

L'origine des concepts d'oxydation et de réduction

Résumé Les concepts d'oxydation et de réduction tels qu'on les conçoit aujourd'hui ne sont apparus qu'au début du XX^e siècle, après l'adoption par la communauté des chimistes de la dissociation électrolytique d'Arrhenius et la découverte de l'électron par J.J. Thomson. Cependant, avec des dénominations différentes, des réactions « d'oxydation » et « de réduction » ont été mises en œuvre depuis l'Antiquité, par exemple le grillage des sulfures métalliques ou la réduction des oxydes pour la préparation des métaux. Cet article montre comment les expérimentations, les observations et les interprétations réalisées aussi bien par les alchimistes que les chimistes ont fait évoluer les définitions de ces concepts.

Mots-clés Histoire, calcination, oxydation, réduction, classification des métaux.

Abstract The origin of the oxidation and reduction concepts

The concepts of oxidation and reduction as they are conceived today did not appear until the beginning of the 20th century, after the adoption by the chemists' community of the electrolytic dissociation of Arrhenius and the electron discovery by J.J. Thomson. However, with different denominations, "oxidation" and "reduction" reactions have been implemented since Antiquity, for example the calcination of sulphides or the reduction of oxides for the preparation of metals. This article shows how the experiments, observations and interpretations carried out by both the alchemists and the chemists have changed the definitions of these concepts.

Keywords History, calcination, oxidation, reduction, classification of metals.

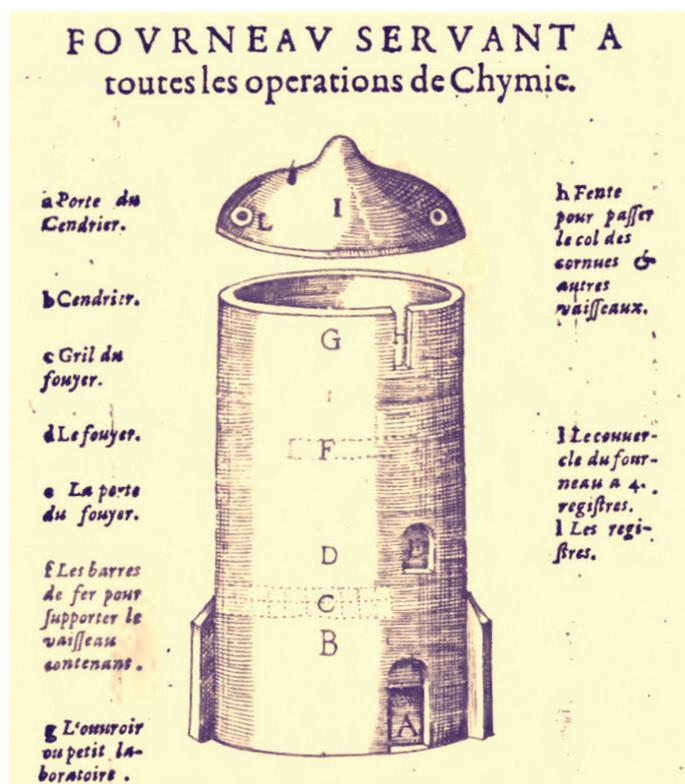


Figure 1 - Dessin du fourneau servant, entre autres, à la calcination par Béguin [1].

La purification des métaux par la calcination

La « calcination » est la première des sept opérations principales de la transformation alchimique. La définition qu'en donne Jean Béguin (1550-1620) en 1615, dans ce qui est généralement considéré comme le premier livre de chimie, est la suivante : « Calcination : vient du nom de chaux⁽¹⁾ d'autant que la chose calcinée est privée de son humidité superflue ou élémentaire et réduite en poudre très subtile telle la chaux » ([1], p. 39 de l'édition de 1656) (figure 1). D'après l'Encyclopédie de

Diderot et d'Alembert (1751) [2], cette définition correspond à une opération chimique consistant à « l'application d'un feu ouvert à des matières solides & fixes, disposées de manière qu'elles présentent au feu & à l'air le plus de surface qu'il est possible. » C'est donc une oxydation par voie sèche. Mais il existe également une calcination par voie humide (on dirait aujourd'hui en solution) : « [...] la division de toute substance métallique opérée par un menstree⁽²⁾, lorsque cette division est suivie d'un précipité, soit spontanée, soit produit par l'action d'un précipitant ; & tous les précipités sont appelés indistinctement chaux. » Dans son *Cours de chimie*, Nicolas Lefèvre (1610-1669) [3] cite les « eaux fortes⁽³⁾, simples ou composées » comme « menstrees » susceptibles de réaliser cette division. On a affaire ici à une « oxydation » par des solutions d'acides. La « dissolution » des cendres de la calcination ou des métaux est la deuxième opération principale de la transformation alchimique. Chimiquement, c'est une opération qui met également en jeu des réactions d'oxydoréduction faisant intervenir des solutions d'acides : « Dissoudre, est réduire les corps durs et compacts en forme liquide par le moyen de dissolvants, comme on voit en la dissolution de l'or par l'eau régale, celle de l'argent, mercure & autres par les eaux fortes » ([4], p. 18).

