

CHIMIE PHYSIQUE – ITR1 - CHP1 (LAS)

Chapitre 10

Autres échanges de particules en solution aqueuse

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

Chapitre 10.

Autres échanges de particules en solution aqueuse

Échange de particules en solution aqueuse

Échange	de protons	d'électrons	de ligands	d'ions
entre	un acide et une base	un oxydant et un réducteur	un cation métallique et un complexe	un cation métallique et un précipité

I. Oxydants et réducteurs

II. Complexes

I. Oxydants et réducteurs

I.1) Couple d'oxydo-reduction

I.2) Nombre d'oxydation

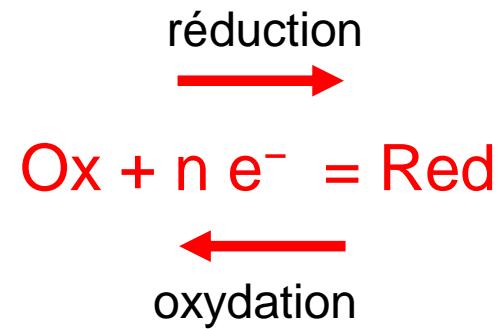
I.3) Les couples de l'eau

I.4) Potentiel standard

I.1) Couple d'oxydo-réduction

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou des électrons.

Un réducteur est une espèce susceptible de libérer un ou des électrons.



Ox et Red sont dits conjugués

Ils forment un couple d'oxydo-réduction (ou **couple redox**) Ox/Red

Une réduction est un gain d'électrons

Une oxydation est une perte d'électrons

Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu'un élément constitutif de l'espèce change de no.

I.2) Nombre d'oxydation

Nombre ou degré d'oxydation

Le nombre d'oxydation est une valeur attribuée à un élément : plus il est élevé et plus l'élément est oxydé

La somme des no des éléments constitutifs d'une molécule est égale à zéro

La somme des no des éléments constitutifs d'un ion est égale à la charge de l'ion

Le no de l'élément oxygène est de -2 (exception notable : dans O₂)

Le no de l'élément hydrogène est de +1 (exception notable : dans H₂)

I.2) Nombre d'oxydation

La somme des no des éléments constitutifs d'une molécule est égale à zéro

La somme des no des éléments constitutifs d'un ion est égale à la charge de l'ion

Le no de l'élément oxygène est de -2 (exception notable : dans O₂)

Le no de l'élément hydrogène est de +1 (exception notable : dans H₂)

Dans l'atome de fer Fe :

$$\text{no (Fe)} = 0$$

Dans l'ion Fe²⁺ :

$$\text{no (Fe)} = + \text{II}$$

Dans le diazote N₂ :

$$2 \times \text{no (N)} = 0 \quad \text{soit no (N)} = 0$$

Dans l'eau H₂O :

$$\text{on retrouve bien no (H)} = + \text{I et no (O)} = -\text{II}$$

Dans le méthane CH₄ :

$$\text{no (C)} + 4 = 0 \quad \text{soit no (C)} = - \text{IV}$$

Dans l'ammoniac NH₃ :

$$\text{no (N)} + 3 = 0 \quad \text{soit no (N)} = - \text{III}$$

Dans le dioxyde de carbone CO₂ :

$$\text{no (C)} - 2 \times 2 = 0 \quad \text{soit no (C)} = + \text{IV}$$

Dans l'ion hydrogénocarbonate HCO₃⁻ :

