

Évolution historique des concepts d'acide et de base

Latifa Ouertatani et Alain Dumon

Résumé

La construction du champ conceptuel relatif aux acides et aux bases occupe une place importante dans l'enseignement de la chimie ; du collège à l'université, les élèves vont passer de la simple prise en compte des propriétés fonctionnelles (action sur les indicateurs et les matériaux) à la modélisation au niveau particulier (molécules et ions). Elle a également occupé une place centrale dans le développement des connaissances chimiques. Elle a suscité ou accompagné des changements de cadres théoriques, ce qui a entraîné de profondes évolutions aussi bien au niveau des définitions des acides et des bases que de la représentation de leur action réciproque ou de leurs forces relatives. C'est à la longue histoire de cette construction qu'est consacré cet article.

Mots-clés

Histoire, acides, bases, définitions, force des acides et des bases.

Abstract

Historic evolution of the acid and base concepts

The construction of the conceptual field relating to the acids and the bases occupies an important place in the teaching of chemistry; from lower secondary school to university, the students will pass from the simple consideration of the functional properties (action on indicators and materials) to the modelling at the particular level (molecules and ions). It also occupied a central place in the development of chemical knowledge. It has given rise or accompanied changes of theoretical frames, which involved profound evolutions as well at the level of definitions of the acids and bases as representation of their mutual action or their relative strengths. It is to the lengthy story of this construction that this paper is devoted.

Keywords

History, acids, bases, definitions, acid-base strength.

Les notions d'acide et d'acidité appartiennent à la vie quotidienne. Qui n'a jamais entendu parler du goût acide d'un aliment ou de l'acidité d'une boisson ? Par contre, celle de base, qui a mis du temps à remplacer celle d'alcali dans l'esprit des chimistes, a une signification éloignée de l'idée que l'on peut s'en faire à partir du sens commun. En 1786, Guyton de Morveau écrivait dans le chapitre chimie de l'*Encyclopédie Méthodique* [1] : « On est convenu dans le langage ordinaire, d'appeler acide toute substance qui excite sur la langue une sensation vive et piquante ; mais dans le langage de la science, cette explication ne donnerait qu'une idée bien imparfaite de ce qu'on doit entendre par le mot acide, parce que cette saveur n'est qu'un des plus faibles effets de l'action des acides, quoiqu'elle dérive nécessairement des propriétés bien plus importantes qui sont essentielles à tous les corps de cette classe. » L'histoire de la construction des idées sur ces propriétés repose sur quelques-uns des plus grands noms de la chimie comme Boyle, Lémery, Lavoisier, Berthollet, Davy, Thenard, Gay-Lussac, Liebig, Arrhenius, Brønsted, Lewis, etc.

Les acides et les « bases » caractérisés par leurs propriétés perceptives

Le commencement de l'élaboration du champ empirique [2-5]

Le premier acide connu depuis l'Antiquité était le vinaigre et c'est sa saveur qui donna le nom à la classe des composés ayant des propriétés voisines : les acides (du latin *acidus* : aigre). Le terme d'« alcali » dérive de l'arabe *al-kali*, cendres de plantes. Geber (Abu Musa Jâbir Ibn Hayyan Al-Sufi), le plus célèbre alchimiste arabe, fut l'un des premiers à préparer et utiliser l'huile de vitriol (notre acide sulfurique H_2SO_4 , mais impur), « l'eau forte » (notre acide nitrique HNO_3) et « l'eau régale », *aqua régis* en latin, dénommée ainsi car elle avait pour propriété de dissoudre le « roi » des métaux (l'or). Il a aussi décrit la distillation du vinaigre en vue de l'obtention de « l'esprit de vinaigre » (notre



Figure 1 - Geber (721-815).

acide acétique), la préparation de l'alkali végétal caustique (notre KOH) à partir des cendres et celle de la chaux (notre CaO) par calcination du calcaire. Il savait également préparer l'alkali végétal ou sel de tartre (notre K_2CO_3) par la combustion des végétaux terrestres et l'alkali marin (notre Na_2CO_3) par l'incinération des plantes marines et la lixiviation de leurs cendres. Notons qu'à cette époque, le carbonate de sodium était également connu sous les dénominations d'alkali minéral commun ou de natron. Au XV^e siècle, Basile Valentin est le premier à mentionner l'esprit de sel (notre chlorure d'hydrogène) qu'il obtient en distillant le sel marin avec le vitriol, mais c'est Johann Rudolph Glauber qui préparera en 1648 l'acide du sel marin (notre acide chlorhydrique) par dissolution dans l'eau de l'esprit de sel, ainsi que l'esprit de nitre (notre acide nitrique).

C'est à Robert Boyle (1627-1691) que l'on doit la première méthode de classification des substances suivant leur caractère acide ou alkali. Ayant étudié de façon systématique les liqueurs colorées d'origine végétale (teinture de tournesol, carmin de cochenille, sirops de violettes et autres fleurs...), il observe que les substances acides modifient la couleur bleue du sirop de violette, qui devient rouge en leur présence, et que les alkalis lui donnent une couleur verte. Il trouve aussi que certaines substances ne modifient pas la couleur des « indicateurs » et en conclut qu'elles sont neutres. On doit ajouter que Glauber et Boyle reconnurent la notion de « force relative des acides », définie par la possibilité de déplacement d'un acide par un autre.

Les premières modélisations des acides, des alkalis et de leur interaction

C'est dans le cadre de la philosophie mécaniste (où la forme et le mouvement expliquent le comportement de la matière) que les premières modélisations ont été proposées : la saveur piquante des acides est due à leurs corpuscules acérés et tranchants (Boyle) ; les particules des acides sont pourvues de petites aiguilles très fines ; les alkalis, au contraire, sont des particules poreuses en forme de gaine (André François, 1667, [5]). Mais la modélisation la plus complète est celle proposée en 1675 par Nicolas Lémery (1645-1715) dans son *Cours de chimie* : « [...] je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans des parties de sel pointues, lesquelles sont en agitation ; et je ne crois pas que l'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les expériences le montrent » et « L'alkali est une matière composée de parties roides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées, elles se brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement et selon que les parties qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence » [6]. La force d'un acide dépend de la finesse des pointes de ses particules, c'est-à-dire de la capacité à pénétrer les pores des corps qu'il attaque. La réaction entre un acide et un alkali est vue comme un combat dans lequel l'acide perd ses pointes : « [...] l'acide rompt ses pointes, principalement dans les alkalis bien compactes, en sorte que quand on le veut retirer il a perdu presque toute son acidité et il retient seulement une certaine âcreté »⁽¹⁾.