Alors que l'on trouve le terme de calcination dans tous les ouvrages et dictionnaires de cette époque (XVII^e-début XVIII^e siècle), celui de réduction est moins fréquent. Le sens général qui lui est donné par Lefèvre (1751) est le suivant : « Rétrogradation d'une chose parvenue à un certain degré de perfection, à un degré qui l'est moins, comme si avec du pain on faisait du grain de froment. » En ce qui concerne les métaux, c'est la calcination qui leur a fait atteindre ce degré de perfection car : « [...] par ce moyen on les purifie de leur terrestrité. Car l'expérience nous a fait connaître qu'en calcinant plusieurs fois les Métaux, et en les remettant par après en Corps, ils se purifient et se raffinent [...] » C'est ainsi que pour Christophe Glaser (1629-1672) [4], « Réduire, c'est redonner aux chaux des métaux la forme métallique, laquelle ils avaient auparavant, et ce par la

violence du feu et l'aide de quelques sels réductifs, comme nitre, tartre, borax, et autres.» Une définition plus générale de la réduction est donnée dans l'*Encyclopédie* de d'Alembert et Diderot : « RÉDUCTION, opération de chimie par le moyen de laquelle les corps métalliques, les demi-métalliques, & les autres mines réduites en cendres, en chaux, en crocus⁽⁴⁾, & même en verre, reprennent leur première composition, leur première forme, & leur première propriété. » Par exemple, pour réduire la chaux d'argent en argent, Nicolas Lémery (1645-1715) propose dans son *Cours de chymie* [5] d'utiliser comme matière réductrice le mélange suivant : « Prenez huit onces de nitre [notre KNO_3], deux onces de crystal) réduit en poudre, [...] autant de tartre [K_2CO_3], & demi-once de charbon, faire de tout cela une poudre [...] » Un autre terme est utilisé, plus particulièrement dans le cas du mercure, celui de revivification : « Revivifier : Rendre à un mixte⁽⁵⁾ déguisé son premier état qu'il avait reçu de la nature. On revivifie le mercure du cinabre et des autres préparations qu'on lui donne, en le faisant redevenir un mercure coulant. On revivifie les métaux, après les avoir réduits en chaux par la calcination, ou par les eaux fortes » (Méta Odos).

La calcination expliquée par le phlogistique

On doit à Georg Ernst Stahl (1660-1734) la première modélisation permettant d'interpréter les phénomènes chimiques mis en jeu dans les opérations de calcination, dissolution, réduction et revivification. C'est en réalisant une analyse critique des travaux de Johann Joachim Becher (1635-1682) et en se référant aux gestes techniques des artisans fondeurs qu'il propose d'associer pour la première fois la calcination des métaux et la combustion du bois et du charbon [6]. Poursuivant la tradition alchimiste, Becher considère encore tous les minéraux comme le résultat de la liaison des principes sel, soufre et mercure philosophiques. Pour Stahl, ce « principe sulfureux », qui est le sujet de son *Traité du soufre*, est « le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables » [7]. Conformément au paradigme aristotélien, qui n'a pas totalement disparu, il va attribuer un support matériel à ce principe : « D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvait donner à cette matière de nom plus convenable que celui de matière ou du principe inflammable. »

Il lui donnera le nom de phlogistique, du grec « phlogiston » (inflammable), terme utilisé pour la première fois par Aristote pour désigner une combustion accompagnée d'une flamme et repris par Becher. Ce phlogistique, Stahl le reconnaît dans le soufre mais aussi dans le charbon et d'autres corps combustibles. L'idée sur laquelle s'appuie la théorie du phlogistique est qu'un composé qui brûle perd quelque chose de léger et volatil matérialisé par la flamme. Par exemple, lorsque le métal « brûle », il perd du phlogistique et donne une terre ou chaux métallique. Par action du charbon, corps saturé en phlogistique, sur cette chaux, il est possible de restituer le phlogistique et de revenir à l'éclat métallique initial (figure 2).

Les définitions de la calcination et de la réduction vont alors prendre en considération ce principe :

- Pour la calcination, dans le *Dictionnaire de chymie* de Pierre-Joseph Macquer (1718-1784) [8] : « Calciner un corps, c'est, à proprement parler, l'exposer à l'action du feu, pour lui causer quelque altération ou changements [...] Il suit de-là qu'on calcine les corps, ou pour leur enlever quelque principe volatil, ou pour détruire leur principe inflammable » ;

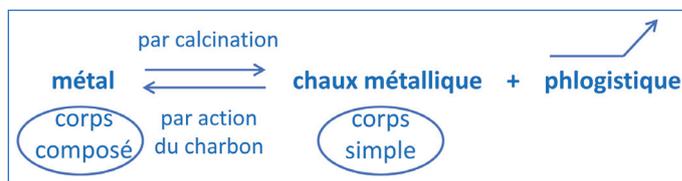


Figure 2.

- Pour la réduction, dans l'*Encyclopédie* de Diderot et d'Alembert (1751) : « Cette opération [la réduction] se fait de deux manières générales, c'est-à-dire en redonnant à un corps le principe sulphureux ou inflammable qu'on lui a enlevé, ou en lui ôtant les parties salines, & les autres particules étrangères qui lui sont adhérentes. »

Comme l'écrivait Wilhelm Ostwald en 1909 [9] : « [l'apport de cette théorie] c'est de reconnaître qu'il s'agit ici de phénomènes généraux et réciproques, combustion et régénération. »

