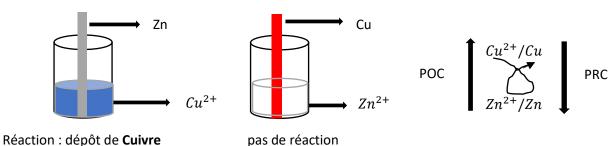
CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE QUALITATIVE DE QUELQUES COUPLES REDOX M^{n+}/M

En réalisant des réactions d'oxydoréduction, il est possible de classer les métaux selon leur pouvoir réducteur

I. EXPERIENCES CONCERNANT DES COUPLES ION METALLIQUE/METAL

1. Rappel : Couple Cu^{2+}/Cu et Zn^{2+}/Zn



Zn est plus **réducteur** que Cu et Cu^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+}

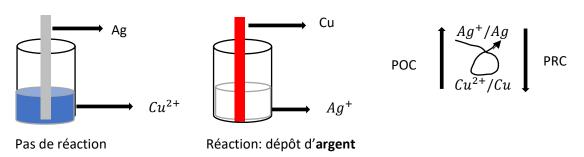
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

L'équation-bilan s'écrit :

2. Couple Cu^{2+}/Cu et Ag^{+}/Ag



Cu est plus **réducteur** que Ag et Ag^+ est plus oxydant que Cu^{2+}

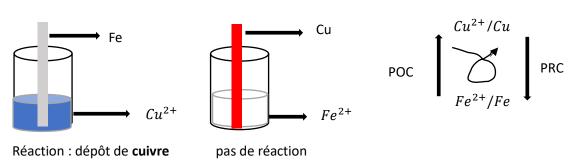
$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$

$$2(Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag)$$

$$Cu + 2Ag^{+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Ag$$

L'équation-bilan s'écrit :

3. Couple Cu^{2+}/Cu et Fe^{2+}/Fe



Fe est plus **réducteur** que Cu et Cu^{2+} est plus oxydant que Fe^{2+}

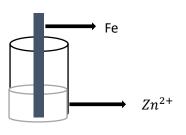
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

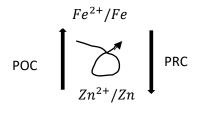
L'équation-bilan s'écrit :

$$Cu^{2+} + Fe \rightarrow Fe^{2+} + Cu$$

4. Couple Zn^{2+}/Zn et Fe^{2+}/Fe



 Fe^{2+}



Pas de réaction

réaction : dépôt de fer

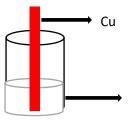
Zn est plus **réducteur** que Fe et Fe^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+}

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$

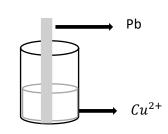
$$Zn + Fe^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe$$

L'équation-bilan s'écrit :

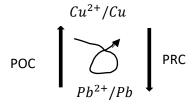
5. Couple Cu^{2+}/Cu et Pb^{2+}/Pb



Pas de réaction



réaction : dépôt de **Cu**



Pb est plus **réducteur** que Cu et Cu^{2+} est plus oxydant que Pb^{2+}

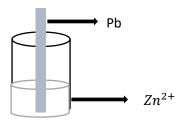
$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^{-}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

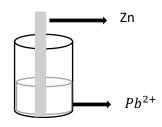
$$Pb + Cu^{2+} \rightarrow Pb^{2+} + Cu$$

L'équation-bilan s'écrit :

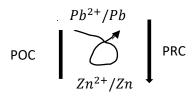
6. Couple Zn^{2+}/Zn et Pb^{2+}/Pb



Pas de réaction



réaction : dépôt de Pb

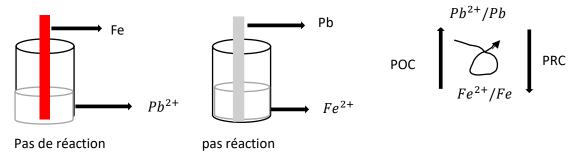


Zn est plus **réducteur** que Pb et Pb^{2+} est plus oxydant que Zn^{2+}

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$
 $Zn + Pb^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Pb$

L'équation-bilan s'écrit :

7. Couple Fe^{2+}/Fe et Pb^{2+}/Pb



Aucun phénomène n'est décelable. On devrait observer en principe un dépôt de plomb sur la lame de fer. La réaction entre le fer Fe et les ions plomb Pb^{2+} est très lente et le dépôt de plomb est peu visible.

La classification électrochimique qualitative basée sur l'observation de dépôt métallique présente des limites. Pour pouvoir classer ces deux couples, on utilisera une autre méthode <u>: classification</u> quantitative

Fe est plus **réducteur** que Pb et Pb^{2+} est plus oxydant que Fe^{2+}

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

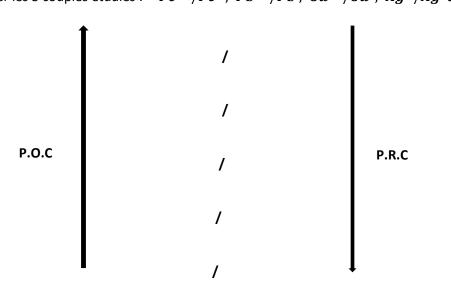
$$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$$

$$Fe + Pb^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Pb$$

L'équation-bilan s'écrit :

II. CLASSIFICATION DES COUPLES REDOX ETUDIES

Classer les 5 couples étudiés : Fe^{2+}/Fe , Pb^{2+}/Pb , Cu^{2+}/Cu , Ag^{+}/Ag et Zn^{2+}/Zn



III. PLACE DU COUPLE $H_3 O^+$ DANS LA CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES COUPLES ION METALLIQUE/ METAL M^{n+}/M

1. Solution acide

Rappels classe de 2^{nde} S

solution acide
$$\rightarrow n_{H_30^+} > n_{0H^-}$$

solution basique
$$\rightarrow n_{0H^-} > n_{H_30^+}$$

Ce sont des solutions qui contiennent des ions hydronium ou oxonium H_3O^+ en quantité importante Exemple de solutions acides de volume V_a et de concentration molaire C_a

Solution d'acide chlorhydrique : $(H_3O^+ + Cl^-)$

$$n_{H_3O^+} = C_a V_a$$

Solution d'acide sulfurique : $(2H_30^+ + SO_4^{2^-})$

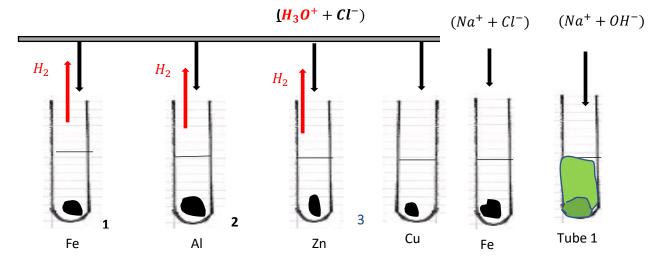
$$n_{H_3O^+} = 2 C_a V_a$$

Solution d'acide nitrique : $(H_30^+ + NO_3^-)$

$$n_{H_3O^+} = C_a V_a$$

2.Action de solution acide

Dans 5 tubes à essai, on dépose de la poudre des métaux suivants : fer aluminium, zinc cuivre et plomb, puis on ajoute, dans chaque tube, quelques gouttes de solution d'acide chlorhydrique



Observation:

- L'acide chlorhydrique réagit avec le fer Fe, l'aluminium Al et le zinc Zn avec dégagement de dihydrogène H_2 . Par contre, il ne réagit pas avec le cuivre.
- Une solution de chlorure de sodium $(Na^+ + Cl^-)$ n'attaque pas le métal fer Fe: pas de dégagement de dihydrogène.
- On récupère les solutions des tubes 1,2,3 après filtration et on réalise le test à la soude. On obtient dans les tubes 1,2 et 3 respectivement des précipités vert $Fe(OH)_2$, blanc $Al(OH)_3$ et blanc $Zn(OH)_2$

Interprétation:

L'ion chlorure n'est pas responsable de l'attaque du métal

Le test à la soude révèle la présence des ions métalliques Fe^{2+} , Al^{3+} et Zn^{2+} respectivement dans les tubes 1, 2 et 3 (formation de précipités d'hydroxyde métallique)

Lors de la réaction entre la solution d'acide chlorhydrique et le métal M, les ions hydronium H_3O^+ sont transformés en dihydrogène H_2 et les atomes du métal M sont transformés en ion métallique M^{n+}

Demi - équation électronique associée au couple $H_3O^+/H_2: 2H_3O^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2 + 2H_2O$

• Réaction entre les ions hydronium et le fer

Fe est plus réducteur que H_2

Fe
$$\rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

2 $H_3O^+ + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2H_2O$

 $\begin{array}{c}
H_3O^+/H_2\\
\hline
Fe^{2+}/Fe
\end{array}$

L'équation-bilan s'écrit :

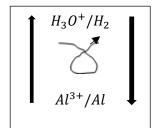
$$2 H_3 O^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2 H_2 O$$

• Réaction entre les ions hydronium et l'aluminium

Al est plus réducteur que H_2

$$2(Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-})$$

$$3(2H_3O^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2H_2O)$$



L'équation-bilan s'écrit :

$$6\,H_3O^+ + 2\,Al \,\,\rightarrow\,\, 2Al^{3+} + 3\,H_2 + 6\,H_2O$$

$$3 H_3 O^+ + Al \rightarrow Al^{3+} + \frac{3}{2} H_2 + 2 H_2 O$$

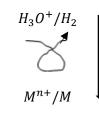
• <u>Le cuivre n'est pas attaqué par l'ion hydronium : Cu est moins réducteur que </u>*H*₂

$$\begin{array}{c|c}
Cu^{2+}/Cu \\
\hline
\\
H_3O^+/H_2
\end{array}$$

GENERALISATION: Réaction entre les ions hydronium et un métal M

Le métal **M** plus **réducteur** que H_2

$$n H_3 O^+ + M \rightarrow M^{n+} + \frac{n}{2} H_2 + n H_2 O$$

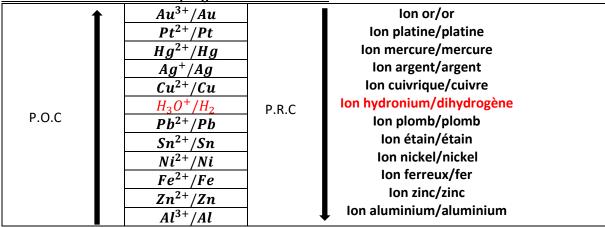


Remarque:

- Par souci de simplification, le couple H_3O^+/H_2 est remplacé par H^+/H_2
- Tous les métaux plus réducteurs que le dihydrogène H_2 sont attaqués par l'ion H_3O^+
- Le cuivre Cu n'est pas attaqué par une solution d'acide chlorhydrique et par une solution sulfurique mais par une solution d'acide nitrique. Le couple redox mis en jeu est :NO₃⁻/NO L'ion nitrate NO₃⁻ réagit avec le cuivre avec dégagement de monoxyde d'azote NO qui, en présence d'air, donne du dioxyde d'azote (gaz roux)

Cf: cours notion de couple oxydant-réducteur: action de l'acide nitrique sur le cuivre)

3. Classification électrochimique générale des métaux



Exercices d'application

Données:

Elément chimique	Zn	Fe	Ag	Cu	Al
Masse molaire en $g. mol^{-1}$	65,4	56	108	63,5	27

Exercice n°1

Calculer le volume de dihydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, que l'on obtient si, sur une plaque de 19,62 g de zinc, on fait agir : a) de l'acide chlorhydrique en excès.

b) 75 cm 3 d'une solution d'acide sulfurique à 2 $mol.L^{-1}$.

Exercice n°2:

On ajoute 1,5 g de limaille de fer dans 100 cm³ d'une solution de nitrate d'argent. Après agitation, filtration et séchage du résidu solide, celui-ci pèse 3,5 g.

- 1) Montrer qu'a priori, deux solutions sont possibles, selon les quantités respectives de fer et de nitrate d'argent.
- 2) Montrer qu'une seule de ces solutions est compatible avec les données.
- 3) Calculer la concentration molaire en ions argent dans la solution initiale de nitrate d'argent.
- 4) Calculer les pourcentages en masse de l'argent et du fer dans le résidu solide.

Exercice n°3

1°) Dans un tube à essai bouché, on a agité longuement une solution de sulfate de cuivre $(Cu^{2+} + SO_4^{2-})$ avec de la poudre de fer

Ecrire l'équation bilan de la réaction et préciser les couples redox mis en jeu

2°) Lorsque la solution de sulfate de cuivre est décolorée, on la filtre et on recueille un résidu solide que l'on rince et sèche. Quelle est la masse du résidu solide et quelle est sa composition centésimale massique sachant que l'on a mélangé 2,5 g de fer Fe et 15 mL d'une solution molaire de sulfate de cuivre.

Exercice n°4

Un clou en fer de masse m=6,72~g est plongé dans un volume $V_a=80~mL$ d'une solution diluée d'acide sulfurique de concentration $C_a=1,5~mol.\,L^{-1}$.

La réaction terminée, on ajoute dans la solution un peu de solution d'hydroxyde de sodium, un précipité apparait

- 1. Quelle est la nature de ce précipité ?
- 2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de précipitation
- 3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction entre le fer et les ions hydronium de la solution d'acide sulfurique
- 4. Calculer le volume de gaz dégagé si, dans les conditions de l'expérience, une mole de gaz occupe un volume de $24\,L$

5. Après évaporation de l'eau, on obtient un composé ionique. Donner sa formule statistique, son nom et sa masse

Exercice n°5:

On traite 0,5 g d'un alliage métallique formé de cuivre ${\bf Cu}$, de Zinc ${\bf Zn}$ et d'aluminium ${\bf Al}$ par 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 $mol.\,L^{-1}$. Le dégagement gazeux observé a un volume de 0,3 L.

On prélève 50 mL de la solution obtenue après réaction puis on y trempe une lame d'aluminium décapée. On recueille 12,5 mg d'un dépôt métallique.

- 1. Ecrire les équations-bilan des réactions traduisant le dégagement gazeux et le dépôt métallique.
- 2. Déduire des données numériques la composition massique de l'alliage

Volume molaire gazeux : $V_m = 24 L. mol^{-1}$

Extrait du classement de quelques couples