$$1 + \text{no (C)} - 3 \times 2 = -1 \quad \text{soit no (C)} = + \text{IV}$$

Exception dans O₂ et H₂

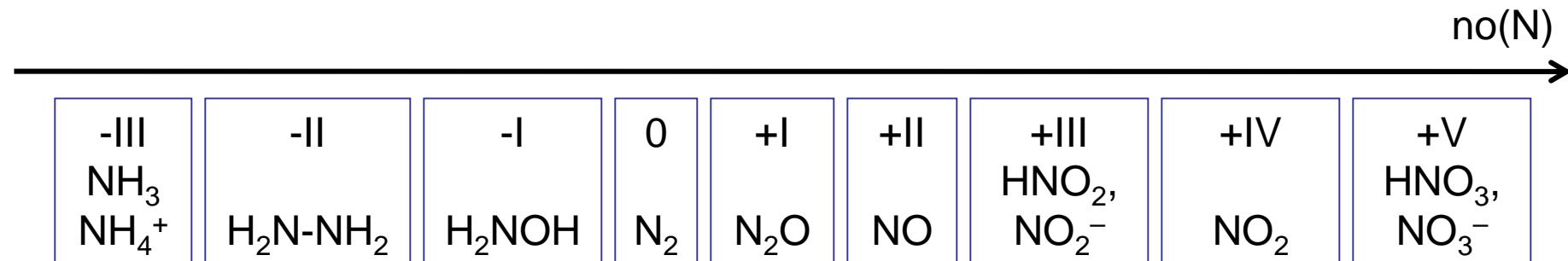
Dans le dioxygène O₂ :

$$2 \times \text{no (O)} = 0 \quad \text{soit no (O)} = 0$$

Dans le dihydrogène H₂ :

$$2 \times \text{no (H)} = 0 \quad \text{soit no (H)} = 0$$

I.2) Nombre d'oxydation



Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu'un élément constitutif de l'espèce change de no.

Dans un couple redox, le plus fort no correspond à l'oxydant.

Lorsque le no d'un élément augmente, il subit une oxydation (il perd donc des e⁻).

Lorsque le no d'un élément diminue, il subit une réduction (il gagne donc des e⁻).

Le nombre d'électrons échangés est égal à la valeur absolue de la différence de no

Exemple de couple redox : NO₂ / NO est un couple redox

NO₂ se réduit en NO en gagnant 2 e⁻

NO s'oxyde en NO₂ en perdant 2 e⁻

... mais NH₄⁺ / NH₃, HNO₂ / NO₂⁻ et HNO₃ / NO₃⁻ sont des couples a/b

I.3) Les couples de l'eau

L'eau est un amphotère redox :

Caractère oxydant de l'eau :
Couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ (g)

no (H) = +I dans H_2O
no (H) = 0 dans H_2
échange de 2 e⁻ par mol d'eau

couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ (g) ou H^+ / H_2 (g)

Caractère réducteur de l'eau :
Couple $(\frac{1}{2}) \text{O}_2$ (g) / H_2O

no (O) = 0 dans O_2
no (O) = -II dans H_2O
échange de 2 e⁻ par mol d'eau

I.4) Potentiel standard

Pour caractériser un couple redox, on va utiliser la notion de potentiel standard E^0

I.3.i) Potentiel standard : généralités

Intérêt de la notion de potentiel standard

« caractéristique d'un couple ». Associé au caractère plus ou moins fort de l'oxydant ou du réducteur du couple

→ nécessairement défini en chimie à pH = 0 (en chimie...)