Une autre modélisation de l'action des acides sur les métaux et les alkalis est proposée par Isaac Newton (1642-1727). Dans le *Traité d'optique* [7], parmi les nombreux exemples de phénomènes donnés par Newton à l'appui de sa thèse selon laquelle les forces d'attraction des particules

sont responsables de la cohésion des corps ainsi que des opérations chimiques, on relèvera un exemple relatif aux acides : « *N'est-ce pas pour la même raison (l'esprit acide est plus fortement attiré par un corps fixe que par l'eau) que l'eau et les esprits acides qui se trouvent ensemble dans le vinaigre, dans l'eau forte et l'esprit de sel, s'unissent et s'élèvent ensemble dans la distillation ; mais que si l'on verse ce menstrue⁽²⁾ sur du sel de tartre (K_2CO_3), ou sur du plomb, du fer, ou quelque autre corps fixe que ce soit qu'il puisse dissoudre, les esprits acides attachés alors au corps fixe par une plus forte attraction laissent échapper l'eau.* » La philosophie newtonienne conduira à la notion d'affinité d'attraction et à la construction des tables d'affinité.

Des règles pour prévoir l'action d'un acide sur un alkali ou un métal

En ce début de XVIII^e siècle, les chimistes comme G.E. Stahl (1660-1734) en Allemagne ou H. Boerhaave (1668-1738) en Hollande avaient remarqué que les acides qui attirent les alkalis ne les attirent pas tous de la même manière. Par exemple, Boerhaave écrira en 1732 : « *Les acides plus forts se joignent toujours à cet alkali dont ils ont chassé un acide plus faible, et qu'ainsi ils se logent dans la place que celui-ci a abandonnée. Que le sel ainsi régénéré, après avoir perdu les propriétés qui lui avaient été communiquées par ce dernier acide, qui a été chassé, devient d'une nature fort approchant de celui d'où a été tiré l'acide qui s'est uni le dernier avec la base alcaline* » [8]. On notera qu'apparaît ici, comme chez Stahl d'ailleurs, le terme de base.

Des tables vont être établies avec l'objectif de pouvoir prévoir les actions réciproques (qui seront dites de double décomposition) entre substances chimiques. C'est ainsi qu'en 1718, Étienne-François Geoffroy (1672-1731) propose dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences intitulé *Des différents rapports* (le terme affinité ne fut utilisé par Geoffroy qu'en 1720) *observés en chimie entre différentes substances* [9], une table « où d'un coup d'œil on peut voir les différents rapports qu'elles ont les unes avec les autres. » Ces substances sont d'une part les « esprits acides » auxquels sont comparés les « sels alkalis », les « sels alkalis volatils », les « terres absorbantes » (la craie, la chaux, la magnésie, l'alumine, qui n'étaient pas distinguées à l'époque), et les substances métalliques. Tobern Olof Bergman (1735-1784) établira en 1783 une table plus étendue des affinités (qu'il dénomme « électives »).

Rouelle et le concept de base

C'est Guillaume François Rouelle (1703-1770) qui introduit explicitement le premier le concept de base dans deux mémoires présentés à l'Académie des sciences (1744 et 1754). Il cite d'abord la notion de « sel neutre », puis opère la distinction des sels en « sels acides », « sels moyens » (ou « sels neutres parfaits ou salés ») et « sels avec excès de base ». Pour lui, un sel est formé d'un acide et d'une substance qui joue le rôle de base et lui confère une forme concrète ou solide : « [...] par exemple, tous les sels formés par l'acide vitriolique qui sont dans une même section forment un genre, et je tire le caractère spécifique de la base de chaque sel : ainsi l'acide vitriolique uni à un alkali fixe, à un alkali volatil, à une terre absorbante et à une substance métallique, fait autant d'espèces. » Il convient de noter que la notion de base, introduite explicitement par Rouelle mais qui

apparaissait dans d'autres travaux, comme ceux de Stahl ou de Boerhaave, était beaucoup plus large qu'aujourd'hui.

L'état de la question sur les acides et les « bases » avant Lavoisier [2, 4, 10]

Dans l'*Encyclopédie* de Diderot et D'Alembert [11], les acides sont toujours définis par rapport à leurs propriétés sensibles : ils piquent la langue et lui causent en même temps un sentiment d'aigreur. Les acides et les alkalis se reconnaissent à l'effervescence qui se fait lorsqu'on les met en présence et au changement de couleur qu'ils causent à certains corps. Les acides minéraux (« vitriolique, nitrique, du sel marin, esprit de soufre fixé par la cloche ») ont un pouvoir dissolvant plus fort que les végétaux (« vinaigre, esprit de vinaigre, sucs des pommes sauvages, des citrons, d'oranges, d'épine-vinette, de tamarin »), eux-mêmes plus forts que les animaux (« acides des fourmis, du lait »). Les alkalis sont soit fixes (« alkali minéral, naturel ou terreux « natrum », alkali marin ou sel de soude, alkali tartareux, sel de tartre, nitre fixé »), soit volatils (« sel ammoniacal » ou « alkali animal »).

Entre les années 1750 et 1780, le cadre théorique n'évoluera pas, mis à part la notion de base qui va s'ancrer dans les esprits. Le référent empirique va par contre évoluer suite au développement de la chimie pneumatique et aux travaux menés par Bergman pour établir sa table d'affinité qui l'amènent à mettre au point des procédés d'identification des espèces chimiques en solution. C'est ainsi que « l'esprit acide de soufre », connu depuis le XVI^e siècle, devient l'acide sulfureux⁽³⁾ par dissolution dans l'eau, « l'esprit de sel » devient l'acide muriatique, « l'air nitreux » devient l'acide nitreux et « l'alkali volatil », l'ammoniaque. La dissolution du « gaz sylvestre » de Van Helmont ou de « l'air fixe » de Black permettra de mettre en évidence le caractère acide du gaz qui deviendra acide carbonique. Plusieurs autres acides ont été découverts durant cette période : arsénique (Macquer, Brandt, Scheele), boracique (Homberg), fluorique (Scheele), phosphorique (Margraff, Scheele), prussique (Scheele, Berthollet), succinique (Barchusen), sulfhydrique (Rouelle, Scheele). On doit également au Suédois Carl Von Scheele (1742-1786) la caractérisation de nombreux acides « animaux et végétaux » : il isole successivement les acides tartrique, oxalique (de oseille), formique, urique, lactique, mucique, citrique, malique (de *malum* : pomme), gallique et benzoïque (extrait du *benjoin*). Du côté des alkalis, Duhamel est le premier, en 1736, à établir une différence entre la soude et la potasse, et en 1755, c'est Black qui est le premier

à distinguer les alkalis caustiques des alkalis doux : les alkalis et les terres sont caustiques lorsqu'ils sont débarrassés de l'air fixe (CO₂) qu'ils contiennent.

Dans son ouvrage *Théorie des affinités* publié en 1777 [12], Wenzel émet l'idée que puisque des quantités b, b', b"... de différentes bases peuvent saturer exactement une même quantité d'acide a, ces quantités sont dites *équivalentes*. De là, dérive la notion d'équivalence.

