

## Chap 5 : Les réactions d'oxydoréduction en solution aqueuse (6h)

### 5. Rappels

On appelle solution tout mélange homogène d'une substance (en faible quantité) appelée soluté, avec une autre substance (en grande quantité) appelée solvant.

#### 5.1. Oxydant, réducteur, oxydation, réduction

-Une réaction **d'oxydoréduction** est une transformation au cours de laquelle on a échangé des électrons entre les réactifs.

- Une **oxydation** est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique perd des électrons.

-Une **réduction** est une réaction chimique au cours de laquelle une espèce chimique gagne des électrons.

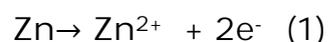
-Un **oxydant** est une espèce chimique qui capte des électrons.

-Un **réducteur** est une espèce chimique qui cède (libère) des électrons.

#### 5.2. Exemples de réactions d'oxydoréductions

La réaction entre les ions  $H_3O^+$  et un métal (Zn, Fe ou Al) est une réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle, simultanément :

-Le métal est oxydé (en ion  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $Al^{3+}$ ) :



-L'ion  $H_3O^+$  est réduit avec dégagement de dihydrogène  $H_2$  :



L'équation bilan de cette réaction d'oxydoréduction (1) et (2) est :  $Zn + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$  Ou  $Zn + 3H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$

**Remarque** : Par souci de simplification on écrira  $H^+$  au lieu de  $H_3O^+$ , bien que  $H^+$  n'existe pas à l'état libre dans l'eau.

**N.B** : L'acide chlorhydrique (ou l'acide sulfurique) dilué attaque les métaux tels que l'aluminium, le fer et le zinc, avec dégagement de dihydrogène et formation d'ions métalliques.

#### 5.2. Couple $H_3O^+/H_2$ ou $H^+/H_2$

##### 5.2.1. Existence du couple $H_3O^+/H_2$

Dans l'équation de réduction des ions  $H_3O^+$  (ou  $H^+$ ) on a :  $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

Dans laquelle  $H_3O^+$  est l'**oxydant** du couple et  $H_2$  le **réducteur** conjugué. Ce couple  $H_3O^+/H_2$  est un couple **oxydant-réducteur**.

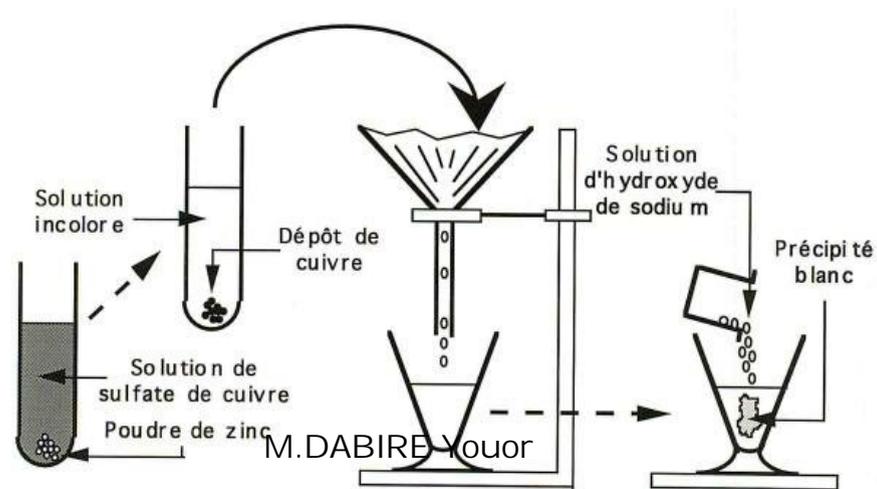
##### 5.2.2. Condition pour que l'ion $H_3O^+$ réagisse avec un métal

Une lame de cuivre ou un fil d'argent plongés dans une solution d'acide chlorhydrique restent inattaqués, il en est de même pour les métaux tels que l'**or**, le **mercure** ou le **platine**. L'ion  $H_3O^+$  n'est pas capable d'oxyder tous les métaux. Le zinc est capable de réduire les ions  $H_3O^+$  ; mais le dihydrogène est incapable de réduire les ions  $Zn^{2+}$ , sinon la réaction se ferait en sens inverse. On dit que le zinc est plus réducteur que le dihydrogène et en généralisant on peut écrire que : Seuls les métaux plus réducteurs que le dihydrogène réagissent avec l'ion  $H_3O^+$ .

#### 5.3. Réaction entre le zinc (Zn) et les ions cuivre(II)

##### 5.3.1. Expérience

Plaçons un peu de poudre de zinc dans une solution de sulfate de cuivre. Après agitation on remarque que la solution est devenue incolore et que la poudre de zinc prend une coloration **brun-noirâtre**. On recueille ensuite par filtration une solution limpide et incolore à laquelle on ajoute quelques gouttes d'hydroxyde de sodium. On constate alors la présence d'un précipité blanc gélatineux.



### 5.3.2. Interprétation

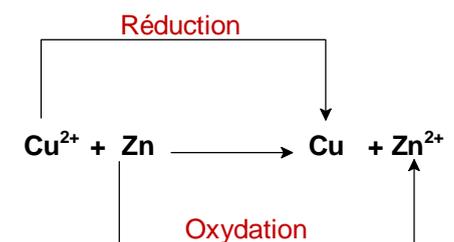
La réaction du zinc avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  s'est traduite par l'apparition d'un dépôt de cuivre métal et la formation d'ions  $\text{Zn}^{2+}$  dans la solution mis en évidence par la présence d'un précipité blanc gélatineux d'hydroxyde de zinc. Il y a eu transfert d'électrons entre le zinc métal et l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en effet :

- L'atome de zinc a cédé deux électrons et s'est oxydé en ion zinc d'équation :  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  (Oxydation)
- L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  a capté deux électrons et s'est réduit en métal cuivre d'équation :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (Réduction)

Une telle réaction est **une réaction d'oxydoréduction** au cours de laquelle :

- Le zinc est oxydé en ion zinc :  $\text{Zn}^{2+}$
- Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits en cuivre métal :  $\text{Cu}$
- le métal zinc est le réducteur et  $\text{Cu}^{2+}$  l'oxydant

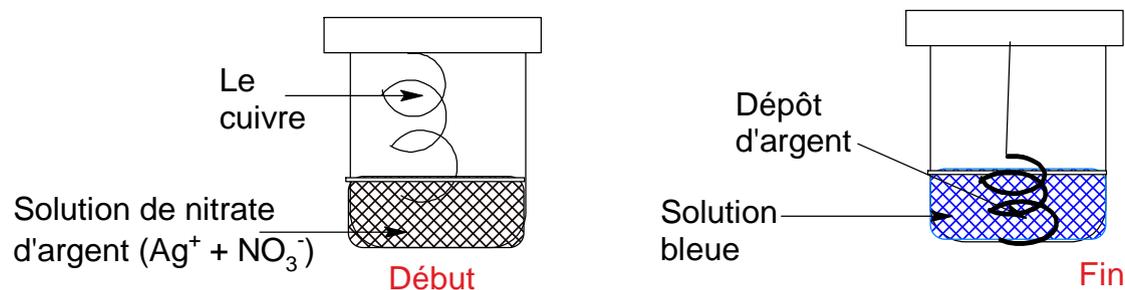
Le bilan de cette réaction est donné par cette équation :



### 5.4. Couple Oxydant/Réducteur : $\text{M}^{n+} / \text{M}$

#### 5.4.1. Oxydation du cuivre par les ions argent $\text{Ag}^+$

Expérience : \_Arbre de Diane



**Action du cuivre sur les ions  $\text{Ag}^+$**

Plongeons une spirale de cuivre dans une solution de nitrate d'argent, le cuivre se recouvre d'un dépôt gris d'argent métallique et on constate que la solution prend une coloration bleue ce qui prouve la présence d'ion cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ . Le cuivre réagit avec les ions argent ( $\text{Ag}^+$ ) pour donner les ions cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et de métal argent ( $\text{Ag}$ ).

L'équation bilan de la réaction du cuivre sur l'ion argent s'écrit:  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$

Le métal Cu est un réducteur et l'ion cuivre est un oxydant. Ils constituent les deux formes d'un couple oxydant/réducteur appelé couple redox noté  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ . On dit que  $\text{Cu}^{2+}$  et Cu sont conjugués.

#### 5.4.2-Couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

- Dans ce cas, le cuivre est oxydé par les ions  $\text{Ag}^+$  soit :  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Dans l'autre réaction avec le zinc, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  était réduit par le zinc soit :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

D'où on peut écrire la demi-équation :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$

Remarque : Les espèces Cu et  $\text{Cu}^{2+}$  forment un couple oxydant-réducteur noté :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$

Il en est de même pour les espèces Zn et  $\text{Zn}^{2+}$  qui ont pour couple :  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .

N.B. : On écrit une double flèche pour signifier que la transformation peut s'effectuer dans un sens comme dans l'autre, selon les réactifs en présence.

#### 5.4.3. Généralisation

Des expériences simples permettent d'étendre cette notion à toutes les espèces métalliques.

-A un métal M de former des ions  $\text{M}^{n+}$  en jouant le rôle de réducteur:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$

-A un ion  $\text{M}^{n+}$  de former un métal M en jouant le rôle de l'oxydant :  $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$

Cette double possibilité se traduit par la demi-équation suivante :  $\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$

En général, à tout métal M correspond un cation naturel  $\text{M}^{n+}$ . Ces deux espèces forment le couple oxydant-réducteur  $\text{M}^{n+}/\text{M}$ .

### 5.5-Classification des couples $\text{M}^{n+} / \text{M}$

#### 5.5.1 -Mode de classification

Considérons les équations-bilan des deux réactions d'oxydoréduction suivantes:

-Réaction entre le métal zinc et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  dont l'équation bilan est :  $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$

-Réaction entre le métal fer et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dont l'équation bilan est :  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

#### a) Comparaison des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

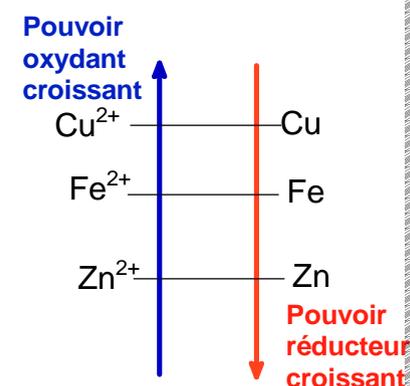
Les réactions inverses des deux réactions précédentes sont impossibles. Ces deux réactions permettent de classer les oxydants d'une part et les réducteurs d'autre part:

- Le classement des formes oxydées par pouvoir oxydant croissant est:  $\text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$
- Le classement des formes métalliques par pouvoir réducteur croissant est:  $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{Zn}$

D'où le schéma de classification suivante:

Des études expérimentales permettent non seulement de généraliser cette classification à tous les métaux, mais aussi de montrer que le couple  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  est placé entre les couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$ .

N.B. : Tous les oxydants sont placés à gauche et les réducteurs à droite. Les oxydants les plus forts se trouvent donc en haut et à gauche du tableau et les réducteurs les plus forts en bas et à droite.



## b) Prédiction de l'action d'une solution acide sur les métaux

- Les métaux des couples situés en dessous du couple  $H^+/H_2$  (Pb ;Al ;Mg...) réagissent avec les solutions acides pour donner du dihydrogène et des cations métalliques.
- Les métaux des couples situés au-dessus du couple  $H^+/H_2$  (Cu ;Ag ;Au...) ne réagissent pas avec les solutions acides. La règle gamma ( $\gamma$ ) suffit pour déterminer la réaction naturelle qui a lieu entre le couple  $H^+/H_2$  et tout autre couple présent dans la classification.

**Conclusion** : La classification qualitative permet:

- de prévoir si une réaction d'oxydoréduction est possible entre un oxydant et un réducteur donnés;
- d'écrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction.

Ainsi, cette classification nous montre qu'une réaction d'oxydoréduction spontanée peut être traduite (schématisée) sous la forme: Oxydant fort + réducteur fort  $\rightarrow$  **oxydant faible + réducteur faible**.

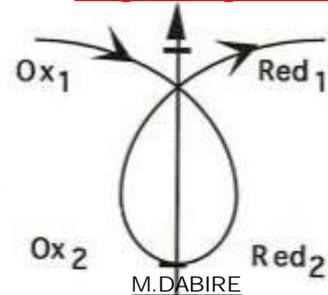
### 5.5.2. Utilisation de la classification

#### a) La règle du gamma

Entre deux couples oxydant réducteurs seul la réaction de l'oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort se produit naturellement. La règle du gamma ( $\gamma$ ) permet de prédire le sens naturel de la réaction entre les deux couples redox. Si l'on peut former un gamma en reliant par un trait continu dans l'ordre :

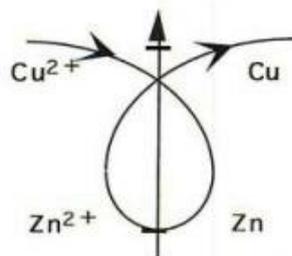
$Ox_1 \rightarrow Red_2 \rightarrow Ox_2 \rightarrow Red_1$  ; alors la réaction est possible.

#### Règle de gamma



On obtient alors :  $Ox_1 + Red_2 \rightarrow Ox_2 + Red_1$

**Exemple** : Ecrivons la réaction entre l'ion cuivre et le fer



On obtient donc:  $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

**Conclusion** : La réaction est possible entre  $Cu^{2+}$  et Zn.

#### Tableau de classification de couples redox

Pouvoir oxydant croissant $\uparrow$			
$Au^{3+}$			Au
$Pt^{2+}$			Pt
$Hg^{2+}$			Hg
$Pd^{2+}$			Pd
$Ag^+$			Ag
$Cu^{2+}$			Cu
$H_3O^+$	—		$H_2$
$Pb^{2+}$			Pb
$Sn^{2+}$			Sn
$Ni^{2+}$			Ni
$Fe^{2+}$			Fe
$Zn^{2+}$			Zn
$Al^{3+}$			Al
			Pouvoir réducteur croissant $\downarrow$

### Remarque

- Un **oxydant** peut oxyder tout réducteur placé au-dessous de lui dans la classification .
- L'oxydant est transformé en son réducteur conjugué ; le réducteur engendre son **oxydant conjugué**.
- Un oxydant est sans action sur un réducteur placé au-dessus de lui dans la **classification**.

### Exercice d'application

1) En utilisant la règle du gamma écrire si possible les équations des réactions suivantes :

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$  et Fe

b)  $\text{H}_3\text{O}^+$  et Au

**Réponses** : a)  $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Fe} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  b) Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ne peuvent pas oxyder l'or (Au), car ce dernier est placé au-dessus du dihydrogène dans la classification. Vous pouvez alors sans risque placer un bijou en or dans une solution d'acide chlorhydrique.

2) On agite pendant plusieurs heures un mélange contenant 50 ml de solution de sulfate de cuivre de concentration  $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et 224 mg de poudre de fer.

a) Écrire l'équation-bilan de la réaction et les couples rédox mis en jeu.

b) La réaction étant totale ; déterminer le nombre de mole de chaque corps présent dans la solution.

c) Le fer étant en excès ; déterminer le nombre de mole en excès du fer.

d) Déterminer la masse du cuivre et celle en excès du fer .

e) Quelle est alors la concentration du fer dans le mélange ?

On donne la masse molaire :  $M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 2) Réponses

#### Réponses :

a) le couple  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  étant au-dessus du couple  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ , nous aurons :  $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$

b) Quantité de matière de réactifs en présence :

M.DABIRE Your

$$\bullet \quad n_{\text{Cu}^{2+}} = (\text{Cu}^{2+}) \times V = 5 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\bullet \quad n_{\text{Fe}} = m / M(\text{Fe}) = 0,224 / 56 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il y a plus d'atomes de fer Fe que d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  donc tous les ions  $\text{Cu}^{2+}$  vont disparaître en formant :

$n_{\text{Cu}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de cuivre métal et  $n_{\text{Fe}^{2+}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et en laissant en excès

$n_{\text{Fe}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} - 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de métal fer Fe

On en déduit la masse du dépôt de cuivre soit :  $m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M(\text{Cu}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \times 63,5 = \mathbf{0,159 \text{ g}}$

La masse de fer excédentaire sera :  $m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \times M(\text{Fe}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \times 56 = \mathbf{0,084 \text{ g}}$

La concentration de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  sera :  $(\text{Fe}^{2+}) = n_{\text{Fe}^{2+}} / V = 2,5 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$