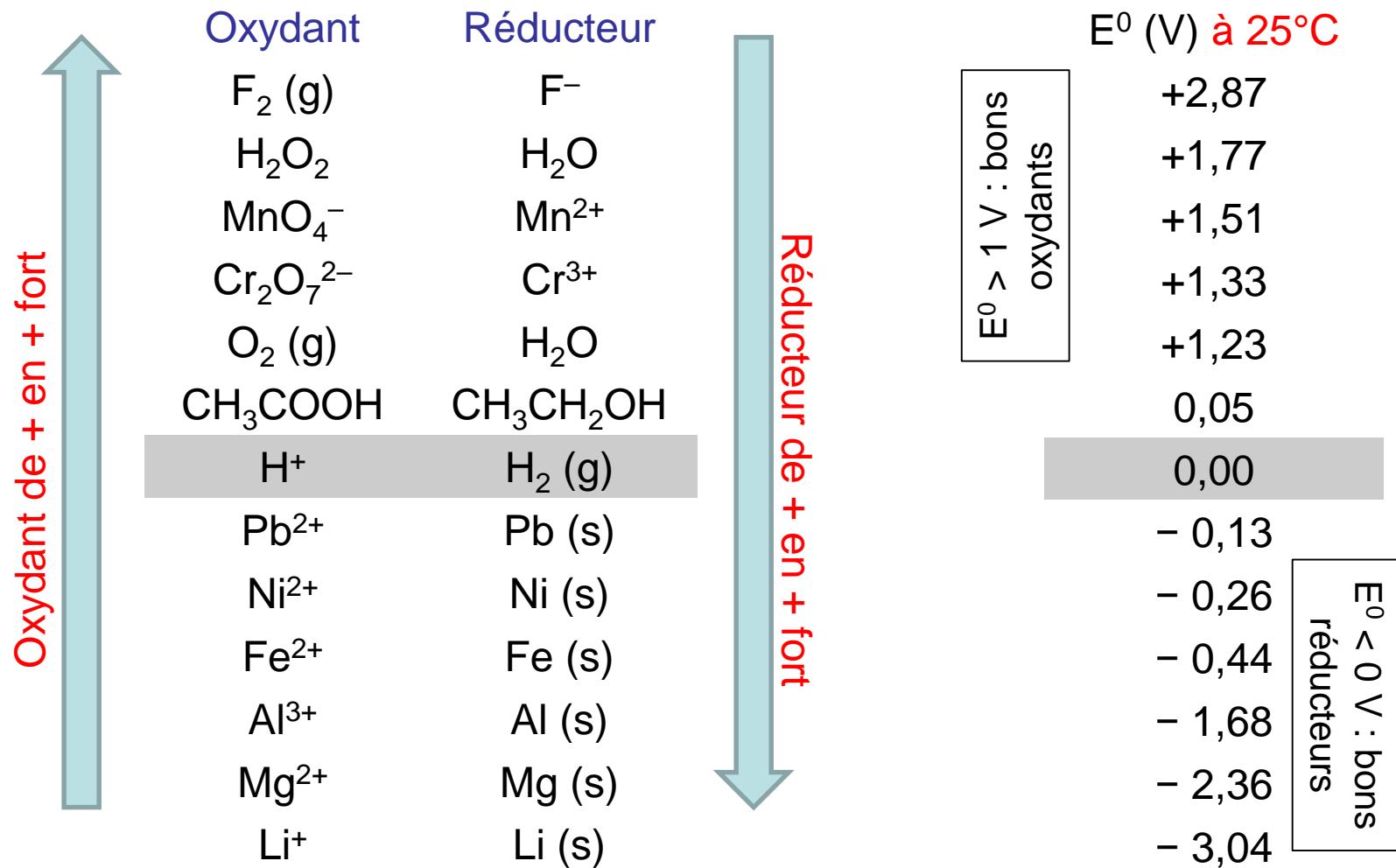
→ ne dépend pour un couple donné que de la température

≈ biochimie : même utilisation mais échelle différente car potentiel standard apparent E_{app}^0 défini à pH physiologique (pH ≈ 7) et 37 °C

Origine des potentiels standard

Par convention, et pour toute température, $E^0 (H^+ / H_2 (g)) = 0$

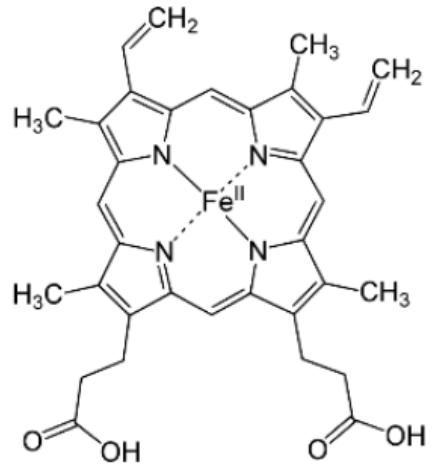
I.4.ii) Potentiel standard : échelle de potential standard



