

Chapitre 10

# **Autres échanges de particules en solution aqueuse**

Dr. Pierre-Alexis GAUCHARD

# Chapitre 10.

## Autres échanges de particules en solution aqueuse

Echange 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

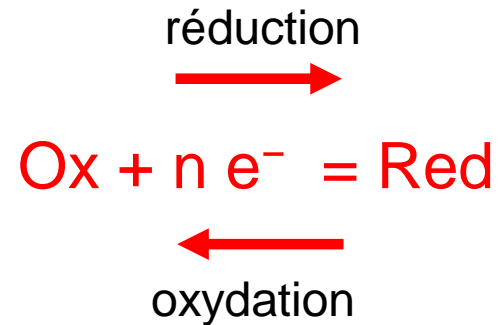
I.3) Les couples de l'eau

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  $O_2$ )

Le no de l'élément hydrogène est de +1 (exception notable : dans  $H_2$ )

## 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  $O_2$ )*

*Le no de l'élément hydrogène est de +1 (exception notable : dans  $H_2$ )*

Dans l'atome de fer  $Fe$  :

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

Dans l'ion  $Fe^{2+}$  :

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

Dans le diazote  $N_2$  :

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

Dans l'eau  $H_2O$  :

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

Dans le méthane  $CH_4$  :

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

Dans l'ammoniac  $NH_3$  :

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

Dans le dioxyde de carbone  $CO_2$  :

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

Dans l'ion hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  :

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

Exception dans  $O_2$  et  $H_2$


Dans le dioxygène  $O_2$  :

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

Dans le dihydrogène  $H_2$  :

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

## I.2) Nombre d'oxydation

no(N) 								
-III $\text{NH}_3$ $\text{NH}_4^+$	-II $\text{H}_2\text{N-NH}_2$	-I $\text{H}_2\text{NOH}$	0 $\text{N}_2$	+I $\text{N}_2\text{O}$	+II $\text{NO}$	+III $\text{HNO}_2$ , $\text{NO}_2^-$	+IV $\text{NO}_2$	+V $\text{HNO}_3$ , $\text{NO}_3^-$

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 :  $\text{NO}_2 / \text{NO}$  est un couple redox

$\text{NO}_2$  se réduit en  $\text{NO}$  en gagnant 2  $e^-$

$\text{NO}$  s'oxyde en  $\text{NO}_2$  en perdant 2  $e^-$

... mais  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$  et  $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$  sont des couples a/b

## I.3) Les couples de l'eau

L'eau est un amphotère redox :

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

no (H) = +I dans  $\text{H}_2\text{O}$   
no (H) = 0 dans  $\text{H}_2$   
échange de 2 e<sup>-</sup> par mol d'eau

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

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

no (O) = 0 dans  $\text{O}_2$   
no (O) = -II dans  $\text{H}_2\text{O}$   
échange de 2 e<sup>-</sup> 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  $\text{pH} = 0$  (en chimie...)


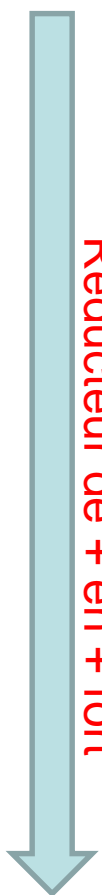
→ ne dépend pour un couple donné que de la température

~ biochimie : même utilisation mais échelle différente car potentiel standard apparent  $E^0_{\text{app}}$  défini à  $\text{pH}$  physiologique ( $\text{pH} \approx 7$ ) et  $37^\circ\text{C}$

### Origine des potentiels standard

Par convention, et pour toute température,  $E^0 (\text{H}^+ / \text{H}_2 (\text{g})) = 0$

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

	Oxydant	Réducteur	$E^0$ (V) à 25°C
Oxydant de + en + fort 	$F_2$ (g)	$F^-$	+2,87
	$H_2O_2$	$H_2O$	+1,77
	$MnO_4^-$	$Mn^{2+}$	+1,51
	$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr^{3+}$	+1,33
	$O_2$ (g)	$H_2O$	+1,23
	$CH_3COOH$	$CH_3CH_2OH$	0,05
	$H^+$	$H_2$ (g)	0,00
	$Pb^{2+}$	$Pb$ (s)	- 0,13
	$Ni^{2+}$	$Ni$ (s)	- 0,26
	$Fe^{2+}$	$Fe$ (s)	- 0,44
Réducteur de + en + fort 	$Al^{3+}$	$Al$ (s)	- 1,68
	$Mg^{2+}$	$Mg$ (s)	- 2,36
	$Li^+$	$Li$ (s)	- 3,04