Claude Louis Berthollet (1748-1822) fait le point en 1803 sur les connaissances de la fin du XVIII^e siècle concernant « *L'action réciproque des acides et des alcalis* » [13]. On y trouve un certain nombre d'idées pouvant être mises en parallèle avec les connaissances actuelles :

- Apparaît la notion de ce que l'on appelle aujourd'hui les composés amphotères : « *Il y a des substances qui se conduisent comme des acides avec les bases alcalines, et comme des alcalis avec les acides.* »

- La réaction de neutralisation y est définie explicitement : « *Les acides ont pour caractère distinctif de former par leur union avec les alcalis des combinaisons dans lesquelles on ne trouve plus les propriétés de l'acidité et de l'alcalinité, lorsque les proportions de l'acide et de l'alcali sont telles quelles donnent le degré de saturation qu'on appelle neutralisation.* » (L'alcalimétrie, comme méthode d'analyse volumétrique à liqueur titrée en présence d'indicateurs colorés, sera introduite en 1806 par Descroizilles).

- Pour Berthollet, la force d'un acide se mesure à sa capacité de saturation : « *Un acide est d'autant plus puissant, qu'à poids égal il peut saturer une plus grande quantité d'alcali [...].* »

- Et cette force semble dépendre de la concentration de la solution et non pas être une des caractéristiques propres à l'acide : « *[...] un acide peut être étendu par une quantité plus ou moins grande d'eau ; et par là la quantité qui peut se trouver dans la sphère d'activité peut être tellement affaiblie, qu'elle ne suffise point pour vaincre la force de cohésion que le même acide plus concentré pourrait surmonter, c'est ordinairement dans ce sens qu'on appelle un acide fort ou faible.* »

Les acides et les bases caractérisés par un « élément » entrant dans leur composition

Le point de vue de Lavoisier : les acides sont caractérisés par le principe oxygène

Des diverses expériences réalisées sur la combustion (du phosphore, du soufre, du carbone, en particulier dans l'air et « l'air éminemment pur » – notre dioxygène), sur l'air nitreux et sur la calcination des métaux, Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) propose en 1777 une théorie complète de la combustion [9] dans laquelle il dit que : « *Le corps brûlé est généralement changé en un acide par sa combinaison avec l'air pur ; dans les mêmes conditions, les métaux se transforment en chaux métalliques.* » Ce mémoire sera suivi en 1778 de celui intitulé *Considérations générales sur la nature des acides* [9] dans lequel apparaît pour la première fois le « principe oxygène » : « *[...] je désignerai dorénavant l'air déphlogistiqué (de Priestley) ou air éminemment respirable dans l'état de combinaison et de fixité, par le nom de principe acidifiant, ou si l'on aime mieux la même signification sous un mot grec, par celui de principe oxygène [...].* » Pour Lavoisier [14], tous les acides contiennent de

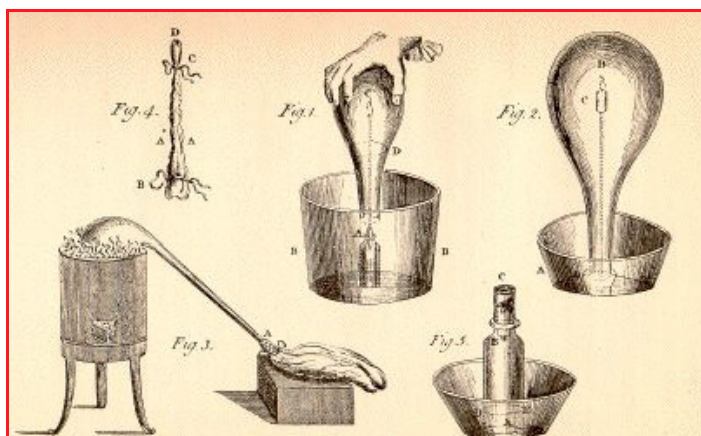


Figure 2 - Le matériel utilisé par Scheele pour ses travaux sur les gaz.

l'oxygène, et cet élément forme avec la plupart des substances métalliques des composés à caractère alcalin connus sous le nom de « chaux métalliques » (sauf pour certains métaux comme le fer, où un excès d'oxygène leur confère un caractère salin ou même acide).

Lavoisier a une conception binaire de la composition des acides, des bases et des sels métalliques. Tous les acides sont formés du principe oxygène et d'une base (les substances simples *non métalliques* ou *métalliques*) ou d'un radical (si la base n'est pas connue) dont le nom servira à la désignation spécifique de chaque acide (acides sulfurique, phosphorique, carbonique...). Le nom de l'acide correspondant au degré de saturation supérieur se terminera en *ique*, l'autre en *eux*. Les sels neutres résultent de la combinaison des acides et des « bases salifiables » dont Antoine François de Fourcroy, disciple de Lavoisier, justifiera la dénomination en 1800 [15] : « *Le nom de bases leur convient en général, parce qu'elles fixent en quelque sorte les acides, qu'elles leur ôtent ou rendent nulle la volatilité des plus évaporables, qu'elles masquent, enveloppent et détruisent par leur union les caractères acides, et déterminent par leur combinaison avec ces corps, les espèces des sels... et semblent d'après cela en constituer l'essence.* » Cette conception dualiste (que l'on peut résumer en écrivant : acide = radical + oxygène, base = métal + oxygène et sel = base + acide) amènera Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) à donner FeO,SO^3 comme formule représentative du sulfate de fer et H^2O,SO^3 pour l'acide sulfurique « liquide ».

Mais un acide au moins pose difficulté : l'acide du « sel marin » ou « acide muriatique » (nom proposé par Bergman et Berthollet – du latin *muria* donné anciennement au sel marin). En effet, la mise en évidence de la présence d'oxygène dans le gaz sec échoue, malgré les efforts des expérimentateurs, dont Lavoisier lui-même.

La remise en question de la théorie de Lavoisier [10, 16]

Berthollet montre que la base ammoniacale n'est constituée que d'azote et d'hydrogène (1784), que l'acide prussique n'est constitué que d'hydrogène, d'azote et de carbone (1786) et l'acide sulfhydrique de soufre et d'hydrogène (1789). L'absence d'oxygène dans ces composés acides le conduit le premier à s'interroger, en 1803, sur la généralité de la théorie de Lavoisier : « *L'hydrogène sulfuré qui possède réellement les propriétés d'un acide, prouve directement que l'acidité n'est pas toujours due à l'oxygène.* »

En ce qui concerne les bases salifiables, c'est l'invention de la pile de Volta et l'utilisation de générateurs de plus en plus puissants pour réaliser des électrolyses qui a permis d'en déterminer leur composition. En 1807, Humphry Davy (1778-1829) découvre la base de la potasse (le métal « potassium »), celle de la soude (le « sodium »), puis celles des « terres absorbantes » (calcium, strontium, baryum et magnésium).

Mais le mystérieux radical de l'acide muriatique qui intriguait tant Lavoisier gardait son secret. Scheele avait obtenu un gaz nouveau en traitant l'acide muriatique par l'oxyde de manganèse. Comme lors de sa préparation, il est constaté que le métal perd de son oxygène, et qu'il pensait que cet oxygène se porte sur l'acide, Lavoisier donne à ce radical le nom « d'acide muriatique oxygéné ». Les faits expérimentaux semblaient conforter le caractère acide de ce radical puisque sa solution dans l'eau (notre eau de chlore)

TABLEAU des Radicaux ou bases oxidables & acidifiables, composés, qui entrent dans les combinaisons à la manière des substances simples.

	Noms des Radicaux.	Observations.
Radicaux oxidables ou acidifiables composés, au signe minéral.	Radical nitro-muriatique, ou radical de l'eau régale.	C'est la base de l'eau régale des anciens Chimistes, et tirée par la propriété qu'elle a de dissoudre l'Or.
Radicaux hydrocarbonés, ou carbonés-hydrogènes du végétal. Infusibles d'être oxidés & acidifiés.	Radical tartarique. Radical malique. Radical citrique. Radical pyro-ligneux. Radical pyro-mucique. Radical pyro-tartarique. Radical oxalique. Radical acétique. Radical succinique. Radical benzoïque. Radical camphorique. Radical gallique.	Les anciens Chimistes ne connoissent point la composition des acides, & ne le savaient pas qu'ils fussent formés de la réunion d'un radical particulier à chacun d'eux & d'un principe acidifiant commun à tous. Ils n'ont pu donner aucun nom à des substances dont ils n'avoient aucune idée ; nous nous sommes donc trouvés dans la nécessité de créer une Nomenclature pour cet objet ; mais nous avons prévenu même nous que cette Nomenclature seroit susceptible de modification, à mesure que la nature des radicaux composés seroit mieux connue. Voyez ce que j'ai dit à cet égard, chapitre XI.
Radicaux hydrocarbonés ou carbonés-hydrogènes du minéral dans la composition desquels entre presque toujours l'azote & souvent le phosphore, & qui sont infusibles d'être oxidés & acidifiés. XI.	Radical lactique. Radical saccharalactique. Radical formique. Radical bombique. Radical sélénique. Radical lithique. Radical prussique.	

Figure 3 - Les radicaux de Lavoisier.

présente un caractère acide. De nombreuses expériences, qui échouèrent, seront réalisées par Davy en Angleterre et par Louis-Jacques Thenard (1777-1857) et Louis-Joseph Gay Lussac (1778-1850) en France pour essayer de mettre en évidence l'oxygène de ce radical. En 1809, Thenard et Gay Lussac envisageront, sans grande conviction tant ils étaient attachés à la théorie de Lavoisier, une hypothèse possible : « *Alors, ni l'acide muriatique oxygéné, ni l'acide muriatique ne contiendrait d'oxygène : l'acide muriatique ne serait que l'acide muriatique oxygéné plus de l'hydrogène.* » L'année suivante, Davy identifie l'acide muriatique oxygéné à un corps simple (nommé chlore, du mot grec *chloros*, jaune verdâtre) qui forme l'acide muriatique en se combinant avec l'hydrogène. La prise en considération de la composition des acides sulfhydriques (Berthollet) et fluorique (Gay Lussac et Thenard, 1809), la découverte de l'acide iodhydrique (Gay Lussac, 1814) et les études sur l'acide prussique (Gay Lussac, 1815) amènent Gay Lussac à introduire, à côté des acides oxygénés ou « oxacides », la classe des acides hydrogénés ou « hydracides ». En 1815, Davy émet l'idée que c'est l'hydrogène qui convertit le chlore en acide pour former l'acide muriatique. Il n'en généralise cependant pas que c'est l'hydrogène qui est responsable de l'acidité pour tous les acides. De son côté, Dulong (1815) émet l'hypothèse que l'acide oxalique peut être considéré comme composé d'acide carbonique et d'hydrogène, et que les acides sulfurique et nitrique sont des combinaisons hydrogénées des radicaux SO^4 et NO^3 . Cependant, si les bases d'une théorie générale des acides sont ainsi posées, l'attachement des chimistes de l'époque à la théorie de Lavoisier fait qu'elles auront beaucoup de mal à s'imposer.

Le triomphe des idées de Davy et Dulong : les acides sont des combinaisons hydrogénées [16]

C'est à un chimiste allemand, Justus von Liebig (1803-1873), que l'on doit d'avoir fait triompher les idées de Davy et de Dulong. En 1838 [9], il définit les acides comme « *certaines composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un métal* » et précise d'une part : « *Quant on met en présence un acide et un oxyde métallique, dans la plupart des cas l'hydrogène s'élimine à l'état d'eau* », et d'autre part : « *[...] la capacité de saturation d'un acide dépend de la quantité d'hydrogène qu'il contient, ou bien d'une portion de cet hydrogène [...]*. » Les acides sont alors considérés comme des composés contenant de l'hydrogène « échangeable » contre un métal et un « radical » de nature variée. Une base en revanche est toujours un composé oxygéné et, dans sa réaction avec un acide, l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau.

Charles Gerhardt (1816-1856) et son ami Auguste Laurent (1807-1853) vont contribuer à imposer la théorie des acides de Liebig (même s'ils contestent la notion de radical). Ils sont entrés dans les idées de leurs prédécesseurs (Davy, Dulong, Liebig) et sont donc opposés à la théorie dualistique que défendait Berzelius selon laquelle un acide contenait de l'eau. Au point de vue dualistique, ils opposèrent le point de vue unitaire selon lequel un acide est un corps hydrogéné dont l'hydrogène peut être échangé facilement contre une quantité équivalente d'un métal, sans que le reste de l'édifice moléculaire ne soit modifié. De cet échange résulte un sel, qui n'est plus un composé binaire renfermant d'un côté un radical oxygéné, de l'autre un métal ; c'est un tout : un groupement unique d'atomes divers. Pour Gerhardt, les acides sont des sels d'hydrogène [17] et Laurent considère l'eau comme représentant à la fois les acides (*l'acide hydrique*) et les bases (*l'oxyde d'hydrogène*) [18].

Les acides et les bases en solution aqueuse

En 1803, suite à ses travaux sur la décomposition des solutions salines par l'action du courant, Berzelius considère les sels comme formés d'un acide et d'une base. Les acides sont des oxydes électronégatifs et les bases des oxydes électropositifs. Theodor von Grotthus (1785-1822) propose en 1806 et 1807 une théorie expliquant le transport invisible des « éléments » entre les deux pôles de la cellule d'électrolyse. Avec Michael Faraday (1791-1867), élève et successeur de Davy, les substances électronégatives et électropositives de Berzelius sont remplacées par les anions et les cations [19]. Ces ions servent de porteurs du courant. Mais quelle est leur composition ? John Frederic Daniell (1790-1845) retient, autour de l'année 1839, l'opinion émise par Davy que pour les sels métalliques, le métal forme un des ions, et l'ensemble des autres éléments, le second ion. Par exemple, dans le cas du sulfate de cuivre, il faut considérer comme cation le cuivre et comme anion le groupement sulfate. Sa formule sera alors CuSO_4 et non $(\text{CuO}, \text{SO}_3)$, comme le suggérait la théorie de Berzelius [20].

Friedrich Kohlrausch (1840-1910) a fait progresser les mesures de conductivité des solutions en mettant au point un procédé facile et précis pour mesurer la conductibilité des électrolytes. Ces travaux débouchèrent en 1875 sur la notion de « conductivité moléculaire ». Il a de plus montré (1878 et 1894) que l'eau très pure est très faiblement conductrice, et qu'elle contient donc peu d'ions.

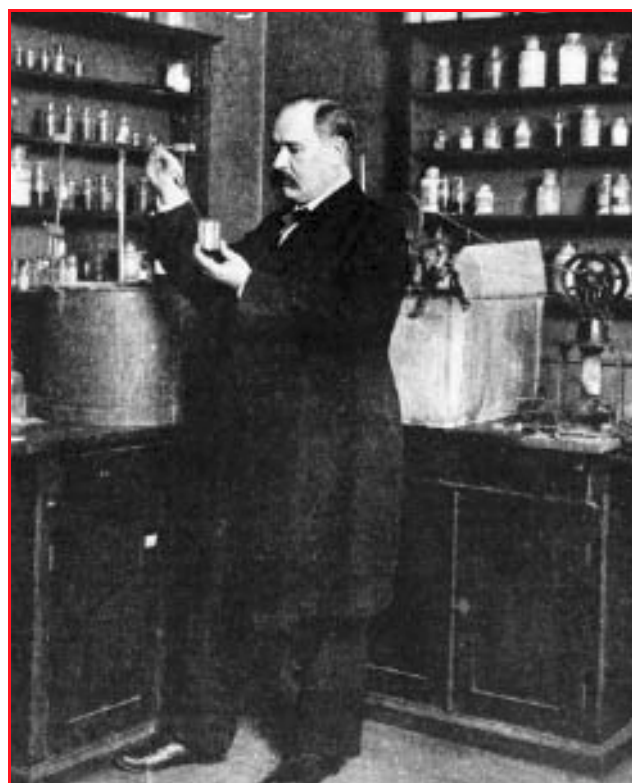


Figure 4 - Arrhenius dans son laboratoire.

La dissociation électrolytique [21]

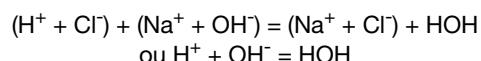
Pour interpréter le fait que la moindre force électromotrice produise un courant, Rudolf Clausius (1822-1888) propose en 1857 l'hypothèse de la décomposition partielle de la substance en solution, suivie de collisions entre les molécules qui aboutit à un état d'équilibre entre les « molécules totales » d'un électrolyte et les « molécules partielles » chargées. En s'appuyant sur les travaux de Clausius et ceux de François Raoult (1830-1901) et Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), Svante Arrhenius (1859-1927) propose sa « théorie de la dissociation électrolytique » en 1887 [22]. Il part de l'hypothèse suivante : « *Dans le but d'expliquer les phénomènes électriques, nous pouvons affirmer avec Clausius que certaines molécules d'un électrolyte sont dissociées en leurs ions, qui se déplacent indépendamment les uns des autres [...]* Si, maintenant, nous sommes capables de calculer quelle proportion de molécules d'un électrolyte est dissociée en ions, nous serons capables de calculer la pression osmotique à partir de la loi de van't Hoff. » Il définit le coefficient de dissociation σ comme étant le rapport du nombre de « molécules actives » (les ions) sur la somme des nombres de « molécules actives et inactives » et le détermine en faisant le rapport de la conductivité moléculaire d'une solution donnée à la conductivité moléculaire d'une solution du même composé lorsque la dilution est très grande. Pour en arriver là, il a fallu qu'il fasse l'hypothèse que : « *pour une dilution extrême, toutes les molécules inactives d'une solution d'électrolyte sont transformées en molécules actives.* » Il s'appuie pour cela sur la loi de Guldberg et Waage relative aux équilibres, établie en 1863, et qu'il suppose vérifiée pour les solutions. Ces différentes considérations l'amèneront à formuler sa loi : « *Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et*

chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent.» Ainsi, dans une solution aqueuse d'un sel AB, les espèces AB, A⁻ et B⁺ sont présentes en solution, en équilibre. Les ions deviennent des particules chargées.

Wilhelm Ostwald (1853-1932) fut l'un des rares chimistes à adopter les idées d'Arrhenius. Les chimistes de l'époque avaient en effet du mal à imaginer que la dissociation puisse se produire spontanément dans l'eau sans l'assistance d'une source électrique extérieure. En 1888, Ostwald établit sa « loi de dilution » [22] qui donne la variation du coefficient de dissociation en fonction de la concentration. Dans le cas de la dissociation d'un sel AB de concentration c en ses ions, elle s'écrit $(c\alpha)^2/c(1-\alpha) = k$, où α représente le coefficient de dissociation. Il attribue aux ions une charge positive ou négative égale à leur valence : K⁺, Na⁺, Cl⁻... pour les ions monovalents, Ca²⁺, Mg²⁺, S²⁻, SO₄²⁻... pour les ions bivalents, etc.

La définition ionique des acides et des bases en solution

La première conséquence de l'application de la théorie de la dissociation électrolytique aux acides et aux bases va consister en une nouvelle définition de leur force. Un acide fort sera un acide totalement dissocié en solution aqueuse [23], un acide faible est partiellement dissocié ($\alpha < 1$ % précise Ostwald [24]), mais plus l'état de dilution augmente, plus son comportement se rapproche de celui d'un acide fort. Ostwald parle également d'acides moyennement forts, comme les acides phosphorique et sulfureux dont le coefficient de dissociation dépasse 10 %. La force d'un acide ou d'une base est ainsi liée à la valeur de sa constante de dissociation. La deuxième conséquence va porter sur la définition des acides et des bases. Partant de l'hypothèse que les acides forts et les bases fortes ainsi que les sels neutres sont totalement dissociés en leurs ions (HCl en H⁺ et Cl⁻, NaOH en Na⁺ et OH⁻ et NaCl en Na⁺ et Cl⁻) et que l'eau n'est que très faiblement dissociée, Arrhenius écrit la réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte sous la forme :



A partir de là, les acides et les bases seront définis. Voici les définitions données par Ostwald en 1903 [24] : « On appelle acide les combinaisons dont les solutions aqueuses contiennent de l'hydrogène à l'état d'ions et bases les solutions aqueuses qui contiennent des ions oxyhydriles (OH⁻). » Il précise en outre la teneur en ions hydrogène et oxyhydrile dans l'eau pure : « une molécule-gramme des ions H⁺ et OH⁻ par dix millions de litres (en chiffres ronds) », soit 10⁻⁷ mol.L⁻¹ en notation actuelle. Dans son ouvrage, il :

- précise que la dissociation des acides « bibasiques » se fait en deux étapes symbolisées par H²A ⇌ H⁺ + HA⁻ puis HA⁻ ⇌ H⁺ + A⁻, et que la constante de dissociation de HA⁻ est beaucoup plus faible que celle de H²A,
- introduit la réaction de neutralisation solution acide + solution basique → solution saline + eau,
- parle du déplacement d'équilibre lors d'un dosage,
- et propose une théorie des indicateurs colorés, selon laquelle ce sont des espèces acides ou basiques présentant des couleurs différentes suivant qu'ils sont à l'état d'ions ou

à l'état non dissocié. L'indicateur coloré passe ainsi du statut d'entité spectatrice (le sirop de violette de Boyle) à celui d'espèce acido-basique réagissant avec la solution à caractériser.

Dans le cadre de la théorie d'Arrhenius, une nouvelle grandeur sera introduite en 1909 par un biochimiste danois, Søren Sørensen (1868-1939) [22, 25]. Ayant constaté que les valeurs des concentrations en ions H⁺ dans les solutions couramment utilisées sont très faibles (10^{-7.07} pour l'eau pure), il propose de les représenter par le symbole P_H qui est la valeur numérique de l'exposant négatif de la puissance de dix. Autrement dit, P_H = -log₁₀ C_{H⁺}. La notation pH sera introduite par Clark en 1920 [25-26] pour des raisons de commodités typographiques. La notion mettra une bonne dizaine d'années à s'imposer chez les chimistes et son utilisation se généralisera après l'invention du pH-mètre par Arnold Beckman en 1934.

De nouvelles définitions indépendantes du solvant

Elles seront basées sur la symétrie du transfert de particules entre acides et bases. Par exemple, à la fin du XIX^e siècle, Alfred Werner propose une première définition basée sur la symétrie de transfert d'ions hydroxyle selon laquelle :

- un acide serait toute espèce qui, dissoute dans l'eau, s'empare de OH⁻ ;
- une base serait toute espèce qui cède OH⁻ dans les mêmes conditions.

Définition ionique (protonique) de Brønsted et Lowry [1, 28]

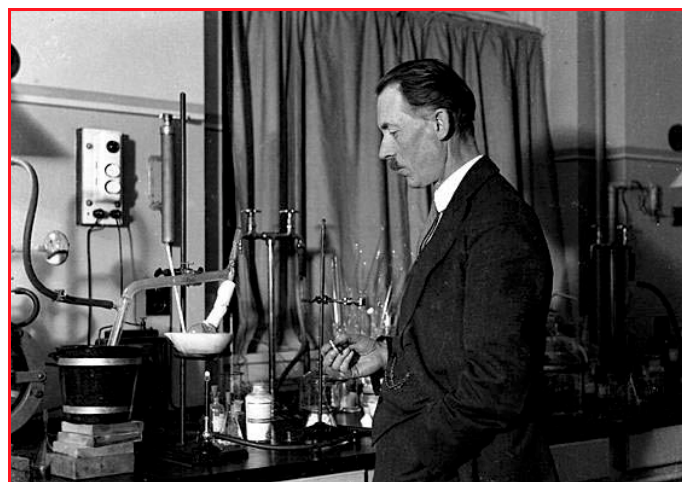
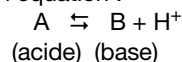


Figure 5 - Brønsted dans son laboratoire.

En 1923, à quelques mois d'intervalle, Johannes Nicolaus Brønsted (1879-1947) au Danemark [22] et Thomas Martin Lowry (1874-1936) en Angleterre [25] vont proposer des définitions reposant sur la symétrie du transfert de protons. Comme ils sont parvenus à la même conclusion indépendamment l'un de l'autre, on associe souvent leurs deux noms pour désigner la théorie.

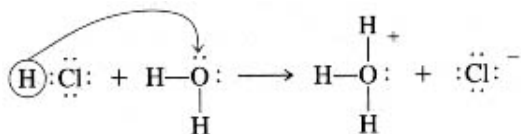
Ce qui intrigue Brønsted, c'est la définition du concept de base dans la théorie d'Arrhenius. Ce sont des hydroxydes solubles et pour expliquer la basicité de l'ammoniac, on est obligé de recourir à une formule moléculaire du type NH₄OH (base faible partiellement ionisable), or cette forme covalente

est impossible. Il propose alors de définir une base comme une substance qui fixe un ion hydrogène, et pour exprimer les propriétés basiques de l'ammoniac, il utilise l'équation $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$. Les avantages de cette définition sont d'une part de ne pas définir une base par rapport à un solvant particulier, d'autre part de montrer clairement la relation réciproque entre les propriétés acides et basiques. Il donne ensuite les définitions suivantes « *Les acides et les bases sont des substances (ou des ions) qui sont capables respectivement de céder ou de capter des ions hydrogènes.* » Définition qui peut être représentée schématiquement par l'équation :



En combinant deux équilibres acide/base simples de ce type, on peut alors représenter des réactions de neutralisation, d'hydrolyse, d'action des indicateurs colorés, etc. Ces réactions seront schématisées par l'équation : $\text{acide}_1 + \text{base}_2 \rightleftharpoons \text{acide}_2 + \text{base}_1$. Apparaît ainsi la notion de couples acide/base conjugués.

De son côté, Lowry voulait expliquer pourquoi le chlorure d'hydrogène devient un acide quand il est mélangé avec l'eau [28] : « *Cela peut s'expliquer par l'extrême réticence d'un noyau d'hydrogène à avoir une existence isolée [...] L'effet du mélange du chlorure d'hydrogène avec l'eau est probablement de fournir un accepteur au noyau d'hydrogène de telle façon que l'ionisation de l'acide conduise au transfert d'un proton d'un octet à un autre.* » Ce transfert schématisé de la façon suivante :



C'est donc Lowry qui introduit l'écriture adoptée aujourd'hui pour représenter le proton hydraté : H_3O^+ .

Une différence importante, signalée par de Vos et Pilot [27] entre les modèles d'Arrhenius et de Brønsted-Lowry, est que les acides et les bases ne sont plus définis en termes de substances mais de « particules » : les ions NH_4^+ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ sont des acides. Il en résulte que la définition des acides forts et faibles d'Arrhenius ne convient plus. L'ion NH_4^+ est un acide faible car il peut céder un proton à l'eau (base) suivant la réaction $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. On ne peut plus dire que NH_4^+ est partiellement ionisé mais seulement que la constante de la réaction est faible. La force d'un acide ne peut être définie que comparativement par rapport à un autre acide. En solution aqueuse, les différents couples seront comparés au couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.

