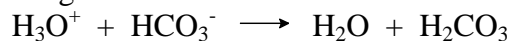
#### 4) Relativité de la nature des acides et des bases

##### Expérience

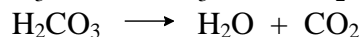
L'hydrogénocarbonate de sodium est un solide ionique blanc formé par les ions sodium  $\text{Na}^+$  et hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ . Introduisons une pincée de ce solide dans un tube à essais et ajoutons quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il se produit un dégagement très vif de dioxyde de carbone.

##### Interprétation

L'acide chlorhydrique est formé par des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  nageant librement dans l'eau. L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  transmet un proton à l'ion hydrogénocarbonate:



L'acide carbonique formé se dissocie immédiatement:



Comme  $\text{HCO}_3^-$  accepte un proton provenant de l'ion hydronium, nous pouvons dire qu'il se comporte en **base** de Brønstedt **vis-à-vis de** l'ion hydronium.

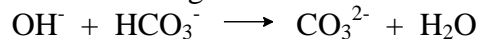
##### Expérience

Dissolvons un peu d'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau, ajoutons quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium, puis une solution de chlorure de calcium. Il se produit un précipité blanc de carbonate de calcium.

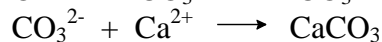
##### Interprétation

La solution d'hydroxyde de sodium est formée par des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  nageant librement dans l'eau.

L'ion hydroxyde arrache un proton à  $\text{HCO}_3^-$ :



L'ion carbonate est précipité par l'ion calcium:



Comme  $\text{HCO}_3^-$  cède un proton à l'ion hydroxyde, nous pouvons dire qu'il se comporte en **acide** de Brønstedt **vis-à-vis de** l'ion hydroxyde.

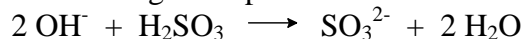
##### Conclusion et définition

**Une même espèce chimique (molécule ou anion) peut se comporter en acide ou en base de Brønstedt selon son partenaire de réaction. On dit alors que cette espèce est un ampholyte.**

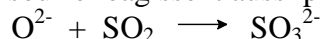
#### 5) Critique de la définition de Brønstedt

Le caractère fort semblable de certaines réactions est souvent méconnu par Brønstedt, par exemple:

L'ion hydroxyde et l'acide sulfureux réagissent pour former l'ion sulfite:



L'ion oxyde et le dioxyde de soufre réagissent aussi pour former l'ion sulfite:



La première réaction est un transfert de protons entre un acide et une base de Brønstedt, la deuxième, indéniablement du même genre que la première, ne trouve même pas de place dans la théorie de Brønstedt!

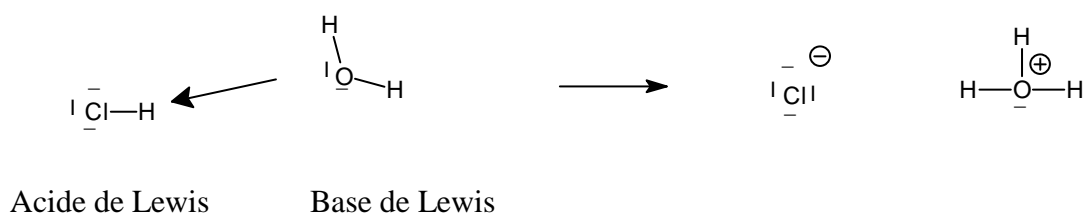
## c) Définition de Lewis (entre 1923 et 1938)<sup>2</sup>

**Une base est une substance qui dispose d'une paire d'électrons non appariés.**

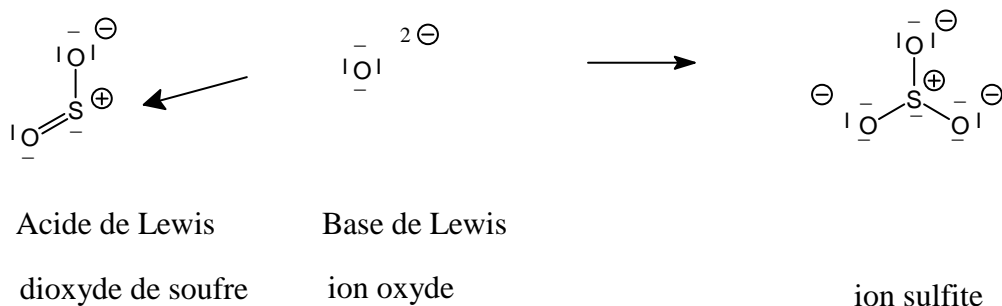
**Un acide est une substance qui peut s'attacher à une paire d'électrons non appariés.**

### Exemples d'application de la définition de Lewis:

*Tous les échanges de protons du type Brønstedt, par exemple:*

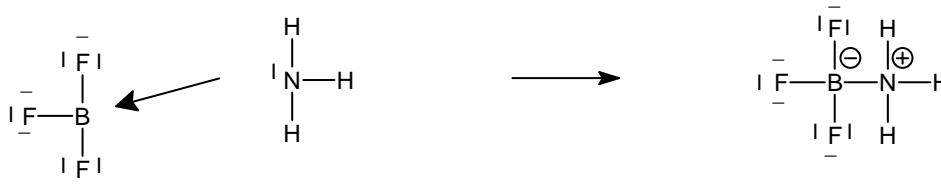


*Les réactions entre oxydes métalliques et oxydes non métalliques, par exemple:*



<sup>2</sup>Pour nos desseins, cette définition est trop large. Les chapitres suivants se basent essentiellement sur la définition de Brønstedt.

Les réactions entre nucléophiles et électrophiles, par exemple:



Acide de Lewis

Base de Lewis

trifluorure de bore

ammoniac

(bore : centre électrophile) (azote: centre nucléophile)

## d) Exercices

2.1 Voici les équations de quelques réactions d'échange de protons:

- a)  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$  ( dans l'eau )  
 b)  $\text{OH}^- + \text{HCN} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CN}^-$  ( dans l'eau )  
 c)  $\text{HNO}_3 + \text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{NO}_3^+ + \text{F}^-$  ( dans HF liquide )  
 d)  $\text{HSO}_4^- + \text{HS}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}$  ( dans l'eau )  
 e)  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$  ( dans l'eau )  
 f)  $\text{HF} + \text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$  ( dans HF liquide )  
 g)  $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_2^- \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{OH}^-$  ( dans  $\text{NH}_3$  liquide )  
 h)  $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{HCl} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$  ( en phase gazeuse )

On demande d'écrire les noms des espèces de départ et de décider dans chaque cas s'il s'agit d'acides ou de bases de Brønstedt.

Gain d'un proton:	Le nombre d'atomes H augmente d'une unité	La charge augmente d'une unité
Perte d'un proton:	Le nombre d'atomes H diminue d'une unité	La charge diminue d'une unité

2.2 Complétez les équations des réactions d'échange de protons suivantes:

- a)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \dots \longrightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$  ( dans l'eau )  
 b)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCOO}^- \longrightarrow \dots + \text{HCOOH}$  ( dans l'eau )  
 c)  $\dots + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  ( dans le phénol fondu )  
 d)  $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{NH}_3 \longrightarrow \dots + \text{NH}_4^+$  ( dans l'eau )

On demande d'écrire chaque fois la formule et le nom de l'espèce manquante .

**2.3** Les réactions suivantes font intervenir des substances ioniques:

- a) chlorure de sodium et acide sulfurique ( $aq$ )<sup>3</sup> donnent gaz chlorhydrique et hydrogénosulfate de sodium.  
 b) hydroxyde de sodium ( $aq$ ) et bromure d'ammonium ( $aq$ ) donnent bromure de sodium et ammoniac et eau.  
 c) acide bromhydrique et hydrogencarbonate de potassium ( $aq$ ) donnent bromure de potassium et dioxyde de carbone et eau. ( voir b)2) : première expérience)  
 d) acide chlorhydrique ( voir b)2) : première expérience) et hydrogénosulfite de lithium ( $aq$ ) donnent chlorure de lithium et dioxyde de soufre et eau.  
 e) gaz chlorhydrique et méthylamine donnent chlorure de méthylammonium.  
 Chercher les espèces qui réagissent effectivement et les équations annotées de leurs réactions.

Les solutions aqueuses des hydracides halogénés sont souvent désignées par acide .....hydrique, les substances pures par .....ure d'hydrogène ou gaz .....hydrique<sup>4</sup>. Cette règle ne vaut pas pour les autres acides où il subsiste une équivoque.

## Solutions:

- 2.1) a) dihydrogénophosphate (a) carbonate (b)  
 b) hydroxyde (b) acide cyanhydrique (a)  
 c) 'acide' nitrique (b !) acide fluorhydrique (a)  
 d) hydrogénosulfate (a) hydrogénosulfure (b)  
 e) nitrite (b) eau (a)  
 f) fluorure d'hydrogène (b) fluorure d'hydrogène (a) !!  
 g) eau (a) amidure (b)  
 h) triméthylamine (b) chlorure d'hydrogène (a)
- 2.2) a)  $\text{ClO}^-$  hypochlorite b)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  dihydrogénophosphate c)  $\text{O}^{2-}$  oxyde d)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  oxalate
- 2.3) a)  $\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$  / ion chlorure et ion hydronium donnent acide chlorhydrique et eau.  
 b)  $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$  / ion hydroxyde et ion ammonium donnent eau et ammoniac.  
 c)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  / ion hydronium et ion hydrogencarbonate donnent acide carbonique et eau, puis  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  / acide carbonique donne eau et dioxyde de carbone.  
 d)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  / ion hydronium et ion hydrogénosulfite donne acide sulfureux et eau, puis  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  / acide sulfureux donne eau et dioxyde de soufre.  
 e)  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$  / chlorure d'hydrogène et méthylamine donnent chlorure de méthylammonium.

<sup>3</sup> dissous dans l'eau

<sup>4</sup> HI est cependant un liquide jusqu'à 36°C.