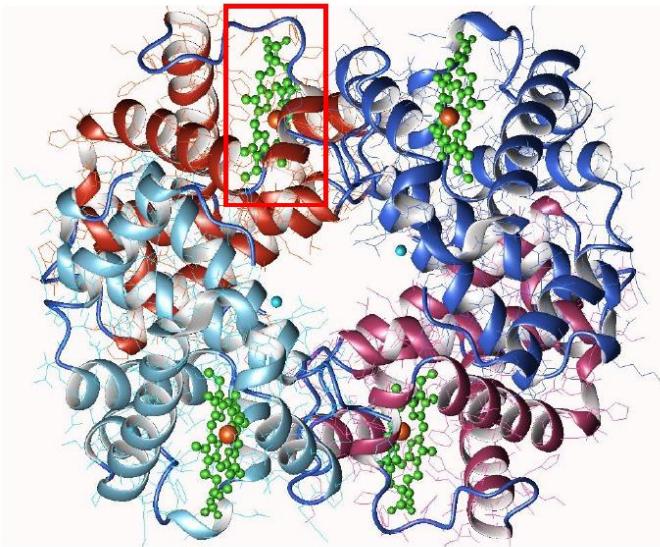
II) Complexes

- ✧ Les complexes sont des édifices dans lesquels un atome métallique ou un ion métallique est lié à à un certain nombre de molécules ou d'anions appelés ligands.
- ✧ Un ligand possède au moins un doublet non liant. Les liaisons entre l'entité centrale et les ligands sont appelés des liaisons de coordination (le doublet de la liaison est apporté par le ligand)
- ✧ Les complexes peuvent être neutres, positifs ou négatifs :
 - ✧ $\text{Fe}(\text{CO})_5$, constitué d'un atome de fer central et de 5 ligands neutres CO.
 - ✧ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, constitué d'un ion Fe^{3+} central et de 6 ligands anioniques CN^- .
 - ✧ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, constitué d'un ion Ag^+ central et de 2 ligands neutres NH_3 .
- ✧ La plupart des complexes sont très colorés.

II) Complexes



Hème



Hémoglobine

Autres exemples : vitamine B12, de nombreux médicaments, ...

L'essentiel

Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou des électrons, un réducteur une espèce susceptible de libérer un ou des électrons. Oxydant et réducteurs existent par couple noté Ox/Red.

Le nombre d'oxydation est une valeur attribuée à un élément : plus il est élevé et plus l'élément est oxydé.
Pour qu'il y ait échange d'électrons, il faut qu'un élément constitutif de l'espèce change de no.
Le nombre d'électrons échangés est égal à la valeur absolue de la différence de no

Une réduction est un gain d'électrons. Lorsque le no d'un élément diminue, il subit une réduction par gain d' e^-
Une oxydation est une perte d'électrons. Lorsque le no d'un élément augmente, il subit une oxydation par perte d' e^-

L'eau est un amphotère redox (oxydant dans le couple $H_2O / H_2(g)$ (ou $H^+ / H_2(g)$), réducteur dans le couple $O_2(g) / H_2O$)

Le potentiel standard E^0 d'un couple redox (en V) est associé au caractère plus ou moins fort de l'oxydant ou du réducteur du couple. Plus le E^0 est grand et plus l'oxydant est fort, et inversement.

Les complexes sont des édifices dans lesquels un atome métallique ou un ion métallique est lié à un certain nombre de molécules ou d'anions appelés ligands.

Exercices

Exercice 1.

Déterminer le nombre d'oxydation du soufre dans HSO_4^- et dans SO_2 , du manganèse dans MnO_4^- et de l'aluminium dans Al_2O_3 .

Exercice 2.

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans Cl_2 , ClO_4^- , ClO_3^- , HOCl , HCl , ClO^- , Cl^- .
- 2) Parmi les couples suivants, quel est ou quels sont ceux qui sont des couples redox dans lequel ClO^- joue le rôle de réducteur.
 $(\text{Cl}_2 \text{ et } \text{ClO}^-)$, $(\text{ClO}_4^- \text{ et } \text{ClO}^-)$, $(\text{HOCl} \text{ et } \text{ClO}^-)$, $(\text{HCl} \text{ et } \text{ClO}^-)$

Exercices (correction)

Exercice 1.

Avec no (O) = -II et no (H) = +I et comme la somme des no est égale à la charge de l'édifice (0 pour une molécule et la charge pour un ion) :



Exercice 2.

Cl_2	ClO_4^-	ClO_3^-	HOCl	HCl	ClO^-	Cl^-
no (Cl)	0	+ VII	+ V	+ I	- I	- I

Dans un couple redox, le réducteur est l'espèce où l'élément considéré (ici le chlore) a le plus petit no.

(Cl_2 et ClO^-) : ClO^- est l'oxydant

(ClO_4^- et ClO^-) : ClO^- est le réducteur

(HCl et ClO^-) : ClO^- est l'oxydant

(HOCl et ClO^-) : même no pour le chlore, couple acide-base : $\text{HOCl} = \text{ClO}^- + \text{H}^+$

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.