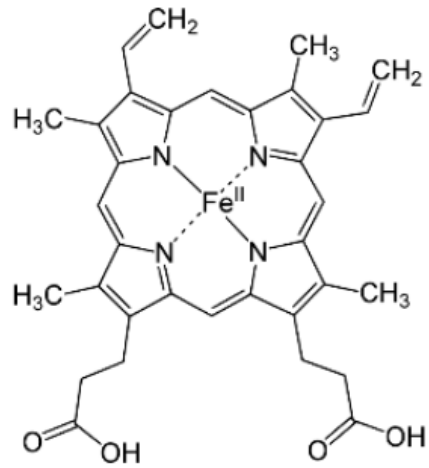
$E^0 > 1$  V : bons oxydants

$E^0 < 0$  V : bons réducteurs

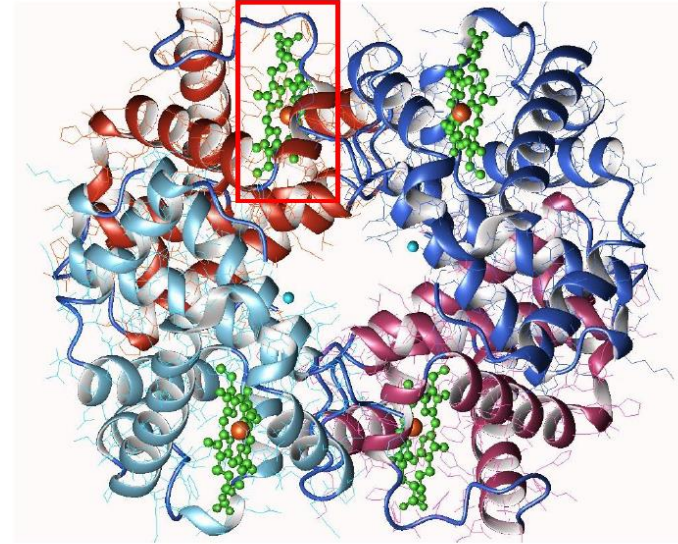
## II) Complexes

- ✧ 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.
- ✧ 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 :
  - ✧  $\text{Fe(CO)}_5$ , constitué d'un atome de fer central et de 5 ligands neutres CO.
  - ✧  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ , constitué d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  central et de 6 ligands anioniques  $\text{CN}^-$ .
  - ✧  $[\text{Ag(NH}_3)_2]^+$ , constitué d'un ion  $\text{Ag}^+$  central et de 2 ligands neutres  $\text{NH}_3$ .
- ✧ 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<sup>-</sup>  
Une oxydation est une perte d'électrons. Lorsque le no d'un élément augmente, il subit une oxydation par perte d'e<sup>-</sup>

L'eau est un amphotère redox (oxydant dans le couple  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2 (\text{g})$  (ou  $\text{H}^+ / \text{H}_2 (\text{g})$ ), réducteur dans le couple  $\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}$ )

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  $\text{HSO}_4^-$  et dans  $\text{SO}_2$ , du manganèse dans  $\text{MnO}_4^-$  et de l'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## **Exercice 2.**

- 1) Déterminer le nombre d'oxydation du chlore dans  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ .
- 2) Parmi les couples suivants, quel est ou quels sont ceux qui sont des couples redox dans lequel  $\text{ClO}^-$  joue le rôle de réducteur.  
( $\text{Cl}_2$  et  $\text{ClO}^-$ ), ( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{ClO}^-$ ), ( $\text{HOCl}$  et  $\text{ClO}^-$ ), ( $\text{HCl}$  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) :

no (S) =  $+VI$  dans  $\text{HSO}_4^-$

no (S) =  $+IV$  dans  $\text{SO}_2$

no (Mn) =  $+VII$  dans  $\text{MnO}_4^-$

no (Al) =  $+III$  pour chaque atome d'aluminium dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## Exercice 2.

	$\text{Cl}_2$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}_3^-$	$\text{HOCl}$	$\text{HCl}$	$\text{ClO}^-$	$\text{Cl}^-$
no (Cl)	0	$+VII$	$+V$	$+I$	$-I$	$+I$	$-I$

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

( $\text{Cl}_2$  et  $\text{ClO}^-$ ) :  $\text{ClO}^-$  est l'oxydant

( $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{ClO}^-$ ) :  $\text{ClO}^-$  est le réducteur

( $\text{HCl}$  et  $\text{ClO}^-$ ) :  $\text{ClO}^-$  est l'oxydant

( $\text{HOCl}$  et  $\text{ClO}^-$ ) : 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.