L'oxygène remplace le phlogistique

Mais cette théorie va être confrontée à une contradiction. Jean Rey (1583-1645) en 1630, puis Robert Boyle (1627-1691) en 1651, et d'autres chimistes constatent que la calcination d'un métal en chaux s'accompagne d'une augmentation de poids. Par contre, suivant la théorie, elle aurait dû être plus légère par perte de phlogistique. Stahl propose, pour intégrer les résultats expérimentaux à sa théorie, que le phlogistique a une pesanteur différente de celle de la matière où il entre, et que bien que pesant, il allège le métal, un peu comme le bouchon du pêcheur allège le plomb de la ligne. Il ne nie pas les résultats expérimentaux, mais les encadre dans sa théorie. C'est une thèse identique que soutient Louis-Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), dans ses *Digressions académiques* publiées à Dijon en 1762 [10] : « Le phlogistique est essentiellement volatil, c'est-à-dire, spécifiquement moins pesant que le milieu le plus rare », et qu'il défendra en 1772 en réponse à une critique qui lui est faite concernant l'augmentation de poids des métaux lors de la calcination en écrivant : « C'est l'absence du phlogistique qui est la cause de l'augmentation de poids. » Cependant, les faits qui devaient conduire à la remise en compte du phlogistique vont s'accumuler. En 1774 et 1775, Pierre Bayen (1725-1798) fait paraître ses *Essais d'expériences chimiques faites sur différents précipités du mercure dans le but de découvrir leur nature*. Il y montre que les chaux de mercure peuvent être réduites sans addition de charbon, que le gaz qui se dégage pendant leur réduction est plus dense que l'air et que la calcination des métaux enlevait de l'air à l'atmosphère. Autant de résultats qui l'amènent à contester la théorie du phlogistique.

Toujours en 1774, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) (figure 3) publie un *Mémoire sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération*, dans lequel il montre que l'augmentation de poids est due à la combinaison d'une partie de l'air avec le métal pour former une chaux, et donc que l'air n'est pas un élément mais doit être un mélange. C'est un mélange constitué d'air vital ou déphlogistiqué, qui s'unit au métal, et d'un résidu ou « mofette » qui n'entretient ni la combustion, ni la respiration des animaux (qui sera dénommé plus tard azote). Lavoisier nomme cet air vital « principe oxygène » ou oxygène, car c'est lui qui conduit à la formation d'acides lors de la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc. (Lavoisier, 1777). L'interprétation

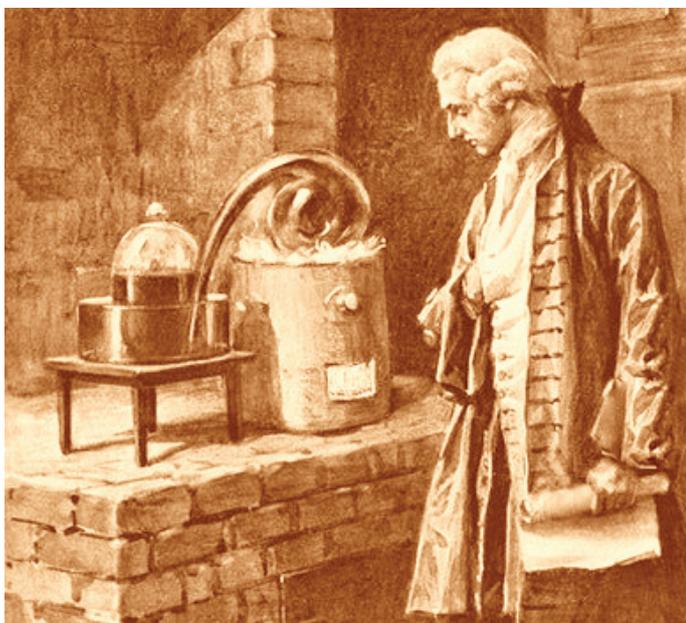


Figure 3 - Lavoisier dans son laboratoire.

de la calcination prend alors en compte la participation de l'oxygène : « Les substances métalliques pendant leur calcination augmentent de poids à proportion de l'oxygène qu'elles absorbent ; en même temps elles perdent leur éclat métallique et se réduisent en une poudre terreuse » ([11], p. 82). Si le terme d'oxydation est utilisé pour parler de la combinaison des métaux avec l'oxygène ([11], chapitre « Oxydation des métaux » p. 513), Lavoisier préfère parler de « l'oxygénation » des corps en général : « [...] Ainsi, pour oxygéner la plupart des corps et en général presque toutes les substances simples, il ne s'agit que de les exposer à l'action de l'air à l'atmosphère, et de les élever à une température convenable » ([11], p. 203). L'opération inverse de l'oxydation des métaux est la réduction métallique définie de la façon suivante ([11], p. 206) : « Toutes les réductions ou revivification métalliques ne sont même que des oxygénations du charbon par un oxyde métallique quelconque. » Apparaît ici l'idée que toute réaction d'oxydation est accompagnée d'une réaction de réduction. Guyton de Morveau, qui s'est rallié aux idées de Lavoisier en abandonnant le phlogistique, donnera dans son *Encyclopédie méthodique* de 1808 [12] une définition des réactions d'oxydation et de réduction par voie sèche faisant intervenir un gain ou une perte d'oxygène :

- Oxydation : « C'est le nom qu'on a donné à une opération de l'art ou à un phénomène de la nature, par lesquels un corps combustible quelconque brûle rapidement ou lentement, se combine à l'oxygène de manière à former un oxyde, soit qu'il doive rester à cet état d'oxyde, soit qu'il puisse, en allant au-delà par l'addition d'une nouvelle proportion d'oxygène, arriver à l'état d'acide. Dans le premier cas, c'est en quelque sorte un effet absolu, quoique l'oxydation puisse souvent elle-même être poussée plus loin, & présenter plusieurs degrés ou graduations ; dans le second cas, c'est une oxydation provisoire, une oxydation transitoire en la comparant à l'état définitif qui va jusqu'à l'acidification. »
- Réduction : « Opération chimique par laquelle on fait passer les oxydes métalliques à l'état de métaux, en leur enlevant l'oxygène qui les oxydait. On la nomme aussi revivification, parce qu'on les fait en quelque sorte revivre en leur rendant leur forme, leur éclat, leur ductilité & toutes leurs propriétés métalliques. »