La définition de Brønsted-Lowry, indépendamment du fait qu'elle ne se limite pas aux solutions aqueuses, élargit notablement la classe des bases définies par Arrhenius, ces bases n'étant d'ailleurs pas forcément bases de Brønsted-Lowry. Par exemple, NaOH est une base d'Arrhenius (et de Werner) mais n'est pas une base de Brønsted-Lowry ; NH_3 est une base de Brønsted-Lowry mais pas une base d'Arrhenius. En revanche, les acides restent uniquement les acides protoniques. Elle ne permet donc pas d'expliquer le comportement des acides et des bases dans les solvants aprotiques.

D'après le modèle de Brønsted-Lowry, l'eau joue, selon les cas, le rôle d'un acide ou d'une base ($\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AH} + \text{OH}^-$) : c'est un ampholyte. La

réaction d'auto-ionisation de l'eau implique donc le transfert d'un ion hydrogène d'une molécule d'eau à une autre. Comme le signale Brønsted, avec cette définition le concept de neutralité (et par conséquent la notion de neutralisation) n'existe plus, ou « *seulement par une définition arbitraire.* »

Définition électronique de Lewis [1], [27]

Gilbert Newton Lewis (1875-1946) cherche également en 1923 à donner une définition des acides et des bases ne faisant pas intervenir leur environnement chimique [22] : « *Nous sommes enclins à penser qu'une substance présente des propriétés acides ou basiques sans avoir à l'esprit un solvant particulier.* » Il développe une suggestion antérieure (1920) de Langmuir et propose la définition suivante : « *Une base est un composé susceptible de fournir une paire d'électrons pour former une liaison, un acide est un composé qui accepte une telle paire.* » Il y a alors formation d'un composé d'addition (adduit...), cela indépendamment du milieu réactionnel $\text{A} + \text{:B} \rightarrow \text{A}:\text{B}$.

Cette définition repose sur l'idée que l'acidité ne dépend pas de la présence d'un élément donné mais d'un arrangement particulier de divers composants. Elle n'avait pratiquement pas été prise en compte entre 1923 et 1938, à l'exception toutefois de Sidgwick qui l'applique en 1927 aux complexes de Werner pour justifier les liaisons entre le métal central et les ligands. Lewis revient à la charge en 1938 : « *La reconnaissance par Brønsted et son école comme bases d'ions tels que les ions halogénures ou l'ion acétate va dans le sens d'une identification de cet ensemble de bases avec le mien. En revanche, l'extension utile et intéressante dans le même sens du concept d'acide a été freinée par ce que je suis tenté d'appeler le culte moderne du proton. Restreindre la fonction acide aux substances contenant de l'hydrogène freine aussi sérieusement la connaissance systématique de la chimie que la restriction des oxydants aux substances contenant de l'oxygène* » [1].

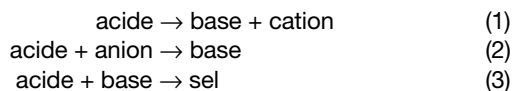
En s'appuyant sur le critère phénoménologique selon lequel « *Un acide ou une base peut déplacer un acide ou une base plus faible dans un composé* », il ajoute à la réaction de définition des réactions du type : $\text{A}:\text{B} + \text{:B}' \rightleftharpoons \text{A}:\text{B}' + \text{:B}$ qui sont interprétées comme un déplacement de la base B par une base plus forte B'.

La principale difficulté liée à la définition de Lewis réside dans le problème des forces relatives et du classement des acides et des bases. En effet, la généralisation du concept d'acide et de base, introduite par Lewis, a rendu quelque peu inopérante la notion de force d'un acide et de base. Certaines bases forment des adduits très stables avec certains acides, et des adduits de stabilité médiocre avec d'autres. Analysant les constantes de stabilité de très nombreux adduits, Pearson observe que l'ordre de stabilité des adduits de Lewis de l'acide H^+ avec une liste de bases est conservé dans le cas de certains acides, et inversé dans d'autres cas. En 1963, il propose de diviser les acides et les bases en deux catégories [29] : les bases « molles » sont des donneurs fortement polarisables de faible électronégativité, faciles à oxyder ; les bases « dures » sont des donneurs faiblement polarisables très électronégatifs, difficiles à réduire ; les acides « durs » sont accepteurs de doublets fortement chargés, de petite taille, peu polarisables et ne disposent pas d'électrons facilement excitables ; les acides « mous » sont des accepteurs faiblement chargés, de grande taille, fortement polarisables. » Pearson pose le principe des réactions entre ces espèces : les acides durs « préfèrent »

former des adduits de Lewis avec les bases dures, les acides mous avec les bases molles.

Définition ionique (cationo-anionique) d'Usanovich [1, 30]

En 1939, Mikhaïl Ilich Usanovich (1894-1981) propose une définition qui repose sur les trois relations suivantes :



Ainsi, cation et anion peuvent servir de particules d'échange entre deux couples acide/base, dans tout solvant auto-ionisé ou non. Usanovich assimile de plus l'électron au plus simple des anions. La relation (2) s'écrit alors : $\text{acide} + e^- \rightarrow \text{base}$, ce qui revient à assimiler l'acide à un oxydant et la base à un réducteur. Avec cette définition, toutes les réactions sont acido-basiques, à l'exception des réactions radicalaires. C'est pour cette raison qu'elle a été rejetée par la majorité des chimistes.

Conclusion

La recherche des propriétés caractérisant les acides a conduit à les définir à partir de leurs propriétés perceptives ou fonctionnelles (jusqu'à Lavoisier), puis à chercher la nature de l'élément responsable de leurs propriétés (après Liebig, un acide doit contenir l'élément hydrogène), avant de s'intéresser aux ions susceptibles d'être libérés en solution (Arrhenius) ou échangés lors de l'interaction entre un acide et une base (Brønsted-Lowry). Enfin, en remettant en cause le « culte du proton », Lewis arrive à une définition électronique prenant en considération un arrangement particulier de divers composants. Parallèlement, le statut des espèces antagonistes des acides va profondément évoluer. Ce sont d'abord des alcalis et des chaux ou terres absorbantes qui seront remplacés par la notion de base. Une base est tout d'abord une substance qui forme par action avec un acide particulier un sel appartenant à un même genre (chlorure, sulfate, nitrate...). C'est ensuite un composé oxygéné qui par réaction avec l'hydrogène d'un acide forme de l'eau ; par la suite, elle est associée (Arrhenius) à l'ion hydroxyde puis devient l'espèce conjuguée d'une espèce acide au sein d'un couple (Brønsted) ou un donneur de doublet électronique (Lewis).

La notion de substances neutres n'altérant pas le sirop de violette introduite par Boyle est reprise par Rouelle pour qualifier de neutres les sels « dont le point de saturation est exact et ont une juste quantité d'acide. » Berthollet dira qu'il y a neutralisation lorsque les proportions de l'acide et de l'alcali sont telles que l'on a atteint le degré de saturation de l'acide (disparition de l'acidité et de l'alcalinité). Wenzel introduira l'expression de quantités équivalentes de bases saturant une même quantité d'acide. Pour Davy, la capacité de saturation d'un acide est fonction de « la quantité d'hydrogène qu'il contient ou bien d'une portion de cet hydrogène. » Avec Arrhenius, la réaction de neutralisation sera popularisée sous la forme $\text{acide} + \text{base} = \text{sel} + \text{eau}$ et souvent écrite $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$. Il semble donc que jusque là on considère indifféremment les termes de neutralisation et d'équivalence, et pourtant, toutes les solutions ne sont pas neutres à l'équivalence ! Avec le modèle de Brønsted, cette ambiguïté disparaît : à l'équivalence, la solution obtenue contient les espèces conjuguées de l'acide et de la base, et n'est plus nécessairement neutre.

La force relative des différents acides a été appréciée de diverses façons :

- en prenant en considération l'intensité de la réaction produite avec les alcalis, les métaux, etc. (Lémery, Newton) ;
- par la capacité de déplacement d'un acide par un autre acide dans des réactions de double décomposition (Boyle, Glaubert, Stahl, Geoffroy, Boerhaave) ;
- par la capacité (la quantité nécessaire à poids égal) de saturation d'un même alcali ;
- par la valeur de la constante de dissociation de l'acide (K_a) ou de la base (K_b) en solution aqueuse ;
- par la comparaison des constantes de réaction des différents acides avec le couple de référence $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (Brønsted-Lowry) ;
- enfin avec Lewis, la notion de force d'un acide ou d'une base est devenue inopérante.

Notes

- (1) **Acreté** : saveur particulière que l'on reconnaît aux alcalis.
- (2) **Menstrue** : réactif puissant qui, tout en s'altérant lui-même, peut altérer d'autres corps au contact desquels il se trouve (lors d'une opération de « dissolution », au sens très large qu'on lui donnait alors) pour former avec eux des composés tout à fait nouveaux.
- (3) Nous utilisons la nomenclature de Lavoisier.

Références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès d'Alain Dumon.

Seules sont données ici les références d'ouvrages ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (Gallica : <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

- [1] Cité par Bernard M., *Les définitions des acides et des bases dans l'enseignement, Documents didactiques de base*, Publication du Service Enseignements Supérieurs, Didactique de la Chimie, Université de Poitiers, **1988**.
- [2] Hoefer F., *Histoire de la chimie depuis les temps les plus reculés jusqu'à notre époque*, Librairie Hachette, **1842-1843** (Gallica).
- [3] Jagnaux R., *Histoire de la chimie*, Librairie polytechnique Baudry et C^{ie}, Paris, **1891** (Gallica).
- [4] Brande W.T., *A manual of chemistry containing the principal facts of the science arranged in the order in which they are discussed and illustrated in the lectures at the Royal Institution of Great Britain*, 3 vol., Londres, John Murray, **1821** (Gallica).
- [5] Cité par Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle*, nouveau tirage de l'édition de 1922, Librairie Blanchard, Paris, **1969**.
- [6] Lémery N., *Cours de Chymie*, Nouvelle édition (de celle de 1675) revue par M. Baron, Paris, **1756** (Gallica).
- [7] Newton I., *Traité d'optique, Question XXXI*, reproduction en fac-similé de l'édition originale de 1722, Librairie Blanchard, Paris, **1955** (Gallica).
- [8] Cité par Metzger H., *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, nouveau tirage de l'édition de 1930, Librairie Blanchard, Paris, **1974**.
- [9] Geoffroy E.-F., Table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances, *Mémoires de l'Académie Royale des sciences*, **1718**, p. 202 (Gallica).
- [10] Hoefer F., *La chimie enseignée par la biographie de ses fondateurs*, Librairie Hachette, Paris, **1865** (Gallica).
- [11] Diderot D., D'Alembert, *Encyclopédie ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, reproduction de l'édition de Pris, Biasson et al., **1751** (Gallica).
- [12] Cité par Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, **1991**.
- [13] Berthollet C.L., *Essai de statique chimique*, Firmin Didot, Paris, **1803** (Gallica).
- [14] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, Paris, reproduction de l'édition originale de 1789, Culture et Civilisation, Bruxelles, Librairie Blanchard, Paris, **1965** (Gallica).
- [15] Fourcroy A.F., *Système des connaissances chimiques*, t. 1, Baudouin Imprimeur, Paris, **1800**, p. 85 (Gallica).
- [16] Ladenburg A., *Histoire du développement de la chimie depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*, Librairie Hermann, Paris, **1909** (Gallica).
- [17] Gerhardt C., *Précis de chimie organique*, Fortin, Masson et C^{ie} Libraires, Paris, **1844**, p. 70 (Gallica).
- [18] Laurent, A., *Méthode de chimie*, Mallet et Bachelier, Paris, **1854**, p. 36 (Gallica).
- [19] Faraday M., *Experimental Researches in Electricity*, 3 vol., B. Quaritch, R. Taylor (eds), Londres, **1839, 1844, 1855** (Gallica).

- [20] Bianco P., *De la pile de Volta à la conquête de l'espace*, Université de Provence, Aix-en-Provence, **1998**.
- [21] De Berg K.C., The development of the theory of electrolytic dissociation, *Science & Education*, **2003**, 12, p. 397.
- [22] Traduction de l'article en anglais disponible sur : <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta>
- [23] Arrhenius S., *Discours Nobel*, **1902** (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1903/press.html).
- [24] Ostwald W., *Les principes scientifiques de la chimie analytique*, C. Naud (éd.), Paris, **1903** (Gallica).
- [25] <http://www.geocities.com/bioelectrochemistry/sorensen.htm>
- [26] Jensen W.B., The symbol for pH, *Journ. of Chem. Educ.*, **2004**, 81(2), p. 21.
- [27] De vos W., Pilot A., Acids and bases in layers: the stratal structure of an ancient topic, *Journ. of Chem. Educ.*, **2001**, 78(4), p. 494.
- [28] Traduction de l'article en anglais sur : <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta>
- [29] Lecourt D., *Dictionnaire d'histoire et de philosophie des sciences*, PUF, Paris, **1999**.
- [30] Oversby J., Models in explanation of chemistry: the case of acidity, *Developing models in science education*, J.K. Gilbert, C.J. Boulter (eds), Kluwer Academic Publishers, **2000**, p. 227.



A. Dumon

Alain Dumon¹ est professeur de chimie et **Latifa Ouertatani**² est doctorante en didactique de la chimie au Laboratoire DAEST (Didactique et Anthropologie des Enseignements Scientifiques et Techniques) de l'IUFM d'Aquitaine*.



L. Ouertatani

* Laboratoire DAEST, IUFM d'Aquitaine, Antenne de Pau,

44 bd du Recteur Jean Sarrailh, 64000 Pau.

¹ Tél. : 05 59 13 12 64. Fax : 05 59 13 12 73.

Courriel : alain.dumon@aquitaine.iufm.fr

² Courriel : latifaouertatani@yahoo.com



Depuis 1988

Les Editions **D'Ile de France**

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr