

## L'évolution de la modélisation de l'oxydoréduction

**Résumé** Cet article montre comment l'étude des solutions d'électrolytes a fait évoluer la modélisation des oxydants et réducteurs. L'interprétation de leur décomposition sous l'influence du courant électrique va évoluer des ions de Faraday à la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius. Aux ions monovalents sera associée une unité de charge électrique, positive ou négative, dénommée « électron ». Au début du XX<sup>e</sup> siècle, cette unité de charge sera remplacée par une particule subatomique et l'oxydoréduction définie en termes d'échange d'électrons. Puis la mise en relation de l'arrangement des électrons dans l'atome avec la classification périodique va conduire à une définition pouvant s'appliquer à tous types de réaction en termes de variation du nombre d'oxydation des éléments.

**Mots-clés** Histoire, oxydant, réducteur, ions, électron, nombre d'oxydation.

**Abstract** The evolution of redox modeling

This paper shows how the study of electrolyte solutions has evolved the modeling of oxidants and reducers. The interpretation of their decomposition under the influence of the electric current will evolve from Faraday ions to the theory of electrolytic dissociation of Arrhenius. The monovalent ions will be associated with an electrical charge unit, positive or negative, called "electron". At the beginning of the 20<sup>th</sup> century, this unit of charge will be replaced by a subatomic particle and the redox defined in terms of electron exchange. Then the relationship between the arrangements of electrons in the atom with the periodic classification will lead to a definition that can be applied to any type of reaction in terms of variation in the oxidation number of the elements.

**Keywords** History, oxidant, reducer, ions, electron, oxidation number.

La théorie du phlogistique a conduit à la première modélisation permettant d'interpréter les phénomènes chimiques mis en jeu dans les opérations de calcination, dissolution, réduction et revivification : la calcination est une perte de phlogistique, la réduction un gain de phlogistique ; on a à faire à deux phénomènes réciproques. Puis avec Lavoisier et ses disciples, le « principe oxigène » remplace le phlogistique : l'oxydation correspond à une addition d'oxygène, la réduction à un retrait d'oxygène. Deux idées apparaissent alors dans les définitions : toute réaction d'oxydation est accompagnée d'une réaction de réduction ; il existe plusieurs degrés d'oxydation d'un corps. L'oxygène devient alors le paradigme explicatif du déplacement des métaux de leurs solutions, de la corrosion, des phénomènes se produisant aux pôles d'un électrolyseur ou d'une pile. Vers le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, l'étude des réactions en chimie organique mettra fin au « culte de l'oxygène ». De nouvelles définitions de l'oxydation ou de la réduction vont prendre en compte le caractère électronégatif ou électropositif des éléments ajoutés ou retirés aux composés chimiques [1]. Parallèlement, un autre domaine d'étude va faire évoluer la définition des oxydants et réducteurs : l'étude des solutions d'électrolytes.

### Électrochimie et oxydoréduction

#### Évolution des idées sur l'interprétation de l'électrolyse

Claude Louis Berthollet (1748-1822) décrit ainsi en 1803 la décomposition de l'eau par l'électricité de la pile [2] : « [...] Par l'action de la pile l'hydrogène s'échappe du fil métallique qui communique avec l'argent, c'est-à-dire avec l'extrémité de la pile qui a l'électricité négative et l'oxygène de celui qui communique avec le zinc ou à l'extrémité animée de l'électricité positive. » Il interprète ces phénomènes avec beaucoup de circonspection en supposant simplement que « l'électricité positive » a la propriété de plus favoriser le dégagement de l'oxygène et

« l'électricité négative » d'être plus favorable au dégagement de l'hydrogène.

C'est avec l'étude de l'action de la pile sur les solutions salines que les rapports entre la chimie et l'électricité vont se développer et la théorie des solutions se construire. Humphrey Davy (1778-1829) s'intéressa principalement à l'utilisation de la pile comme nouveau moyen d'analyse. Il ne formula pas de théorie précise dans le domaine de l'électrochimie mais on peut cependant tirer de son ouvrage, publié en 1812 [3], quelques idées qu'il avait sur les relations entre la chimie et l'électricité :  
- Les corps qui ont entre eux de l'affinité développent de l'électricité quand on les met en contact (ce qui est conforme au point de vue de Volta) ; plus les corps sont de nature opposée et plus l'électricité qu'ils dégagent est forte.

- L'origine de la force électromotrice serait le contact, mais une fois les métaux connectés les charges tendraient à se neutraliser et le changement chimique rétablirait la force électromotrice.

À la différence de Davy, pour qui l'origine de la force électromotrice est le contact, Berzelius (1779-1848) affirme en 1831 que cette origine est due à l'action chimique [4] : « Dans toute combinaison chimique, il y a neutralisation des électricités opposées, et [que] cette neutralisation produit le feu de la même manière qu'elle le produit dans les décharges de la bouteille électrique, de la pile électrique et du tonnerre. » De plus, toujours en opposition avec Davy, il considère que la pile fournit une force antagoniste à l'affinité et non pas une force identique avec l'affinité elle-même : « La décharge de la batterie électrique surmonte l'affinité chimique et sépare les corps combinés. » Pour Berzelius, l'électrolyse est l'inverse de la réaction chimique.

#### Les ions en solution

Avec Michael Faraday (1791-1867), élève et successeur de Davy, l'électrochimie va se doter en 1834 d'une terminologie précise [5], souvent suggérée par William Whewell (1794-1866),

1. ἤλεκτρον, and ὁδός, a way.
2. ἄνω, upwards, and ὁδός, a way.
3. κατά, downwards, and ὁδός, a way.
4. ἤλεκτρον, and λύω, solve. Noun, electrolyte; verb, electrolyze.
5. ἀνίων, that which goes up. [Neuter participle.]
6. κατιών, that which goes down.

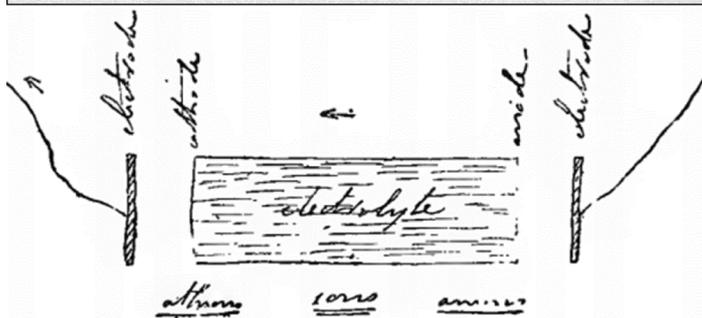


Figure 1 - L'origine grecque des termes utilisés par Faraday (notes de bas de pages de la réf. [5]) et leur illustration par un schéma dans sa rédaction originale ([7], p. 145).

un professeur de minéralogie de Cambridge intéressé par les problèmes de terminologie scientifique [6] : le mot « pôle » est remplacé par le mot électrode et concerne la surface par laquelle le courant entre et sort de la solution ; le pôle négatif devient l'anode (le chemin par lequel entre le courant) ; le pôle positif, la cathode (le chemin par lequel sort le courant) ; les solutions ou composés soumis à la décomposition sont appelés électrolytes ; les substances électronégatives ou électropositives de Berzelius sont remplacées par les anions (ceux qui se dirigent vers l'anode) et les cations (ceux qui vont vers la cathode). Anions et cations prendront l'appellation générique d'ions (figure 1) : « Le mot « ion » désigne parfaitement cette idée et signifie en grec « celui qui se déplace ». Les ions n'ont donc pour l'heure qu'une propriété : celle de se mouvoir » précise Whewell. De plus, Faraday croyait que lorsqu'il y a décomposition, il y a formation d'un ion négatif et d'un ion positif ; en d'autres termes, que les équivalents électrochimiques (« Les nombres représentant les proportions dans lesquelles [les éléments] sont formés ») portent des charges égales. La définition de l'équivalent de Faraday et l'égalité des charges portées par les équivalents allaient à l'encontre de ce que prônait Berzelius. Il en résulta un affrontement entre les deux théories qui ne pouvait être levé qu'en prenant en compte la théorie d'Avogadro et la différenciation entre les notions d'atomes et de molécules, qui sera effective vers les années 1860.

Il reste un point non élucidé dans les travaux de Faraday : la composition des ions. Si dans les chlorures métalliques, qui ont été les composés favoris de ses expériences, les seuls ions dont il puisse admettre l'existence étaient « le métal » et « le chlore », il était disposé, pour les sels alcalins, à prendre comme ions l'acide et la base. Ce sont les travaux de John Frederic Daniell (1790-1845) qui contribuèrent à préciser cette notion d'ion. C'est autour de l'année 1839 que Daniell, en collaboration avec William Allen Miller (1817-1870), fit faire d'énormes progrès à la théorie des solutions. Rejetant la différence alors admise entre les sels halogénés et les sels oxygénés, il revint à l'opinion déjà admise par Davy que le métal forme un des ions et l'ensemble des autres éléments forme 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, qu'il appelle sulfatanion ou sulfation. Sa formule sera alors  $\text{CuSO}_4$ , et non  $(\text{CuO}, \text{SO}^3)$  comme le suggérait la théorie de Berzelius. Daniell pensait comme Faraday que les ions transportaient des quantités égales d'électricité positive

et négative, les cations se déplaçant vers la cathode et les anions vers l'anode, mais que chacun ne parcourait que la moitié du chemin.

Les travaux de Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840-1910) sur les mesures de conductivité des solutions débouchèrent en 1875 sur la notion de « conductivité moléculaire » et sur la « loi de l'indépendance de la vitesse des ions », c'est-à-dire que la conductivité moléculaire de différents sels est égale à la somme de deux constantes dépendant seulement de la nature des ions du sel, et que la vitesse de chaque ion est indépendante de la nature des autres ions. Une contradiction apparaît alors entre les faits et les idées généralement acceptés. En effet, comment se fait-il que la combinaison n'ait pas d'influence sur la vitesse des ions alors que ces ions sont liés entre eux par une affinité chimique dont la grandeur varie beaucoup suivant les cas ? Par exemple, les sels de potassium, qui conduisent le mieux le courant, possèdent les plus fortes affinités, et les sels d'ammonium, qui le conduisent moins bien, les affinités les plus faibles ? De plus, si la force électromotrice était liée à l'affinité, l'action du courant devrait d'abord séparer les sels de l'électrolyte en leurs ions, et la conduction du courant ne pourrait commencer qu'une fois que la force électromotrice nécessaire à la séparation a été atteinte. Or la moindre force électromotrice produit un courant qui ne dépend que de la conductibilité : donc des ions sont déjà présents dans la solution. Une nouvelle conception des électrolytes était nécessaire pour expliquer ces contradictions.

### La dissociation électrolytique

Pour interpréter le fait que la moindre force électromotrice produise un courant, Rudolf Clausius (1822-1888) propose en 1857 une hypothèse s'appuyant sur la théorie cinétique de la chaleur. Elle consiste à considérer une décomposition partielle de la substance, 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 : « Alors ces deux molécules, jusqu'à présent étrangères l'une à l'autre, se combineront en une molécule totale, et les deux molécules partielles rendues libres (la négative de la première et la positive de la seconde), ou se combineront également entre elles, ou, si le mouvement de chaleur les en empêche, elles se mêleront aux autres molécules totales, et y produiront des décompositions semblables à celles que nous avons décrites plus haut pour une molécule isolée », cette décomposition étant de plus favorisée par l'application de la force électrique. Mais cette hypothèse ne permet pas d'expliquer le fait que la conductibilité moléculaire augmente lorsque la dilution augmente puisque dans ce cas, la fréquence des chocs entre les molécules salines serait diminuée, ce dont était parfaitement conscient Clausius : « On n'a pas encore pu expliquer d'une manière satisfaisante [...] d'où provient l'influence considérable que le délaïement de l'acide sulfurique exerce sur le degré de conductibilité. » Dans son ouvrage de 1869 [8], Clausius cite les travaux d'Alexander William Williamson (1824-1904) dont il vient de prendre connaissance, sur l'échange entre les parties composantes d'un même corps : « Nous sommes ainsi conduits à admettre que dans un agrégat de molécules de chaque combinaison, il s'effectue un échange perpétuel entre les éléments qu'elle contient. Supposons par exemple qu'un vase renfermant de l'acide chlorhydrique soit rempli d'un grand nombre de molécules de composition  $\text{ClH}$  ; les considérations que nous avons exposées nous conduiraient à admettre que chaque atome

*d'hydrogène ne reste pas en repos dans sa position relative par rapport à l'atome de chlore, avec lequel il était d'abord combiné, mais qu'il change perpétuellement de place avec d'autres atomes d'hydrogène.* » Le fait que la dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque fait donc son chemin.

Les travaux de François-Marie Raoult (1830-1901) et de Jacobius Henricus van't Hoff (1852-1911) [9] contribuèrent à faire avancer la compréhension de la dissociation des électrolytes. Ils constatèrent que leurs lois sur le comportement des solutions idéales et sur la pression osmotique étaient vérifiées dans un grand nombre de cas, sauf pour les solutions aqueuses d'électrolytes. Ils essayèrent de faire appel à la notion de dissociation analogue à une décomposition spontanée. Mais comment pouvait se dissocier le chlorure de potassium : en potassium et en chlore ? Cela paraissait invraisemblable.

### Les ions deviennent des particules chargées

Ce fut Svante Arrhenius (1859-1927) qui, en utilisant les travaux de ses prédécesseurs, proposa en 1887 sa « *théorie de la dissociation électrolytique* ». Il généralisa les travaux de van't Hoff aux solutions d'électrolytes en faisant 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* comme étant le rapport du nombre de « molécules actives » (n) sur la somme des nombres de « molécules actives et inactives » (m) :  $N/(m+n)$ . Il détermina ce coefficient 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'appuya 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.* »

Enfin, pour faire face aux objections qui peuvent être faites à sa théorie de la dissociation, il différencie la dissociation d'un électrolyte en ses ions, particules chargées, de la dissociation d'un non-électrolyte : « *Dans le premier cas, les produits de la dissociation, les ions, sont chargés de fortes quantités d'électricité de signes opposés, d'où il apparaît certaines conditions qui font que les ions ne peuvent être séparés les uns des autres sans fournir une quantité d'énergie importante. Au contraire, pour une dissociation ordinaire où de telles conditions n'existent pas, les produits de la dissociation peuvent, en général, être séparés les uns des autres.* »

En 1874, George Johnston Stoney (1826-1911) suppose que l'électrolyse peut s'interpréter en admettant que l'électricité est granulaire et que ces « grains » sont associés à des atomes matériels. En 1891, prolongeant ses travaux sur la théorie

atomique de l'électricité, il donne le nom d'« *électron* » à l'unité naturelle de charge électrique, celle que porte un ion monovalent dans l'électrolyse, sans qu'il ne soit question de la masse ou de l'inertie qui pourraient lui être associées. Cette quantité très remarquable d'électricité semble se présenter dans l'atome sous deux formes, positive et négative. Pour Stoney : « *Il peut y avoir plusieurs de ces charges pour un seul atome chimique et il semble y en avoir deux au moins dans chaque atome. Ces charges, que, pour la commodité du langage, nous appellerons électrons, ne peuvent pas se séparer de l'atome, mais elles sont dissimulées quand les atomes se combinent chimiquement.* »

## De nouvelles définitions des oxydants et des réducteurs

### L'oxydoréduction comme échange de charges

La définition des oxydants et des réducteurs que donne Wilhelm Ostwald (1853-1892) en 1893 est en termes d'échanges de charges ioniques : « *[...] fondamentalement, les procédés d'oxydation et de réduction des électrolytes consistent en l'acquisition ou la libération de charges ioniques ; les oxydants sont les substances qui acquièrent des charges négatives ou qui libèrent des matières positives, les réducteurs sont ceux pour lesquels le contraire se déroule.* »

Puis au début du XX<sup>e</sup> siècle, la notion « d'électron » unité de charge électrique de Stoney est adoptée par les électrochimistes. C'est ainsi que l'on trouve dans l'édition de 1903 de l'ouvrage de Walther Nernst (1864-1941) (figure 2) cette interprétation de la dissolution électrolytique de HCl [10] : « *Le composé  $H\oplus [= H^+]$  apparaît par substitution d'un électron positif dans la molécule de l'acide chlorhydrique (HCl) à la place du chlore ; de façon similaire, si un électron négatif est substitué à l'hydrogène, on obtient le composé  $Cl\ominus [= Cl^-]$ .* » De même, Max Julius Le Blanc (1865-1943) considère, en 1904 [11], la formation d'un ion comme : « *[...] comparable complètement à la combinaison de deux éléments chimiques ordinaires [et] le passage d'une molécule d'iodure de sodium à l'état ionisé s'effectue*

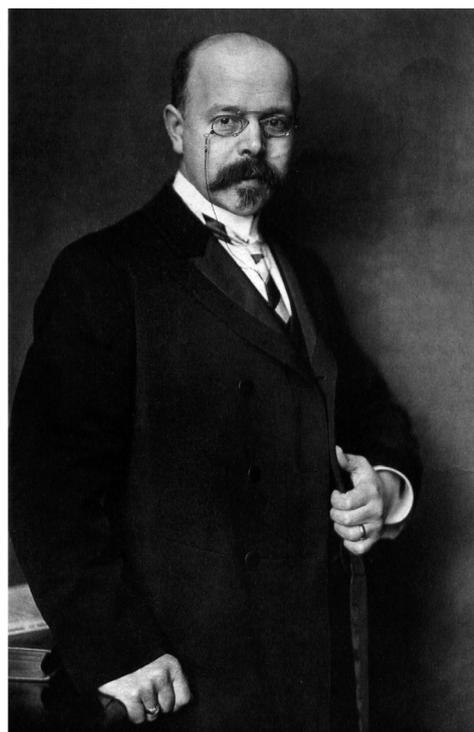
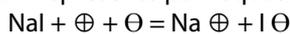


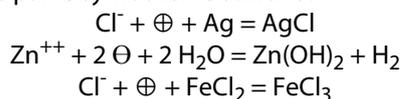
Figure 2 - Walther Nernst (1864-1941) (photographie de Nicola Perscheid, 1906).

simplement par combinaison de l'atome d'iode avec l'électron négatif et de l'atome de sodium avec l'électron positif.» Transformation qu'il représente par l'équation :



On trouve dans cet ouvrage une définition de l'oxydoréduction par transfert de charge (p. 253) : « On peut dire qu'un corps est oxydé quand il augmente sa charge positive ou diminue sa charge négative, et qu'il est réduit quand il augmente sa charge négative, ou diminue sa charge positive. »

Dans ces deux ouvrages figure également l'écriture d'équations de réaction faisant intervenir ce transfert de charge. Dans celui de Nernst ([10], p. 682) différentes réactions sont représentées par le symbolisme suivant :



Elles sont accompagnées du commentaire : « L'introduction d'électrons négatifs dans la réaction indique que la réaction se produit à la cathode, où les ions positifs sont déposés, et de façon similaire l'intervention des électrons positifs indique que la réaction se produit à l'anode. »

Pour Le Blanc ([11], p. 253), dans la pile chlorure ferrique/chlorure stanneux, les ions ferriques trivalents cèdent chacun une quantité d'électricité et passent de ce fait à l'état d'ions ferreux, pendant que les ions stanneux prennent chacun deux quantités d'électricité positive et passent à l'état d'ions stanniques. La transformation ayant lieu à l'électrode ferreux-ferrique est représentée par l'équation  $\text{Fe}^{++} + \text{F} (+) \rightleftharpoons \text{Fe}^{+++}$ , où F désigne l'unité électrochimique de quantité d'électricité, ici positive. Équation accompagnée du commentaire : « À gauche nous avons le degré d'oxydation inférieur (ou le degré supérieur de réduction) et la flèche supérieure correspond à une réaction d'oxydation, l'inférieure à une réaction de réduction. » On trouve là une représentation d'une demi-équation d'oxydoréduction.

En 1912, Ostwald, dans son étude historique sur l'électrochimie [12], après avoir précisé que l'effet chimique d'une cathode consiste en une réduction et celui d'une anode en une oxydation, donnera une définition de l'oxydoréduction plus générale que celle du dictionnaire de Watts : « Les termes de réduction et d'oxydation sont pris ici dans un sens général : une oxydation ne sera pas seulement une combinaison avec l'oxygène, mais aussi avec un halogène, et, d'une façon générale, avec des corps et des groupes de corps pouvant former des anions ; de même, une réduction ne sera pas seulement une soustraction d'oxygène, mais encore la soustraction d'un halogène, ou, d'une façon générale, de n'importe quel anion, ou enfin une combinaison avec l'hydrogène. » Définition qu'il généralisera du point de vue électrochimique en termes de transfert de charge : « Une oxydation est une addition d'électricité négative ou une soustraction d'électricité positive ; une réduction est une addition d'électricité positive ou une soustraction d'électricité négative. »

En 1913, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) symbolise les réactions aux électrodes lors de l'électrolyse d'une solution de HCl par les équations de « demi-réactions » :  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \oplus = \text{H}^+$  et  $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{Cl}^- + \oplus$ , où le symbole  $\oplus$  représente un équivalent d'électricité positive.

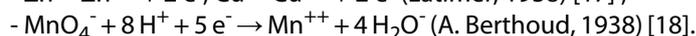
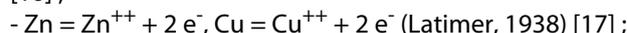
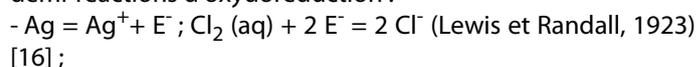
### L'oxydoréduction comme échange d'électrons

En 1895, dans une note concernant les rayons cathodiques présentée devant l'Académie des sciences, Jean Perrin (1870-1942) met en évidence que les rayons cathodiques sont

formés de particules chargées négativement et douées de mouvement. Comme d'autres scientifiques, Joseph John Thomson (1856-1940) et ses élèves du « Cavendish Laboratory » de Cambridge travaillent depuis plusieurs années sur la nature de la conductibilité électrique des gaz. Thomson confirme en 1897 les résultats de Perrin, infère que les rayons cathodiques sont bien la trajectoire de petits « corpuscules », matériels chargés d'électricité négative, et conclut que ces « corpuscules » sont le constituant de tous les atomes chimiques. Mais Thomson ne nomme pas ces corpuscules des électrons ; il se refusera même pendant vingt ans à confondre ces deux termes, principalement parce que les physiciens de cette époque se servaient indifféremment du mot électron pour désigner le corpuscule lui-même (particule subatomique), le « grain d'électricité », l'unité élémentaire électrique utilisée dans les calculs ou même la charge portée par un atome d'hydrogène dans l'électrolyse.

Il faut attendre le Congrès international de physique à Paris, en 1900, pour que l'existence de ces corpuscules soit consacrée. Pierre et Marie Curie montrent que les rayons  $\beta$  sont porteurs d'électricité négative et la mesure de e/m les conduit à considérer que ce sont des électrons doués d'une grande vitesse. Après beaucoup de réflexion, Thomson finit par se rallier à la dénomination d'électron. Par exemple, dans une conférence faite en 1914 [13], il présente ainsi la théorie atomique : « Puisque l'électron peut être fourni par tous les éléments chimiques, nous pouvons en conclure que les électrons entrent dans la constitution de tous les atomes. »

Pendant ce temps, l'électron va faire son apparition dans la définition de l'oxydoréduction. W.B. Jensen signale avoir trouvé une première définition de l'oxydoréduction en termes d'échange d'électrons datant de 1912 [14] : « Dans un sens plus large, on peut maintenant comprendre l'oxydation des métaux comme toute perte d'électrons par laquelle la charge positive augmente. La réduction est alors l'absorption d'électrons et/ou la perte de charge positive. » En 1923, Thomson donnera lui aussi une définition de l'oxydation et de la réduction basée sur l'échange d'électrons [15] : « Nous emploierons le terme oxydation pour désigner le processus par lequel un atome d'un élément électronégatif gagne un électron et devient négativement chargé, puisque l'oxydation ordinaire est un processus de ce genre, et réduction celui par lequel un ion positivement électrisé d'un élément électropositif reçoit un électron et devient neutre. » En conformité avec ces différentes définitions, on trouvera dans divers ouvrages des représentations symboliques de demi-réactions d'oxydoréduction :



À ces demi-réactions d'oxydoréduction, ou réactions aux électrodes, ont été associés des potentiels d'électrodes en prenant, suite à une proposition de Nernst faite en 1900, arbitrairement pour zéro la différence de potentiel d'une électrode à hydrogène à la pression atmosphérique dans une solution normale<sup>(1)</sup> en ions hydrogène. Par exemple, le chimiste australien Norman Thomas Wilsmore (1868-1940), qui effectue un séjour dans le laboratoire de Nernst, publiera, toujours en 1900, une table des potentiels d'électrodes (figure 3).

Il est alors possible de déterminer la différence de potentiel à appliquer pour décomposer par électrolyse une solution normale d'un sel (i.e.  $0,77 + 0,99 = 1,76$  volt pour le bromure de zinc) ou de déterminer la force électromotrice d'une pile

$\epsilon_1$ (Cations)		$\epsilon_2$ (Anions)
Mg + 1.482		J - 0.520
Al + 1.276	H = $\pm 0$	Br - 0.993
Mn + 1.075		O - 1.23*
Zn + 0.770		Cl - 1.353
Cd + 0.420		OH - 1.68*
Fe + 0.344		SO <sub>4</sub> - 1.9
Co + 0.232		HSO <sub>4</sub> - 2.6
Ni + 0.228	0.228	CH <sub>3</sub> COO - 2.5
Pb + 0.151		
Cu - 0.329		
Hg - 0.753		
Ag - 0.771		

Figure 3 - La première table des potentiels d'électrodes déterminés par rapport à l'électrode normale à hydrogène (extraite de *Nernst* [10], p. 274).

(i.e.  $0,77 + 0,329 = 1,099$  V pour la pile Daniell). Dans l'ouvrage de Wendel Mitchell Latimer (1855-1955) de 1938 figurent des tables de potentiels standard d'oxydoréduction  $E^\circ$  des couples en solutions acide et basique, l'état standard de référence étant fixé pour une fugacité d'une atmosphère pour un gaz et une activité égale à 1 mole pour 1 000 g d'eau.

### L'oxydoréduction comme variation du nombre d'oxydation des éléments

Les différents degrés d'oxydation possibles pour un même élément introduits par Lavoisier ([19], p. 83) et adoptés par les chimistes (par exemple Berzelius [20], p. 29 ; Wöhler [21], p. 4) ont conduit à une certaine systématique dans la nomenclature chimique. Mais cette nomenclature ne concernait pas la chimie des composés organiques. En chimie organique va apparaître dans les années 1850 la théorie des types et avec elle la notion d'atomicité [22]. Différentes dénominations suivront pour représenter le nombre de combinaisons qu'un atome peut former avec une espèce monoatomique : puissance de combinaison, quantivalence, capacité de saturation d'un atome. Le terme unificateur de valence a été proposé par Carl Hermann Wichelhaus (1842-1927) en 1868 [23]. Vers la fin du siècle, les chimistes se sont interrogés sur la nécessité de distinguer entre valences positives et négatives [24]. En 1905, Henry Paul Talbot (1864-1927) et Arthur Alphonzo Blanchard (1876-1956) [25] font référence aux différents « états d'oxydation » d'un élément, mais utilisent le mot valence pour décrire leur caractérisation numérique : « *Le soufre peut exister soit à l'état non combiné soit sous trois états d'oxydation correspondant aux composés H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>, dans lesquels il a respectivement une valence négative de II et une valence positive de IV et VI.* »

L'attribution de valences positives ou négatives aux éléments dans leurs différents composés, qui reposait sur des règles empiriques arbitraires, va prendre une tournure plus scientifique avec le développement d'une bonne compréhension de la structure électronique des atomes et molécules [26]. Sur la base de l'hypothèse du noyau central positif de Rutherford (1912) et sur le modèle des orbites électroniques stationnaires de Bohr (1913), les chimistes vont s'attacher à élaborer un modèle de l'atome en accord avec le tableau périodique de Mendeleïev, capable d'interpréter la valence variable des éléments et les liaisons entre les atomes. En 1914, Thomson fixera le nombre maximum d'électrons par orbite à huit [27] et écrira plus tard (1923) [15] : « *Si nous disposons ainsi les éléments*

*dans l'ordre du nombre d'électrons contenus dans l'atome, ordre que nous avons vu être le même que celui des poids atomiques, nous remarquons une périodicité dans le nombre des électrons de la couche externe. Ce nombre croît de un à huit, puis revient à un, remonte encore à huit, revient à un et ainsi de suite. Ainsi donc, toutes les fois que nous examinerons des propriétés dépendant de la couche externe, les éléments présenteront pour celles-ci une périodicité semblable à celle exprimée en chimie par la loi de Mendeleïev.* » Cette idée d'une mise en relation entre la périodicité observée dans la classification des éléments et un arrangement possible des électrons dans l'atome avait déjà été émise dans des notes rédigées en 1902 par Gilbert Newton Lewis (1875-1946) dont il ne rendra public le contenu qu'en 1916 ; elle sera reprise de façon indépendante, toujours en 1916 par Walther Kossel (1888-1956), avec une limitation à deux électrons pour le nombre d'électrons sur la couche la plus proche du noyau. Pour ces auteurs, chaque espèce atomique tend à aménager sa structure électronique par gain ou perte d'électrons du niveau périphérique, pour aboutir en fin de processus à celle du gaz rare le plus proche. Ainsi, un atome possédant un nombre d'électrons incomplet sur sa couche externe, ainsi que l'hydrogène, peut soit céder ses électrons à un autre atome, il présente alors une « valence positive » comme dans Mg<sup>++</sup>, soit recevoir de la part d'autres atomes le nombre d'électrons nécessaire pour compléter à 8 le nombre d'électrons de la couche périphérique et présenter une « valence négative », comme dans Cl<sup>-</sup>.

C'est ainsi que dans la définition de l'oxydoréduction donnée en 1915 par H.S. Fry, celle qui est généralement considérée comme étant la première à faire intervenir les électrons (dixit Jensen [14]), la notion de valence remplace celle de charge : « *En outre, le développement d'une valence positive par un atome (schématiquement par la perte d'un électron) correspond à l'oxydation. Lorsqu'un atome développe une valence négative (schématiquement par l'acquisition d'un électron), il est réduit. Le vaste champ des réactions d'oxydation et de réduction offre ainsi une justification expérimentale de l'utilisation de la conception électronique des valences positives et négatives.* » Une définition du même type figure en 1918 dans l'ouvrage de Joel Henry Hildebrand (1881-1983) qui utilise l'expression « nombre de valence » à la place « d'état d'oxydation » [28]. Pour représenter ces nombres de valence, il utilise des chiffres arabes.

En chimie inorganique, la nomenclature adoptée jusque-là était loin d'être satisfaisante. En effet, différents métaux ont différents degrés d'oxydation conduisant à des terminaisons identiques : par exemple ferrique et ferreux sont, en notation actuelle, + 3 et + 2 respectivement, mais cuivrique et cuivreux sont + 2 et + 1, et stannique et stanneux sont + 4 et + 2. En 1919, Alfred Stock (1876-1946) propose un nouveau système pour la nomenclature des composés inorganiques en incluant le numéro d'oxydation du métal (dit « nombre de Stock », représenté d'abord en chiffre arabe puis en chiffre romain) dans le nom : par exemple oxyde de fer(II) ou fer(III), chlorure de cuivre ou de cuivre(II).

En 1938, Latimer a officiellement introduit les termes « nombre d'oxydation » ou « état d'oxydation », en parallèle avec le terme « potentiel d'oxydation » et l'échange d'électrons dans les couples redox qui participent aux réactions d'oxydoréduction [17] : « *Chaque réaction d'oxydoréduction peut être décomposée en deux « demi-réactions » ou « couple » qui indique le mécanisme par lequel les électrons sont transférés de l'agent réducteur à l'agent oxydant.* »

Linus Pauling (1901-1992) définit encore en 1947 [29] l'oxydoréduction comme : « *Un processus au cours duquel les électrons sont transférés de l'atome d'un élément à celui d'un autre, entraînant une augmentation ou une diminution de leurs valences positives respectives.* » Mais il indique plus loin qu'en raison de leur nature spéciale, ces valences sont dénommées « *nombre d'oxydation* ».

## Vers les définitions actuelles

L'étude des solutions d'électrolytes a fait évoluer la modélisation des oxydants et des réducteurs. L'interprétation de leur décomposition sous l'influence du courant électrique va évoluer des ions de Faraday, dont la composition sera précisée par Daniell, à la théorie de la dissociation électrolytique d'Arrhenius. Aux ions monovalents sera associée une unité de charge électrique, positive ou négative, dénommée « électron ». L'oxydoréduction sera alors définie en termes de transfert de telles unités de charges, ou équivalents d'électricité, charges qui vont apparaître dans des équations de réaction. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, cette unité de charge sera remplacée par une particule subatomique et l'oxydoréduction définie en termes d'échange d'électrons. Mais une telle définition a du mal à s'appliquer à toutes les réactions ne se produisant pas en solution aqueuse. La compréhension de la structure électronique des atomes va permettre la mise en relation de l'arrangement des électrons dans l'atome avec la classification périodique de Mendeleïev et le nombre de valence ou nombre d'oxydation possible pour un élément. L'oxydoréduction pourra alors être définie à partir de la variation de ce nombre d'oxydation.

De nos jours, les définitions de l'oxydation et de la réduction données par l'IUPAC [30] sont les suivantes :

**Oxydation** : 1) La suppression complète et nette d'un ou plusieurs électrons d'une entité moléculaire (aussi appelée dé-électronation) ; 2) une augmentation du nombre d'oxydation de n'importe quel atome dans n'importe quel substrat ; 3) un gain d'oxygène et/ou une perte d'hydrogène d'un substrat organique ;

**Réduction** : l'inverse des processus décrits pour l'oxydation.

## Note et références

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par exemple : Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

<sup>(1)</sup> Une solution normale est une solution contenant une mole d'éléments actifs (ici les ions hydrogène) par litre.

[1] Dumon A., L'origine des concepts d'oxydation et de réduction, *L'Act. Chim.*, **2019**, 441, p. 64-70.

[2] Berthollet C.L., *Essai de statique chimique*, **1803**, Firmin Didot, Paris (Gallica).

[3] Davy H., *Elements of Chemical Philosophy*, vol. 1, part. 1, **1812**, J. Johnson and Co, Londres (Gallica).

[4] Berzelius J.J., *Traité de Chimie*, vol. 4, **1831**, Firmin Didot Frères (Gallica).

[5] Faraday M., *Electrical decomposition*, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1834**, 124, p. 77-122 ; Faraday M., *Experimental Researches in Electricity*, vol. 1, B. Quaritch, R. Taylor, Londres, **1839**, p. 195-198 (Gallica).

[6] Ross S., Faraday consults the scholars: the origins of the terms of electrochemistry, *The Royal Society Journal of the History of Science*, **1961**, 16(2), p. 187-220.

[7] Thompson S.P., *Michael Faraday his life and work*, **1901**, Cassel and Co, Londres (archive.org).

[8] Clausius R., *Théorie mécanique de la chaleur*, **1869**, E. Lacroix (éd.), Paris, p. 170 (Gallica).

[9] Van't Hoff J.H., *Études de dynamique chimique*, **1884**, Muller, Amsterdam (Gallica). Voir également « *Osmotic pressure and chemical equilibrium* », Nobel Lecture, 13 déc. **1901**, p. 8.

[10] Nerst W., *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamic*, **1903**, Ferdinand Enke, Stuttgart ; Trad. anglaise, *Theoretical chemistry from the standpoint of Avogadro's rule & thermodynamics*, **1911**, Londres, McMillan and Co (IRIS, Université Lille 1), p. 391.

[11] Le Blanc M.J., *Traité d'électrochimie*, **1904**, traduit avec l'autorisation de l'auteur sur la 3<sup>e</sup> édition allemande par Charles Marie, C. Naud, Paris, p. 61 (Google Book).

[12] Ostwald W., *Évolution de l'électrochimie*, **1912**, Félix Alcan, Paris, p. 215 (Gallica).

[13] Thomson J.J., *La théorie atomique*, **1914**, Romanes Lecture, Oxford ; Trad. française in Bensaude-Vincent B., Kounelis C., *Les atomes : une anthologie historique*, Presses Pocket, **1991**.

[14] Jensen W.B., The origin of the oxidation-state concept, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, p. 1418-1419.

[15] Thomson J.J., *The electron in chemistry* (Gallica) ou *L'électron en chimie*, Conférences faites à l'Institut Franklin de Philadelphie, **1923** (sciencedirect.com) ; Trad. française par R. Fric, Blanchard, Paris, **1926**, p. 87.

[16] Lewis G.N., Randall M., *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*, McGraw-Hill, New York et Londres, **1923**.

[17] Latimer W.M., *The oxidation states of the elements and their potential in aqueous solutions*, Prentice-Hall, New York, **1938**.

[18] Berthoud A., *Précis de chimie physique*, Gauthier-Villars, Paris, **1938**.

[19] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, **1789**, Cuchet Libraire, Paris ; reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, **1965**, Librairie Blanchard, Paris (Gallica et œuvres complètes de Lavoisier sur [www.lavoisier.cnrs.fr](http://www.lavoisier.cnrs.fr)).

[20] Berzelius J.J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1<sup>ère</sup> éd. française, **1819**, Méquignon-Marvis, Paris ; 2<sup>e</sup> éd., **1835**, Firmin Didot, Paris (Gallica).

[21] Wöhler F., *Grundriss der Chemie, Unorganische Chemie*, **1835**, Duncker und Humblot, Berlin, **1835**, p. 4 (Google Book).

[22] Gerhardt C., *Traité de chimie organique*, **1853-1856**, Firmin-Didot, Paris, Tome 4, p. 582 (Gallica).

[23] Jensen W.B., Electronegativity from Avogadro to Pauling. II. Late 19<sup>th</sup>- and Early 20<sup>th</sup>-Century Developments, *J. Chem. Educ.*, **2003**, 80, p. 279-287.

[24] Colin A., Russell C.A., *The History of Valency*, Leicester University Press, **1971**.

[25] Talbot H.P., Blanchard A.A., *Electrolytic dissociation theory with some of its applications*, **1905**, Macmillan, New York (archive.org).

[26] Dumon A., Luft R., *Naissance de la chimie structurale*, EDP Sciences, **2008**.

[27] Thomson J.J., The forces between atoms and chemical activity, *Philosophical Magazine*, **1914**, 6<sup>e</sup> série, 27, p. 757-789 (archive.org).

[28] Hildebrand J.H., *Principles of Chemistry*, **1918**, Macmillan, New York, p. 94 (archive.org).

[29] Pauling L., *General Chemistry*, Chap. 10, W.H. Freeman and Co, San Francisco, **1947**.

[30] IUPAC Gold book (<https://goldbook.iupac.org>).

**Alain DUMON**,  
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*alain.dumon@neuf.fr