Notons que dans la définition de l'oxydation apparaît la notion de degrés d'oxydation des « corps », degrés d'oxydation qui

ont conduit à une systématique dans la nouvelle nomenclature chimique ([11], p. 83) : oxyde pour le premier degré d'oxydation (oxyde de fer, oxyde d'azote) ; oxyde se terminant en eux pour le deuxième degré (oxyde ferreux, acide nitreux...) ; oxyde se terminant en ique pour le troisième degré (oxyde ferrique, acide nitrique...) ; ajout de l'épithète oxygéné pour un quatrième degré. Des définitions des réactions d'oxydation et de réduction (ou de désoxygénation) de ce type, c'est-à-dire se limitant à l'échange d'oxygène, se retrouveront dans les ouvrages, dictionnaires⁽⁶⁾ ou encyclopédies⁽⁷⁾ de chimie en français jusqu'à la fin du XIX^e siècle. La relation phlogisticienne est transformée en :

corps combustibles (simples) + oxygène
 <=====> oxydes ou acides (composés)

Le déplacement des métaux de leurs solutions

Les alchimistes avaient constaté que les métaux ont des comportements différents lorsqu'ils sont soumis à des transformations. Par exemple, Lefèvre ([3], p. 70) écrit : « On partage les métaux & les minéraux en deux sexes, & l'on se sert de divers menstrues pour leur dissolution ; ainsi il n'y a que les eaux régales qui puissent dissoudre l'or, le plomb & l'antimoine, qu'on prétend être les mâles, & les eaux fortes simples, sont capables de dissoudre tous les autres qu'on croit être les femelles. »

Pour les chimistes comme Étienne-François Geoffroy l'Aîné (1672-1731) en 1718 et comme Lavoisier en 1783, les métaux peuvent être classés en fonction de leur affinité pour le soufre ou le principe oxygène :

- en fonction de leur affinité décroissante avec le soufre (Geoffroy) : fer, cuivre, plomb, argent, antimoine, mercure, or ;
- en fonction de leur affinité décroissante pour l'oxygène (Lavoisier) : zinc, fer, manganèse, cobalt, nickel, plomb, étain, cuivre, bismuth, antimoine, mercure, argent, or.

Un autre phénomène avait attiré l'attention des chimistes : la précipitation des métaux les uns par les autres. Différentes interprétations en seront données en fonction des cadres théoriques en vigueur. Isaac Newton (1643-1727) en donne une interprétation conforme à sa théorie des attractions réciproques ([13], p. 460) : « De même lorsqu'une dissolution de fer dans de l'eau-forte, dissout la calamine, & laisse aller le fer ; ou qu'une dissolution de cuivre dissout le fer qu'on jette dedans et laisse aller le cuivre ; ou qu'une dissolution d'argent dissout le cuivre, & laisse aller l'argent ; ou qu'une dissolution de mercure dans de l'eau forte, étant versée sur le fer, le cuivre, l'étain ou le plomb et laisse aller le mercure : tout cela ne prouve-t-il pas que les particules acides de l'eau forte sont attirées plus fortement par la calamine que par le fer, plus fortement par le fer que par le cuivre [...] »

Pour Torbern Olof Bergman (1735-1784), la « dissolution » des métaux est identique à une calcination accompagnée d'une perte de phlogistique. La différence de comportement des métaux vis-à-vis des solutions salines est due au fait que tous les métaux ne contiennent pas la même quantité de phlogistique. Lavoisier considère en 1783 que chaque fois qu'un métal est précipité par un autre et réapparaît sous la forme métallique, c'est parce que le métal précipitant enlève l'oxygène au métal précipité. En conséquence, « ce n'est point en raison de leur plus ou moins grande affinité pour les acides que les métaux se précipitent les uns par les autres, mais principalement en raison de leur affinité pour le principe oxygène. »

Ce point de vue est adopté par les chimistes français de cette époque. C'est ainsi que dans ses *Éléments de chimie*,

Jean Antoine Chaptal (1756-1832) décrit la corrosion des métaux en faisant intervenir l'oxydation du métal par l'oxygène de l'eau : « *Le concours de l'air et de l'humidité favorise singulièrement l'altération des métaux. L'eau se décompose dans cette circonstance, et son hydrogène se dissipe, tandis que l'oxygène se combine avec le métal. Voilà sans doute la théorie des oxydations qui s'opèrent sous l'eau* » ([14], tome 2, p. 195), et que dans son *Cours de chimie générale* de 1828, André Laugier (1770-1832) donne une interprétation de la précipitation de l'argent par le cuivre (figure 4) en se référant à leur différence d'affinité pour l'oxygène [15] : « *L'argent est précipité par plusieurs substances métalliques. Si dans une dissolution d'argent, on plonge une lame de cuivre, celui-ci prend la place de l'argent, qui se dépose au fond du vase. Le cuivre ayant pour l'oxygène une affinité supérieure à celle de l'argent, le lui enlève et se dissout dans l'acide, tandis que celui-ci, privé d'oxygène, se précipite à l'état métallique.* »



Figure 4 - Arbre de Diane : le cuivre déplace l'argent.

Classification des métaux à partir des forces électromotrices

En 1791, un anatomiste italien de l'Université de Bologne, Luigi Galvani (1737-1798), expose ses travaux sur les phénomènes électriques dans les organismes vivants : lorsque l'on touche les nerfs et les muscles d'une grenouille morte avec un compas dont les deux extrémités sont faites de deux métaux différents, on observe la contraction des muscles de l'animal. L'explication de Galvani est que c'est l'électricité présente en permanence dans le corps de la grenouille qui, en se déchargeant, provoque cette contraction. À Pavie, bien qu'ayant accepté dans un premier temps l'idée de l'existence de l'électricité galvanique comme fluide électrique, le physicien Alessandro Volta (1745-1827) va s'attacher à réfuter cette « théorie de l'électricité animale ». En 1792, dans son second mémoire sur l'électricité animale, il stipule que c'est « *la diversité des métaux qui agit* » et émet l'hypothèse que l'électricité est générée par les deux métaux mis en contact avec un conducteur humide : « *Lorsque deux métaux différents sont en contact l'un avec l'autre, par suite de ce contact, par l'effet de cette hétérogénéité de la nature, il y a développement d'électricité.* » Volta avait mis au point en 1778 un instrument très sensible pour détecter les faibles tensions électriques : un

électromètre condensateur [16]. En 1797, il décrit de longues et délicates expériences avec cet électromètre qui, affirme-t-il, mettent en évidence les tensions provoquées par le simple contact entre deux métaux différents : « *En vérité obtenir une production d'électricité par le seul contact entre des métaux est une chose tout-à-fait surprenante et tous les savants auxquels j'ai montré ces expériences ont été frappés d'un grand étonnement.* »

La mesure de ces tensions ou, selon ses propres termes, « *forces électromotrices* », le conduit en 1799 à proposer une classification des métaux : « *Plusieurs autres métaux différent moins dans le pouvoir d'inciter le fluide électrique, produisent une tension d'autant moindre, qu'ils diffèrent moins sous ce rapport, et qu'ils sont moins éloignés dans la série ou l'échelle suivante : argent, cuivre, fer, étain, plomb, zinc. Echelle dans laquelle le premier chasse le fluide électrique dans le second, le second dans le troisième, etc.* »

La force électromotrice est donc maximum entre les métaux les plus éloignés « *aussi longtemps que ces deux métaux se touchent.* » Cependant, lors de la description de son « *appareil électromoteur* » obtenu par l'association de plusieurs couples de métaux zinc argent, auquel on a donné ensuite le nom de pile, il est clairement précisé la nécessité d'intercaler entre les deux métaux « *une couche humide* » sans que le rôle joué par ce « *conducteur humide* » soit correctement indiqué.

À cette même époque, une interprétation de l'origine de l'électricité galvanique autre que la théorie du contact est proposée par des chimistes. En 1792, le chimiste florentin Giovanni Fabbroni (1752-1822) présente à l'Académie de Florence un mémoire où apparaît une interprétation chimique du galvanisme. Fabbroni avait constaté que « *les métaux, même les plus oxydables, pris à l'état de pureté parfaite, ne se combinent que très difficilement avec l'oxygène de l'air ou de l'eau. Mais au contraire, lorsque deux métaux inégalement oxydables sont alliés entre eux, ou seulement placés en contact l'un avec l'autre, le métal le plus oxydable se combine rapidement avec l'oxygène de l'air ou de l'eau.* » Pour lui, la véritable source de l'électricité observée par Galvani est alors l'action chimique exercée par l'oxygène de l'air sur les métaux : « *Il me parut donc, écrit-il, qu'une action chimique avait lieu d'une manière évidente et qu'il ne fallait pas chercher ailleurs la nature du galvanisme. C'était manifestement une combustion, une oxydation du métal : le principe stimulant pouvait donc être, ou le calorique qui se dégage ou l'oxygène qui passe à des combinaisons nouvelles ou enfin le nouveau sel métallique.* »

En 1798, un physicien et chimiste allemand de l'Université d'Iéna, Johann Wilhelm Ritter (1776-1810), publie le résultat de ses recherches sur le galvanisme. En utilisant deux cuisses de grenouille et leurs nerfs comme « *électroscope* » (figure 5), il a mesuré le « *voltage* » d'une série de métaux, identique à Volta (or, argent, bismuth, cuivre fer, plomb et zinc).

Il trouve de plus une différence identique pour leur affinité pour l'oxygène et montre que dans cette série, les métaux se suivent dans l'ordre où ils se précipitent les uns les autres de leurs solutions. Zn, Cu, Ag, tel est l'ordre de la série de tension et le zinc précipite le cuivre de ses solutions, le zinc et le cuivre précipitent l'argent des siennes. Pour Ritter, ces différences de « *voltage* » s'expliquent par des réactions chimiques entre les métaux et les nerfs, muscles ou électrolyte [17] : « *Aussi longtemps qu'aucun phénomène chimique n'a lieu, la chaîne est sans action ; mais l'action se produit dès qu'il y a réaction entre les conducteurs des deux classes* » (les métaux et les conducteurs humides). Il y avait là déjà une indication du

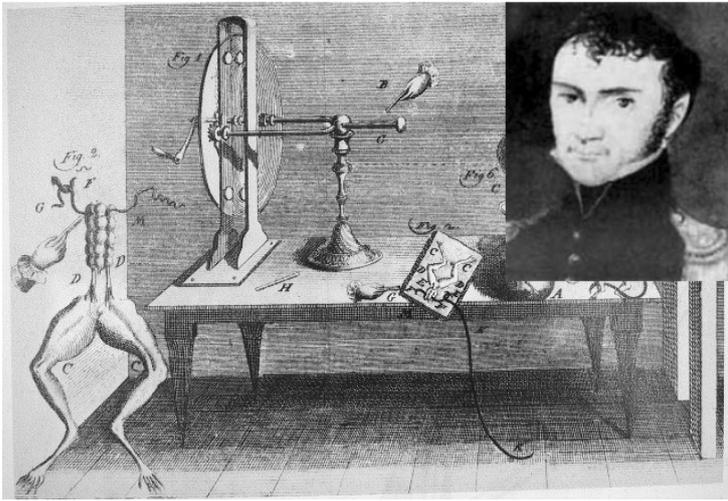


Figure 5 - Ritter et l'« électroscope » à cuisses de grenouille.

rapport existant entre les propriétés chimiques et galvaniques, et cette découverte fait dire à W. Ostwald que Ritter est le fondateur de la science électrochimique [18].

Le déplacement des métaux de leurs solutions interprété par la pile de Volta et l'électrolyse

Dès la découverte de la pile de Volta (1800-1801), des expériences sur la décomposition de l'eau par l'action du courant ont été réalisées. William Nicholson (1753-1815) et Anthony Carlisle (1768-1840) ont mis en évidence le dégagement d'un gaz au pôle supérieur de la pile (le zinc, soit au pôle +). Ritter confirma leurs résultats en observant la formation d'hydrogène et d'oxygène (il conçut même un appareil pour les recueillir, appelé plus tard voltamètre). Ces résultats de l'électrolyse de l'eau vont être exploités pour interpréter la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs solutions.

On prendra comme exemple ce qu'écrivit Louis Jacques Thenard (1777-1857) dans l'édition de 1829 de son *Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique* [19] : « [...] il se forme, par le contact des deux métaux, un élément de pile dans lequel le métal précipitant est toujours positif et le métal précipité toujours négatif. L'eau est décomposée par cet élément ; son hydrogène se rassemble au pôle négatif, c'est-à-dire à l'extrémité du métal précipité, et son oxygène au pôle positif, c'est-à-dire à l'extrémité du métal précipitant. Cet hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde du sel qui est attiré au pôle négatif et il le réduit ; tandis que l'acide attiré au pôle positif se combine avec l'oxygène de l'eau et une partie du métal précipitant. »

Cette interprétation est accompagnée d'un tableau présentant une série de sels réductibles ou non par certains métaux (figure 6).

Évolution des idées sur l'oxydoréduction

L'oxydoréduction définie par rapport à la différence d'électronégativité des éléments

Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Wilhelm Hisinger (1766-1852) publient en 1803 leurs résultats d'expériences concernant l'action de la pile électrochimique sur des solutions salines. Les sels dissous sont décomposés sous l'action du courant électrique en base (allant au pôle -) et en acide (allant au pôle +). De là va découler la théorie du dualisme de Berzelius : tout corps est composé d'un acide (oxyde

SELS dont les dissolutions sont irréductibles par les métaux.	SELS dont les dissolutions sont réductibles par certains métaux.	
Sels des deux premières sections.	Sels d'étain.	Réduits par le fer, le zinc, et peut-être le manganèse.
Sels de manganèse.	— d'arsenic.	
— de zinc.	— d'antimoine.	
— de fer.	— de bismuth.	
— de chrome.	— de plomb.	
— de cobalt.	— de cuivre ²	
— de cerium.	— de tellure.	
— d'urane.	Nitrates de mercure. } Réduits par le zinc, le fer, et tous ceux qui précèdent.	
— de titane.	Sels d'argent ³ . } Réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt, et tous ceux qui précèdent l'argent.	
— de nickel.	— de palladium.	
	— de rhodium.	
	— de platine.	
	— d'or.	
	— d'osmium.	
	— d'iridium.	

Figure 6 - Classification des sels selon leur caractère de réductibilité par les métaux [19].

électronégatif) et d'une base (oxyde électropositif) [20]. Ce type de polarité est étendu à tous les types d'éléments (au sens de Lavoisier : les corps simples). Berzelius propose alors, en précisant que c'est un ordre « à peu près », une classification des éléments en fonction de leur électronégativité décroissante, de l'oxygène considéré comme le plus électronégatif au potassium le plus électropositif, l'hydrogène occupant une place centrale (figure 7).

Oxygène. — Soufre. — Azote. — Fluor. — Chlore. — Brome. — Iode. — Sélénium. — Phosphore. — Arsenic. — Chrome. — Vanadium. — Molybdène. — Tungstène. — Bore. — Carbone. — Antimoine. — Tellure. — Colombium. — Titane. — Silicium. — Hydrogène. — Or. — Osmium. — Iridium. — Platine. — Rhodium. — Palladium. — Mercure. — Argent. — Cuivre. — Urane. — Bismuth. — Etain. — Plomb. — Cadmium. — Cobalt. — Nickel. — Fer. — Zinc. — Manganèse. — Cérium. — (Lauthane.) — Thorium. — Zirconium. — Aluminium. — Yttrium. — Glucium. — Magnésium. — Calcium. — Strontium. — Baryum. — Lithium. — Sodium. — Potassium.

Figure 7 - La classification par Berzelius des éléments en fonction de leurs propriétés électrochimiques (édition de 1835, p. 50). Tableau extrait de [21], p. 235.

Dans la théorie électrochimique de Berzelius, l'électricité est considérée comme la cause de l'affinité, ou plus encore comme l'affinité chimique. Alors, ainsi que l'écrivit Alexandre-Édouard Baudrimont (1806-1880) en 1844 [21] : « On est conduit à penser que l'électricité peut donner la valeur relative des affinités chimiques, et que le tableau précédent indique aussi ces affinités de telle manière qu'un corps mixte peut être décomposé par un élément chimique, si cet élément est plus électronégatif ou plus électropositif que l'un de ses principes constituants. Ainsi le chlore, plus électronégatif que le brome et l'iode, les chasse des combinaisons et s'y substitue ; et le zinc, plus électropositif que le plomb, l'étain, le cuivre, l'argent, le mercure, etc., peut aussi les déplacer et s'y substituer. Par la même raison, le potassium peut déplacer le zinc et même tous les métaux de leurs combinaisons. » Baudrimont en conclut que l'électricité

est la force qui détermine le choix des éléments qui doivent entrer en combinaison.

En 1888, Lothar Meyer (1830-1895) résume les données disponibles relatives à l'électronégativité d'un nombre plus important d'éléments au moyen d'un tableau périodique (figure 8) dans lequel des flèches indiquent la direction de l'augmentation du caractère électropositif [22].

Le tableau périodique de Meyer est représenté avec des flèches indiquant la direction de l'augmentation du caractère électropositif. Les flèches pointent généralement vers la gauche et vers le bas, montrant que les éléments les plus électropositifs se trouvent à gauche et en bas du tableau.

Figure 8 - Table de Meyer illustrant la périodicité de l'électronégativité des éléments.

L'oxydoréduction n'implique pas nécessairement un échange d'oxygène

Les recherches sur les substances organiques menées par Justus Liebig (1803-1873) durant les années 1830 ont montré que l'action des « agents de combustion » (ou d'oxydation) conduisait à une perte d'hydrogène et, au contraire, que sous l'influence de certains « agents de réduction », on pouvait fixer de l'hydrogène sur des matières organiques. L'élève et traducteur de Liebig, Charles Gerhardt (1816-1856), donne dans son *Traité de chimie organique* [23] les définitions suivantes de l'oxydation et de la réduction des substances organiques :

- « *Oxyder les matières organiques, c'est donc ramener des molécules complexes à des formes de plus en plus simples* » (en leur enlevant des atomes de carbone et d'hydrogène à l'aide d'agents d'oxydation) ;

- « *La réduction consiste à compliquer des molécules simples, à enlever de l'oxygène à des molécules très oxygénées ou à fixer sur elles du carbone et de l'hydrogène.* »

Dans la chimie organique fondée sur la synthèse (1860), Marcelin Berthelot (1827-1907) traite des procédés d'oxydation et de réduction pour la synthèse de composés chimiques. Dans la section « oxydation » ([24], p. 464-490), l'oxydation est vue comme une perte d'hydrogène sous forme d'eau ou de carbone sous forme d'acide carbonique. Les agents d'oxydation pouvant être utilisés sont : l'oxygène libre, des substances oxydables capables d'emprunter de l'oxygène à l'air et de le céder aux matières organiques, l'acide nitrique, les composés oxygénés de l'azote, le chlore et les éléments halogènes agissant avec le concours de l'eau, les hydrates alcalins. Dans la section « réduction » (p. 505-516), les phénomènes de réduction peuvent consister, soit en une élimination de l'oxygène et fixation d'hydrogène à sa place, soit en une élimination du chlore, du brome, de l'iode fixé sur les composés organiques. La réduction d'un composé oxygéné peut s'opérer, soit par élimination de l'oxygène ou ajout d'hydrogène sans toucher au carbone, soit avec formation d'un composé qui renferme un nombre d'équivalents de carbone moins élevé que le nombre contenu dans son générateur. Les agents de réduction cités sont : l'hydrogène libre, les hydracides peu stables, les corps suroxydables. Quand la réduction s'accomplit, la fonction chimique des composés nouveaux tend en général à prendre un caractère électropositif de plus en plus prononcé.

De nouvelles définitions

Vers la fin du XIX^e siècle, une définition plus générale de la réduction faisant intervenir la différence d'électronégativité des éléments et prenant en compte les composés organiques figure dans le *Dictionnaire de chimie* (1870-1881) de H. Watts [25] (l'oxydation n'est pas définie) : « *Réduction : l'abstraction d'un élément électronégatif ou l'ajout d'un élément électropositif à tout composé : donc un oxyde désoxydé par l'action de l'hydrogène, charbon de bois, etc., est censé être réduit ; l'ajout d'hydrogène à un composé organique, par l'action de l'amalgame de sodium, etc., s'appelle également une opération de réduction.* »

La définition du terme oxydation est donnée en 1884 par Pattison Muir (1848-1931) dans une autre édition de ce dictionnaire [26] : « [...] jusqu'à présent, il est appliqué à tous les changements chimiques qui résultent en un ajout d'un radical négatif, simple ou composé, à des éléments ou des composés, ou à une diminution de la quantité relative de radical positif d'un composé, que ce soit ou non accompli par substitution de radicaux négatifs. »

Mais de telles définitions laissent de côté les changements chimiques qui se produisent dans les cellules à électrolyse, les piles et la chimie des solutions en général. L'évolution des idées sur ces différents domaines, associée à la découverte de l'électron et l'élucidation de la constitution des atomes, va permettre de compléter ces définitions.

Notes 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>).

(1) *Chaux* : solide poudreux formé par grillage d'un métal ou d'un minéral, le plus souvent un oxyde métallique.

(2) *Menstrue* : liqueur propre à dissoudre les corps solides. En particulier, nom donné au sang menstruel auquel on attribuait cette propriété : « C'est à cause de la menstrue que les corps subissent une dissolution naturelle et que leur esprit passe de la potentialité à l'acte et selon cette définition, il est démontré que la dissolution des métaux ne doit se faire qu'à partir de leur principe. »

(3) Solution d'acide nitrique.

(4) *Crocus* : chaux poudreuse (oxyde) jaune ou rougeâtre.

(5) *Mixte* : réunion de plusieurs corps homogènes ou hétérogènes. Plus tard, toute substance qui pourrait être résolue en parties constituantes uniquement par des moyens chimiques.

(6) Dictionnaire Jéhan (1851) ; Dictionnaire Wurtz (1869-1908).

(7) *La grande encyclopédie : inventaire raisonné des sciences, des lettres et des arts, tome 16* (désoxygénation), tome 25 (oxydation), tome 28 (réduction)/par une société de savants et de gens de lettres ; sous la dir. de MM. Berthelot [...] Hartwig Derenbourg, F.-Camille Dreyfus, A. Giry... [et al.], H. Lamirault, Paris, **1885-1902**.

[1] Béguin J., *Les elemens de chymie de Maistre Jean Beguin*, Chez Mathieu Le Maistre, Paris, **1615** (Archives.org) ou Facsimilé de la dernière édition, éditions du Cosmogone, Lyon, **1997**.

[2] Diderot D., d'Alembert J., *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, **1751**, tome 2, p. 542 (Gallica).

[3] Lefèvre N., *Cours de chymie pour servir d'introduction à cette science*, tome 1, 5^e éd., Jean-Noël Leloup, Paris, **1751** (Gallica).

[4] Glaser C., *Traité de la chimie*, Jean Dhoury, Paris, **1672** (Gallica).

[5] Lémery N., *Cours de chimie*, Laurent-Charles D'Houry, Paris, édition de **1756**, p. 70 (Gallica).

[6] Stahl G.E., *Fundamenta Chymiae dogmatica et experimentalis*, **1723**, Préambule daté de 1720 (Gallica et archives.org) (cité par Metzger [27] et Duhem [28]).

[7] Stahl G.E., *Traité du soufre, ou Remarques sur la dispute qui s'est élevée entre les chymistes au sujet du soufre*, **1716**, traduit de l'allemand par P.H.D. Holbach (baron d'), P.-F. Didot, le jeune, Paris, **1766**, p. 56 (Gallica).

[8] Macquer P.J., *Dictionnaire de chymie, contenant la théorie et la pratique de cette science et son application à la physique, à l'histoire naturelle, à la médecine et aux arts dépendants de la chymie*, tome 1, **1766** (Gallica).

[9] Ostwald W., *L'évolution d'une science. La chimie*, Flammarion, Paris, **1909**.
 [10] Guyton de Morveau L.B., *Digressions académiques ou Essais sur quelques sujets de physique et de chimie & d'histoire naturelle*, L.N. Frantin, Dijon, **1772** (Google Book).
 [11] Lavoisier A.L., *Traité élémentaire de chimie*, Cuchet Libraire, Paris, **1789**; reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, **1965**, Paris, Librairie Blanchard (Gallica) et œuvres complètes de Lavoisier sur www.lavoisier.cnrs.fr.
 [12] Guyton de Morveau L.B., *Encyclopédie Méthodique, tomes 5 et 6*, Panckoucke, Paris, **1808** (Gallica).
 [13] Newton I., *Traité d'optique, XXXI^e Question*, **1710**; Reproduction en fac-similé de l'édition **1722**, A. Blanchard, Paris (Gallica et Google book).
 [14] Chaptal J.A., *Éléments de chimie*, 3 vol., J.F. Picot imprimeur, Paris, **1790**; Nouvelle éd., **1796-1803** (Gallica).
 [15] Laugier A., *Cours de chimie générale*, Librairie des sciences médicales de J. Rouvier et E. Le Bouvier, Paris, tome 2, p. 352, **1828** (Gallica).
 [16] Blondel C., Wolff B., *Ampère et l'histoire de l'électricité*, www.ampere.cnrs.fr
 [17] Ritter J.W., *Das elektrische System der Koerper*, Bey C.H. Reclam, Leipzig, **1805** (Archives.org).
 [18] Ostwald W., *Evolution de l'électrochimie*, Félix Alcan, Paris, **1912**, p. 215 (Gallica).
 [19] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire, théorique et pratique*, 7^e éd., Ed. Crochard et Cie, Paris, **1829**, vol. I, p. 377 (Gallica et Google Book).
 [20] Berzelius J.J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1^{ère} éd. française, Méquignon-Marvis, Paris, **1819**; 2^e éd., Firmin Didot frères, Paris, **1835** (Gallica).

[21] Baudrimont A.E., *Traité de chimie générale et expérimentale*, J.B. Baillière, Paris, **1844** (Gallica).
 [22] Meyer L., *Modern Theories of Chemistry*, Longmans, Green & Co, Londres, **1888**, p. 514 (Archives.org).
 [23] Gerhardt C., *Traité de chimie organique*, Firmin-Didot, Paris, **1853-1856**, tome 4, p. 582 (Gallica et Archives.org).
 [24] Berthelot M., *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Mallet-Bachelier, Paris, **1860**, tome 2 (Gallica et Archives.org).
 [25] Watts H., *A dictionary of chemistry and the allied branches of other sciences*, Longmans Green, Londres, **1870-1881**, vol. 5 (Google Book).
 [26] *Watts' Dictionary of Chemistry*, Longmans, Green & Son, Londres, H. Forster Morley, M. Pattison Muir (eds), **1888**, vol. 3, p. 657 (Archives.org).
 [27] Metzger H., *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, **1930**, Blanchard, Paris; nouveau tirage **1974**.
 [28] Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique*, Fayard, Paris, **1902** (Archives.org).

Alain DUMON,
 professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
 en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
 avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
 par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2014
- ◆ Pour les abonnés : 2015 → 2019



Un congrès organisé chaque année
 par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Programmes
Liens intéressants

Espace Lycée
Enquêtes
Programmes...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr