

TP n° 13 : Diagrammes potentiel-pH, oxydoréduction, constantes thermodynamiques

TABLE DES MATIÈRES

1. Diagramme $E = f(\text{pH})$ du fer [1, p 184]	1
1. 1. Protocole	1
1. 2. Questions	1
2. Stabilité du cuivre(I)	8
2. 1. Protocole [1, p 269]	8
2. 2. Questions	8
3. Anodisation de l'aluminium	15
3. 1. Protocole [2, p182]	15
4. Précipitation des ions aluminium(III)	17
4. 1. Protocole [3, p 155]	17
4. 2. Questions	17

LEÇONS POSSIBLES

- Oxydants et réducteurs (Lycée)
- Chimie analytique quantitative et fiabilité
- Évolution spontanée d'un système chimique
- Détermination de constantes d'équilibre
- Évolution et équilibre chimique
- Diagrammes potentiel-pH (construction exclue)
- Corrosion humide des métaux
- Solubilité

CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- Détecter la présence d'un ion, choisir un témoin pertinent pour effectuer une analyse qualitative.
- Capacité numérique : tracer et exploiter une courbe d'étalonnage à l'aide d'un tableur
- Estimer la valeur du volume à l'équivalence.
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.
- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire sélectivement des ions d'un mélange par précipitation.
- Proposer et mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique solide dissoute dans l'eau.
- Capacité expérimentale : mettre en œuvre un protocole pour étudier l'influence du pH et de la température sur la solubilité d'une espèce chimique.
- Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.
- étalonner un pH-mètre et mesurer un pH.
- Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction.
- Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
- Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau.

- À partir d'expériences ou de données expérimentales, identifier un transfert d'électrons entre des espèces chimiques et en déduire la réaction d'oxydo-réduction modélisant la transformation
- Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés
- Citer un exemple d'application industrielle des diagrammes potentiel-pH
- Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.

TABLE DES MATIÈRES

1. DIAGRAMME $E = f(\text{pH})$ DU FER [1, P 184]

1.1. Protocole

Suivre le protocole du Porteur de Buchères (premier protocole fourni), le second protocole est celui du Cachau Hereillat[4, p 232].

1.2. Questions

- Qu'est-ce que c'est le sel de Mohr? Quelle est sa formule chimique?
- Pourquoi les solutions de fer (III) sont-elles toujours préparées en milieu acide? c) Les solutions de fer (II) sont-elles stables?
- Qu'est-ce que la rouille? Comment se forme-t-elle?
- Quel potentiel pourrait-on s'attendre en présence de la couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$? Expliquer la différence avec la valeur obtenue.
- Quelles sont les parties principales d'une électrode de verre combinée?
- Comment peut-on prévoir les pH auxquels on observe la variation de pente dans le diagramme?
- Pourquoi les différents segments du tracé expérimental ne se raccordent pas par des points anguleux comme le tracé théorique suivant?
- Que valent les pentes sur le diagramme, correspondent-elles aux pentes attendues?
- Est-ce que le diagramme indique toutes les espèces en présence?

5.2.4 Influence du pH et de la complexation sur le potentiel du couple fer (III)/fer (II)

Durée de l'expérience : expérience A : de 30' à 45' ; expérience B : 5'

Réactifs : Exp A :

- chlorure de fer (III) (FeCl_3) à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- sel de Mohr à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dangers et sécurité : soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Corrosif**), solutions de fer (II) et fer (III) acidifiées (en général par H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), fluorure de sodium à l'état solide (**Toxique**) : porter des gants et des lunettes et éviter le rejet dans l'environnement. Cyclohexane (**Nocif, Facilement inflammable et Dangereux pour l'environnement**) : utiliser sous hotte.

Matériel : Exp A :

- 1 électrode de platine, 1 électrode ECS,
- 1 électrode de verre de préférence combinée,
- 1 millivoltmètre, 1 pH-mètre, 1 agitateur magnétique,
- 2 pipettes graduées de 10 mL, pipettes Pasteur,
- 1 éprouvette graduée de 30 mL.

Mode opératoire :

A. Tracé du diagramme potentiel-pH du couple Fe (III)/Fe (II)

Dans un bécher, mélanger 10 mL de FeCl_3 à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de sel de Mohr à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter environ 80 mL d'eau.

Plonger dans la solution une électrode de verre combinée (voir remarque) pour la mesure du pH et les électrodes de platine et de référence ECS pour la mesure de la différence de potentiel. Agiter.

Additionner goutte à goutte, à l'aide d'une pipette Pasteur munie d'une poire, une solution de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et noter simultanément la valeur du pH et de ΔE jusqu'à pH 2,5 environ, en attendant suffisamment longtemps la stabilisation de la mesure. Poursuivre les mesures, en additionnant, toujours goutte à goutte, une solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'à pH 10 environ. Observer la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$: rouille entre pH 2 et pH 3 puis l'apparition d'une couleur verte due à $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à pH plus élevé.

Tracer $E_{\text{pt}} = \Delta E_{\text{mesuré}} + E_{\text{ECS}}$ en fonction du pH ($E_{\text{ECS}} = 0,244 \text{ V}$).

B. Influence de la complexation et réactivité

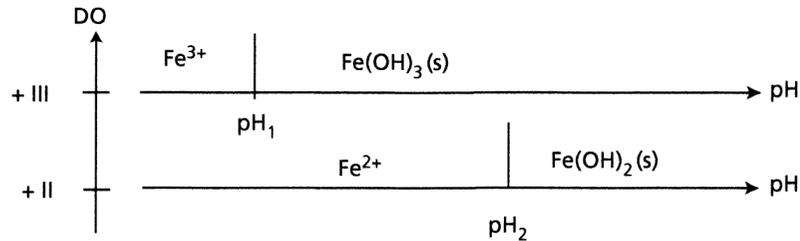
Ajouter quelques gouttes de KI à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un premier tube à essais contenant environ 2 mL de chlorure de fer (III) à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 mL d'eau distillée et dans un deuxième tube à essais contenant environ 2 mL de chlorure de fer (III) à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 mL de fluorure de sodium à $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Boucher et agiter. Ajouter alors quelques mL de cyclohexane afin d'extraire le diiode éventuellement formé. La coloration rose du diiode n'est observée que dans le premier tube à essais.

Remarques concernant l'expérience

- Les solutions de sel de Mohr et surtout de chlorure de fer (III) sont préparées en milieu acide sulfurique pour éviter la formation des hydroxydes. La variation du pH peut donc être faible au départ, la soude servant à neutraliser l'acide. Une quantité assez importante de soude peut être nécessaire. Le pH peut ensuite augmenter de façon plus brutale. Il faut veiller à diminuer les quantités de soude ajoutées en conséquence, d'où l'ajout de soude moins concentrée en milieu d'expérience.
- Si l'on ne dispose pas d'électrode de verre combinée, on peut bien sûr employer une électrode de verre simple associée à une électrode de référence. L'emploi ici d'une électrode combinée est simplement plus pratique pour des questions de place dans le bécher !

A Tracé du diagramme E-pH

On étudie l'évolution du potentiel du couple Fer (III)/Fer (II) en fonction du pH. Les espèces du fer mises en jeu à ces deux degrés d'oxydation en fonction du pH sont représentées ci-après :



• pH_1 représente le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3(s)$. Pour une concentration initiale en ions Fe^{3+} de $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (conditions de l'expérience) et en négligeant la variation du volume lié à l'ajout de soude, on peut écrire que la précipitation débute lorsque $[Fe^{3+}]_0 [HO^-]^3$ atteint la valeur du produit de solubilité K_{s1} de $Fe(OH)_3$, c'est-à-dire lorsque $[HO^-]$ est telle que :

$$[HO^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{[Fe^{3+}]_0}}$$

ce qui implique $pH_1 = 2,3$ avec $K_{s1} = 10^{-37}$.

• De la même façon, on peut calculer le pH, $pH_2 = 7,5$, de début de précipitation de l'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2(s)$ avec $K_{s2} = 10^{-15}$.

• On s'attend donc à observer trois portions de droites $E = f(pH)$ dont les expressions théoriques sont données ci-dessous :

– Pour $pH \leq 2,3$: $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$(1) E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_0}{[Fe^{2+}]_0} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ$$

– Pour $2,3 \leq pH \leq 7,5$: $Fe(OH)_3(s) + e^- + 3H^+ = Fe^{2+} + 3H_2O$

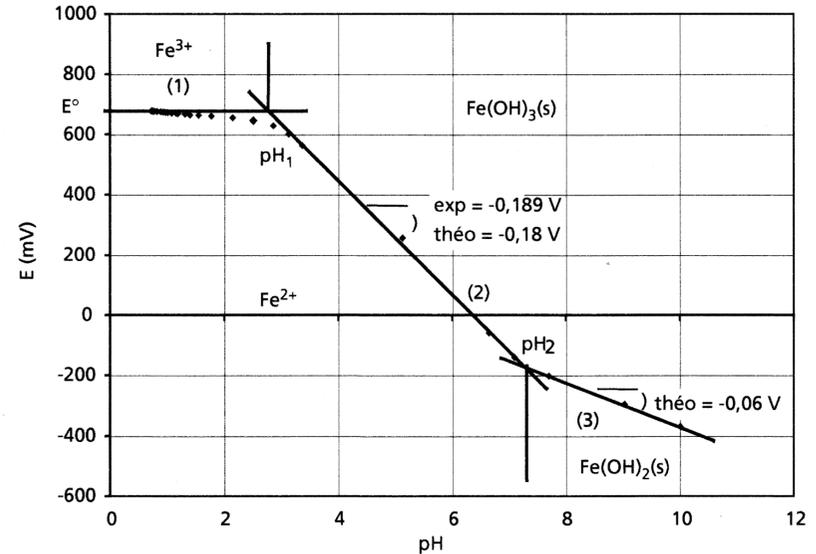
$$(2) E = E_{Fe(OH)_3/Fe^{2+}}^\circ + 0,06 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{2+}]_0} = a - 0,18pH \quad \text{avec } a = \text{constante}$$

– Pour $pH \geq 7,5$: $Fe(OH)_3(s) + e^- + H^+ = Fe(OH)_2(s) + H_2O$

$$(3) E = E_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2}^\circ + 0,06 \log [H^+] = b - 0,06pH \quad \text{avec } b = \text{constante}$$

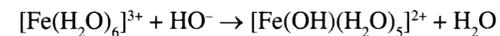
Résultats et discussion

Une expérience a conduit au tracé suivant :



• Les points expérimentaux obtenus sont conformes à l'allure générale du diagramme potentiel – pH attendu. On constate néanmoins une légère diminution du potentiel avec le pH avant que la précipitation de l'hydroxyde de fer (III) n'ait commencé ce qui conduit aussi à l'absence de rupture de pente nette au début de la précipitation à pH_1 .

Cette observation expérimentale est due au caractère acide des ions Fe^{3+} en solution aqueuse, en réalité complexés sous forme d'hexaaquacomplexe $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ et à leur réaction sur les ions hydroxyde selon :



L'existence de ces complexes intermédiaires (dont la formation peut être visuellement observée par l'intensification de la couleur brune de la solution au cours des premiers ajouts de soude) a pour effet d'abaisser progressivement la valeur du potentiel jusqu'à la précipitation.

• La valeur initiale du potentiel mesurée ici à $0,68 \text{ V}$ correspond bien à la valeur théorique attendue pour le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} en milieu acide sulfurique. On trouve dans les tables $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0,77 \text{ V}$ mais la complexation des ions Fe^{3+} par les ions sulfate a pour effet d'abaisser la valeur de ce potentiel standard.

➤ Précipitation de $Fe(OH)_3$

Le pH de début de précipitation de $Fe(OH)_3$, obtenu à l'intersection des segments (1) et (2), est mesuré ici à $pH_1 = 2,7$ ce qui correspond sensiblement à la valeur calculée dans la partie principe.

La pente du segment (2) relative à la frontière entre $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ et Fe^{2+} vaut en théorie $-0,18 \text{ V}$ (voir principe) et mesure ici environ $-0,19 \text{ V}$. L'accord est donc satisfaisant. Ce résultat est en général retrouvé avec une bonne reproductibilité.

► Précipitation de Fe(OH)_2

Une deuxième rupture de pente est observée pour un pH de l'ordre de 7,5 en accord avec la valeur attendue pour pH_2 . La pente du segment (3) relative à la frontière entre $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ et $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$ qui suit, conduit par contre à une valeur en général peu reproductible, raison pour laquelle la valeur expérimentale obtenue ici n'a pas été reportée sur le graphe. Le potentiel mesuré se stabilise en effet difficilement du fait de l'équilibre hétérogène mis en jeu entre les deux hydroxydes solides.

- Voir les applications liées à ce diagramme fiche n° 3 chap. 10.

3 D.6 Influence du pH sur le potentiel d'électrode du couple fer(III) / fer(II), diagramme $E = f(\text{pH})$

Durée : Préparation 20 min Manipulation 10 min ¹	Bibliographie : [5] [13] [19] [27][31] [90]
---	---

Prérequis Savoir : - utiliser un pH-mètre ; - utiliser un millivoltmètre.	Objectifs - Déterminer le potentiel apparent d'une électrode en fonction du pH.	Thème d'enseignement - Diagrammes $E = f(\text{pH})$; - Degrés d'oxydation de l'élément fer.
---	---	--

Matériel Bécher de 250 mL (forme haute) 1 pH-mètre, 1 millivoltmètre, 1 électrodes verre, ECS ² et platine (ou combinées : verre – ECS et Pt – Ag/AgCl) agitateur magnétique, barreau aimanté flacon compte gouttes (H ₂ SO ₄), 25 mL 1 flacon compte gouttes (NaOH 5 et 2M), 25 mL tubes à essais 6	Réactifs Fe ^{II} (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 6 H ₂ O, sel de MOHR, solution à 0,1 mol·L ⁻¹ , 20 mL Fe ^{III} (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ 12 H ₂ O, alun ferrique ammoniacal, solution à 0,1 mol·L ⁻¹ , 20 mL NaOH, solutions à environ 5 et 2 mol·L ⁻¹ , 50 mL, ■ H ₂ SO ₄ à ~ 1 mol·L ⁻¹ , ~ 20 mL, ■ Solutions tampon de pH : 2,0 ; 7,0 et 4,0, 50 mL
---	--

Principe
On se propose de tracer le diagramme $E = f(\text{pH})$ relatif à l'élément fer, en se limitant aux espèces en solution Fe²⁺_(aq) et Fe³⁺_(aq) et aux espèces précipitées, Fe(OH)_{2(s)} et Fe(OH)_{3(s)}.

Mode opératoire 
Dans un bécher de 250 mL de forme haute, introduire 20 mL de solution de sel de MOHR et 20 mL de solution d'alun ferrique ammoniacal, (pipette jaugée). On réalise ainsi un mélange équimolaire d'ions fer(II) et fer(III). Placer les électrodes. Veiller à leur immersion correcte !
Acidifier le milieu à l'aide de la solution d'acide sulfurique si nécessaire³ (compte goutte) jusqu'à pH ≈ 1. Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium (compte goutte) afin d'augmenter progressivement et régulièrement le pH de la solution jusqu'à pH ≈ 12. Relever soigneusement les valeurs prises par le pH et le potentiel au cours de l'addition de soude.
Observer l'apparition du précipité d'hydroxyde de fer(III) puis de celui de fer(II). Noter sa couleur et le pH pour lequel il est permanent.
Tracer la courbe correspondante $E = f(\text{pH})$ et déterminer la fonction $E = f(\text{pH})$ délimitant les différents domaines en précisant la pente de la droite représentative et la nature des espèces prédominantes.
Effectuer les tests qualitatifs (voir fiche 3 C.7, §d) mettant en évidence :
- le pouvoir oxydant du fer (III) vis à vis des ions iodure, en milieu tamponné à pH = 2 ;
- le pouvoir oxydant des ions I₃⁻ vis à vis des ions Fe²⁺, en milieu tamponné à pH = 7.
Déterminer le pH où il y a inversion du sens de la réaction.

¹ Avec la courbe tracée pendant la préparation et la collecte de trois ou quatre couples de valeurs (E , pH) devant le jury.
² Voir **Avertissement**.
³ Les solutions étant préparées en milieu acide sulfurique, le pH est en général déjà relativement bas (< 1).

i

Compléments théoriques
Les hydroxydes de fer(II) et de fer(III) précipitent dans des conditions de pH précises : l'établissement du diagramme $E = f(\text{pH})$ permet de déterminer une valeur approchée du produit de solubilité de ces hydroxydes. L'établissement du diagramme est détaillé dans la fiche 1.8, p. 38.

Compléments pratiques
Ajouter l'acide sulfurique très lentement à l'aide d'un flacon compte gouttes. Si l'on ajoute trop d'acide, le pH ne diminuera pas indéfiniment ! Par contre la soude devra réagir avec cet excès d'acide et l'on aura l'impression que le pH « ne veut pas monter » ! On est alors tenté d'augmenter la « dose » de soude et... on « rate » les premiers points... Il est parfaitement inutile de noter le volume de soude ajouté : seul le pH atteint nous intéresse...

Compléments culturels
Le fer est un métal ductile et malléable : de ce fait, il est travaillé depuis l'Antiquité. Ses propriétés mécaniques dépendent beaucoup du degré de pureté du métal. Les aciers présentent des propriétés très différentes car ce sont des alliages soit avec le carbone soit avec des éléments tels que chrome, manganèse etc. Elles peuvent être très nettement modifiées par des traitements thermiques.
Le fer est sujet à une corrosion importante, ce qui explique qu'il subsiste peu d'objets anciens en fer, alors que l'on retrouve des objets en or, argent, cuivre ou bronze.
Les minerais de fer sont essentiellement des oxydes, magnétite, Fe₃O₄, hématite, Fe₂O₃ mais aussi des sulfures, chalcopyrite, CuFeS₂, ou disulfure FeS₂ qui cristallise soit sous forme de marcassite, si le pH du milieu est neutre ou acide, soit sous forme de pyrite (plus fréquente, qui cristallise en milieu alcalin). Après « grillage » (pour les sulfures) les oxydes sont réduits par le carbone à température élevée. Le métal se sature en carbone, son point de fusion est abaissé, et on peut ainsi le recueillir sous forme de **fonte** liquide.

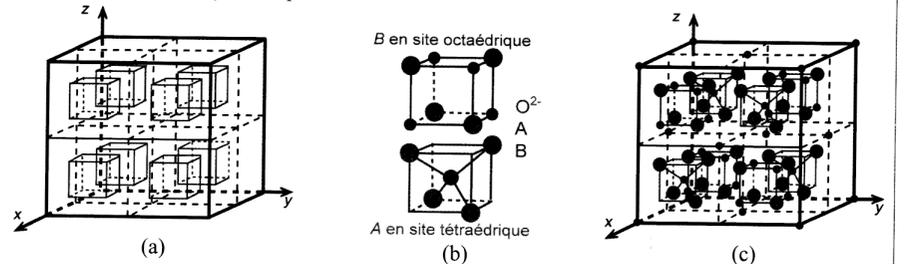


Fig. 3 D.6a : représentation de la structure spinelle inverse de la magnétite, Fe^{III}_{tét}(Fe^{II}Fe^{III})_{oct}O₄.
En (a), schématisation de la distribution des ions et de leur environnement. La maille est divisée en huit « petits cubes » d'arête $a/2$ à l'intérieur desquels on dispose huit cubes d'arête $a/4$, en alternance, les cubes bleus correspondant aux atomes en site tétraédrique ($A = \text{Fe}^{3+}$) et les cubes rouges aux atomes en site octaédrique ($B = \text{Fe}^{3+}$ et Fe^{2+}).
En (b), disposition relative de A, B et O²⁻ aux sommets des cubes d'arête $a/4$.
En (c), structure complète (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ou, selon la représentation actuelle, $Fd\bar{3}m$).

Mesures

Les valeurs de E ont été relevées en utilisant une électrode combinée, $E_{\text{Ref}}^0 = 0,222 \text{ V}$. Elles ont été ramenées à leurs valeurs par rapport à l'électrode à hydrogène pour établir le tableau 3 D.6.

Tab. 3 D.6 : Variation du potentiel d'une solution équimolaire en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction du pH de cette solution.

pH	1,08	1,21	1,39	1,48	1,64	1,82	2,04	2,19	2,29	2,39	2,49
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,69	0,69	0,69	0,68	0,68	0,68	0,67	0,67	0,67	0,67	0,66
pH	2,59	2,71	2,8	2,88	2,97	3,02	3,09	3,1	3,12	3,25	3,3
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,66	0,66	0,65	0,65	0,64	0,64	0,63	0,63	0,62	0,61	0,60
pH	3,44	3,87	3,97	4,10	4,3	4,41	4,53	4,67	4,76	4,86	4,94
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,58	0,51	0,48	0,46	0,44	0,40	0,38	0,36	0,34	0,32	0,30
pH	5,02	5,17	5,32	5,46	5,65	5,81	5,94	6,13	6,32	6,52	6,67
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	0,28	0,24	0,21	0,19	0,15	0,12	0,09	0,05	0,01	-0,04	-0,07
pH	6,81	6,82	6,93	7,00	7,23	7,64	7,99	8,07	8,19	8,28	8,32
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,10	-0,13	-0,15	-0,17	-0,22	-0,26	-0,26	-0,27	-0,28	-0,29	-0,30
pH	8,44	8,57	8,71	8,85	8,98	9,09	9,22	9,35	9,5	9,67	9,9
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,32	-0,32	-0,33	-0,34	-0,35	-0,36	-0,37	-0,38	-0,40	-0,41	-0,45
pH	10,3	10,71	10,84	10,95	11,02	11,14	11,23	11,3	11,4	11,57	11,67
$E_{(\text{ENH})} / \text{V}$	-0,48	-0,49	-0,50	-0,51	-0,52	-0,53	-0,54	-0,54	-0,55	-0,56	-0,57

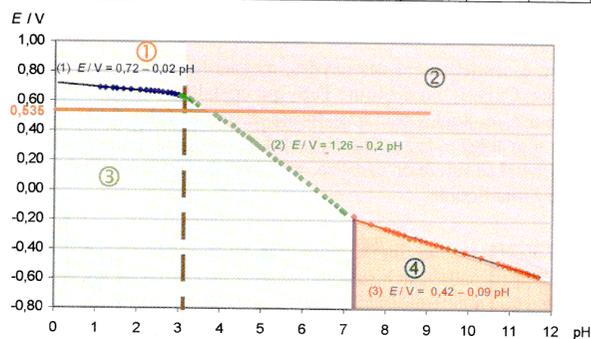


Fig. 3 D.6b : évolution du potentiel en fonction du pH d'une solution équimolaire en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Interprétation et calculs

Si l'on compare les résultats obtenus avec le tracé représenté par la figure Fig. 1 .8e p. 41, on peut noter un accord globalement satisfaisant.

- (1) $E / V = 0,72 - 0,02 \text{ pH}$
- cette droite représente la limite d'existence entre les espèces $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ (domaine ①) et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (domaine ③). Elle devrait être indépendante du pH. La décroissance légère est due à la présence de complexes $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ dont nous n'avons pas tenu compte dans l'établissement du diagramme calculé.
- D'autre part cette droite devrait se placer à $E / V = 0,77$ (potentiel de référence tabulé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). En fait, cette valeur dépend du milieu donc de l'environnement des ions fer(II) et fer(III). Cette manipulation est effectuée en milieu sulfurique : la valeur de E dans un milieu contenant $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique est tabulée à $\sim 0,68 \text{ V}$, [24], p. 198.

- (2) $E / V = 1,26 - 0,2 \text{ pH}$

Cette droite correspond à la limite d'existence entre les espèces chimiques $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ (domaine ②) et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ (domaine ③). L'équation de cette droite est $E / V = 1,13 - 0,18 \text{ pH}$ lorsque la concentration de tracé C_0 est égale à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'ordonnée à l'origine dépend de cette concentration C_0 . En mélangeant des volumes égaux de solutions à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, la concentration de tracé est de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'ajout de solution concentrée d'hydroxyde de sodium modifie la concentration des espèces (et la force ionique) tout au long de la manipulation. L'accord est cependant très correct entre les expressions calculée et expérimentale.

- (3) $E / V = 0,42 - 0,09 \text{ pH}$

Cette droite correspond à la limite d'existence entre les espèces solides $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (domaine ②) et $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (domaine ④). L'équation de cette droite est indépendante de la concentration de tracé ; nous avons établi que cette équation s'écrit $E / V = 0,24 - 0,059 \text{ pH}$. L'écart entre valeurs mesurée et calculée est plus important. Cela s'explique par la difficulté à obtenir une valeur stable du potentiel : les équilibres s'établissent lentement et l'on doit relever les valeurs « au vol ».

Les résultats obtenus sont néanmoins globalement en accord avec la théorie.

Afin de compléter le diagramme il faut encore écrire l'espèce prédominante dans chaque domaine. Pour cela on complète le graphique avec deux droites verticales permettant de séparer les domaines d'existence de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ d'une part et $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ d'autre part.

Cela nous permet de déduire les valeurs des produits de solubilité des deux précipités, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ en recherchant les valeurs du pH d'intersection des droites 1 et 2 d'une part, 2 et 3 d'autre part.

On obtient les deux valeurs de pH suivantes :

- $\text{pH}_1 = 3,1$; on a alors : $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$

$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{HO}^{-}]^3 = [\text{Fe}^{3+}] (K_e / [\text{H}^+])^3$ soit la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, $K_{s1} = 2,5 \times 10^{-35}$ alors que la valeur tabulée, est égale à $10^{-38,6}$, à force ionique nulle¹.

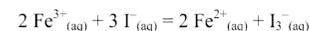
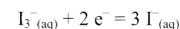
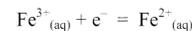
- $\text{pH}_2 = 7,2$; on a alors : $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$

$K_s = [\text{Fe}^{2+}] [\text{HO}^{-}]^2 = [\text{Fe}^{2+}] (K_e / [\text{H}^+])^2$ soit la valeur, dans les conditions de concentration expérimentales, $K_{s2} = 1,4 \times 10^{10}$ alors que la valeur tabulée est égale à $10^{15,1}$, toujours à force ionique nulle.

Là encore, les résultats obtenus sont assez satisfaisants, compte tenu :

- de la force ionique importante et variable en cours d'expérience ;
- de la lenteur avec laquelle les équilibres s'établissent.

L'allure du diagramme est bien conforme à ce que l'on attend. En traçant la frontière entre les espèces I_3^- et I^- , à $E / V = 0,535$ (voir fiche 1 .8, p. 42), on met en évidence le pH d'inversion de la réaction :



On lit $\text{pH} \approx 4$ sur le diagramme de la figure 3 D.6b : à $\text{pH} < 4$, les ions Fe^{3+} oxydent les ions iodure, à $\text{pH} > 4$, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont oxydés par les ions triiodure.

¹ L'ajout de solution à 2, voire $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de soude fait évoluer la force ionique de la solution en cours de manipulation. Mais en utilisant une solution moins concentrée en hydroxyde de sodium, c'est le volume qui varie considérablement...

2. STABILITÉ DU CUIVRE(I)

2.1. Protocole [1, p 269]

Suivre le protocole du Porteu de Buchères, le protocole du Girard [4, p 34] est donné en complément.

2.2. Questions

- Quel est la nomenclature traditionnelle de l'oxyde de cuivre (I)? Et de l'oxyde de cuivre (II)?
- Pourquoi la cuprite est-elle instable dans l'acide sulfurique?
- Écrire la réaction de dismutation en milieu acide et la réaction des ions Cu^{2+} avec les ions iodure.
- Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure plutôt que le diiode dans les équations de réaction?
- À priori, la réaction entre les ions cuivre (II) et les ions iodure est thermodynamiquement défavorisée (voir le données). En quoi l'existence de l'iodure de cuivre (I), très insoluble, rend-elle la réaction possible?
- Écrire la réaction du diiode (ou en toute rigueur d'ion triiodure) avec le thiosulfate de sodium.
- Pourquoi Cu^+ est absent dans le diagramme potentiel-pH?
- En milieu chlorure concentré l'ion cuivre (I) est stabilisé par formation de différents complexes (CuCl_2^- et CuCl_3^{2-} en particulier) ayant par conséquence la diminution du potentiel du couple Cu^+/Cu et l'augmentation du potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ de telle sorte que la dismutation n'est plus favorable. La solution en présence de complexes chlorés prend une teinte jaune caractéristique. Le cuivre métallique, au contraire, ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique. Sur la base de ces informations expliquer les observations faites pendant la caractérisation du cuivre métallique.

7.2.3 Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) et dosage des ions cuivre (II)

Durée de l'expérience : < 25'

Réactifs :

- oxyde de cuivre (I) solide (oxyde cuivreux Cu_2O)
- acide sulfurique (H_2SO_4) à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- acide chlorhydrique concentré (HCl à environ 35 %)
- éthanoate de sodium solide (NaCH_3COO)
- iodure de potassium solide (KI)
- Thiocyanate d'ammonium solide (NH_4SCN)
- thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- empois d'amidon ou indicateur d'iode

Dangers et sécurité : oxyde de cuivre (I) (**Nocif**), acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Irritant**) : porter des gants et des lunettes. Acide chlorhydrique concentré (**Corrosif**) : travailler sous hotte lors de son utilisation.

Matériel :

- 1 agitateur magnétique chauffant, 1 burette
- 1 entonnoir sur porte entonnoir, papier-filtre,
- 1 éprouvette de 10 mL, 1 erlenmeyer de 250 mL, papier pH

Mode opératoire :

Dismutation :

Placer dans un bécher environ 0,2 g (mais pesé de façon précise) d'oxyde de cuivre (I). Recouvrir de 10 mL environ d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et agiter tout en chauffant légèrement pendant 10 minutes environ. L'oxyde de cuivre (I) se dismutant, la solution bleuit du fait de l'apparition d'ions Cu^{2+} en solution alors que le cuivre solide formé reste en suspension dans la solution.

Filtrer la solution en récupérant le filtrat dans l'erlenmeyer de 250 mL. Rincer le bécher et le filtre avec au minimum 50 mL d'eau distillée de façon à éliminer au mieux les traces bleues sur le filtre. Conserver l'ensemble pour la suite.

Dosage des ions cuivre (II) formés :

Sur le filtrat, ajouter environ 2,8 g d'éthanoate de sodium. Homogénéiser et vérifier à l'aide d'un papier pH que le pH est en gros compris entre 4 et 5. Rajouter un peu d'éthanoate de sodium si le pH est trop acide. Ajouter alors environ 2 g d'iodure de potassium et 1 g de thiocyanate d'ammonium. On observe la formation d'un précipité dû à CuI et la solution devient brune en raison de la formation de diiode (ou de l'ion triiodure). Ajouter environ 100 ml d'eau et titrer par la solution de thiosulfate de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter un peu d'empois d'amidon (ou indicateur d'iode) peu avant l'équivalence (lorsque la teinte brune s'estompe)

et noter la valeur du volume équivalent correspondant à la disparition de la teinte bleue violette alors obtenue (la solution a alors un aspect blanc rose laiteux en raison de la présence de $\text{CuI}(s)$).

Caractérisation du cuivre métallique :

Mettre un bout du papier-filtre avec la partie rouge insoluble restant à l'issue de la dismutation dans un tube à essais. Dans un autre tube, placer quelques grains, rouges aussi, d'oxyde de cuivre (I). Sous la hotte, ajouter 1 à 2 mL d'acide chlorhydrique concentré dans chacun des deux tubes. On observe une couleur jaune dans le tube contenant l'oxyde de cuivre (I) alors que, si tout le Cu_2O a bien été transformé en cuivre, la solution du premier tube reste incolore et les grains de cuivre rouges non dissous sur le filtre.

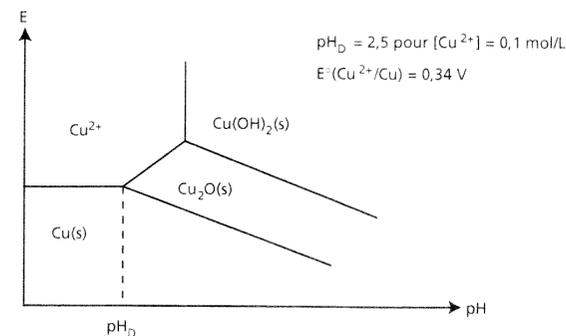
Remarques concernant l'expérience

- Pour effectuer le dosage des ions Cu^{2+} sans précéder de la dismutation, utiliser 10 mL de sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ + 50 mL d'eau à la place du filtrat et procéder au même protocole en supprimant l'ajout d'éthanoate de sodium.
- L'ajout d'éthanoate de sodium pour réajuster le pH aux alentours de 4 - 5 permet d'effectuer le dosage du diiode par les ions thiosulfate dans de bonnes conditions puisqu'en milieu très acide les ions thiosulfate se dismutent lentement.
- Le thiocyanate d'ammonium permet de libérer le diiode adsorbé sur le précipité d'iodure de cuivre (I), CuI . Son ajout est cependant facultatif.
- Il est important de n'ajouter l'empois d'amidon qu'en fin du dosage par les ions thiosulfate, c'est-à-dire lorsqu'il reste très peu de diiode (ou ions triiodure) en solution, pour éviter la formation irréversible d'un précipité noir. Il vaut mieux cependant ici l'ajouter plutôt trop tôt, car le virage, en absence d'emplois d'amidon, est particulièrement difficile à observer.

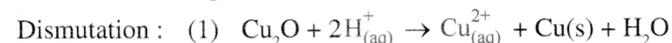
Principe

➤ Dismutation de l'oxyde de cuivre (I) en milieu acide

D'après le diagramme potentiel-pH du cuivre dont l'allure est donnée ci-après, l'oxyde de cuivre (I) se dismute en milieu acide, c'est-à-dire pour un $\text{pH} < \text{pH}_D$.

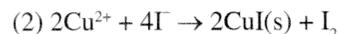


Lorsqu'on fait réagir de l'oxyde de cuivre (I) solide sur l'acide sulfurique, on forme, selon cette dismutation dont l'équation est donnée ci-dessous, des ions cuivre (II) (qui passent en solution aqueuse en lui donnant sa couleur bleue caractéristique) et du cuivre solide (qui reste insoluble).



► Dosage des ions Cu^{2+} formés

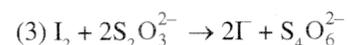
Les ions Cu^{2+} formés réagissent sur l'excès d'ions iodure ajouté selon :



(ou en toute rigueur en présence d'un excès d'ions I^- : $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}(\text{s}) + \text{I}_3^-$).

La réaction est mise en évidence par la précipitation de l'iodure de cuivre (I) et par l'apparition de la couleur brune due au diiode complexé en milieu iodure.

Le diiode formé (ou en toute rigueur d'ion I_3^-) est alors classiquement titré par le thiosulfate de sodium selon :



► Caractérisation du cuivre métallique

Le cuivre métallique formé à l'issue de la dismutation et récupéré sur le filtre a la même couleur rouge que l'oxyde de cuivre (I) initialement utilisé. Ils réagissent par ailleurs de la même façon sur l'acide nitrique concentré. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode de caractérisation qui permette de les distinguer.

Le cuivre (I) est à la fois oxydant dans le couple Cu^+/Cu avec $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\circ = 0,52 \text{ V}$ et réducteur dans le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ avec $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ = 0,16 \text{ V}$. En solution aqueuse, Cu^+ ne peut donc pas exister puisqu'il se dismute spontanément en Cu^{2+} et en Cu^0 (d'où son absence sur le diagramme potentiel-pH présenté plus haut et la dismutation de Cu_2O précédemment présentée).

En milieu chlorure concentré (HCl ici), l'ion cuivre (I) est cependant stabilisé par formation de différents complexes (CuCl_2^- et CuCl_3^{2-} en particulier). La formation de ces complexes entraîne la diminution du potentiel du couple Cu^+/Cu et l'augmentation du potentiel du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ de telle sorte que $E_{\text{Cu}^+ \text{ complexé}/\text{Cu}}^\circ < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \text{ complexé}}^\circ$; la dismutation n'est plus favorable.

Lorsqu'on ajoute l'acide chlorhydrique concentré à l'oxyde de cuivre (I), ce dernier s'y dissout (sans dismutation) et il y a formation des complexes chlorés du cuivre (I). La solution prend une teinte jaune caractéristique. Le cuivre métallique, au contraire, ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.

L'absence de couleur jaune lors de l'ajout d'acide chlorhydrique au solide restant à l'issue de la dismutation permet donc de s'assurer de la disparition de l'oxyde de cuivre (I) et de sa transformation en cuivre métallique.

Résultat du dosage

Une expérience a par exemple conduit à un volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence égal à $V_{\text{eq}} = 13,9 \text{ mL}$ pour une masse d'oxyde de cuivre (I) pesée égale à $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,206 \text{ g}$.

D'après les équations (1), (2) et (3) données dans la partie principe, on a :

– équation (1) $\Rightarrow (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = n_{\text{Cu}_2\text{O}}$

– équation (2) $\Rightarrow (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = 2(n_{\text{I}_2})$

– équation (3) $\Rightarrow (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}} = 2(n_{\text{I}_2})$

On en déduit :

$$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = (n_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{formé}} = (n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})_{\text{versé}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \cdot V_{\text{eq}} = 0,100 \times 13,9 \cdot 10^{-3}$$

$$(n_{\text{Cu}_2\text{O}}) = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Ce qui correspond à une masse de Cu_2O dismutée égale à :

$$(m_{\text{Cu}_2\text{O}})_{\text{dismutée}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \times M_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1,39 \cdot 10^{-3} \times 143 = 0,199 \text{ g}$$

au lieu des 0,206 g initialement pesés. Le rendement de la dismutation est donc de :

$$\frac{0,199}{0,206} \times 100 = 96,6 \%$$

Il faut cependant noter que le rendement expérimentalement obtenu est parfois supérieur à 100 %, ce qui indique une masse de cuivre (II) passée en solution à l'issue de la dismutation supérieure à celle que l'on prévoit d'après l'équation de dismutation. Cette observation est liée à l'« âge » du Cu_2O employé, ce dernier ayant en effet tendance à s'oxyder au cours du temps en CuO à l'air et donc à libérer plus de cuivre (II) que prévu.

1.5 Synthèse et analyse de l'oxyde de cuivre(I) : Cu₂O

Objectifs

- Synthétiser l'oxyde de cuivre(I) Cu₂O (cuprite).
- Etudier les produits obtenus après sa dismutation en milieu acide par gravimétrie et dosage rédox et vérifier le pourcentage massique en cuivre.

Réactifs

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate

Sulfite de sodium

Chlorure de sodium

Borax de sodium

Propanone (acétone)

Solution d'acide sulfurique C ≈ 1,5 mol.L⁻¹

Ethanol à 95°

Solution d'acide éthanoïque (acétique) C ≈ 2 mol.L⁻¹

Solution d'ammoniaque concentrée

Iodure de potassium

Solution titrée de thiosulfate de sodium · C = 0,200 mol.L⁻¹

Thiocyanate de potassium

Iodex ou empois d'amidon

Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol ⁻¹
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	 Attention H 302-319-315-410 P 280-273-302+352-305+351+338-309+311	249,69
7757-83-7	Sulfite de sodium	Na ₂ SO ₃	Attention EUH031 P 304+340-233-301+312	126,04
7645-14-5	Chlorure de sodium	NaCl		58,44
1303-96-4	Borax de sodium	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	 Danger H 360FD P 308+313	381,36

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol ⁻¹
67-64-1	Acétone	H ₃ C-CO-CH ₃	 Danger H 225-319-336 EUH066  P 210-233-305+351+338	58,08
7664-93-9	Acide sulfurique 1,5 mol.L ⁻¹	H ₂ SO ₄	 Attention H 315-319 P 280-305+351+338	98,07
64-17-5	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	 Danger H 225 P 210-243-280	46,07
64-19-7	Acide éthanoïque 2 mol.L ⁻¹	CH ₃ COOH	 Attention H 315-319 P 280-305+351+338 	60,05
1336-21-6	Ammoniaque 35 % (≈10 mol.L ⁻¹)	NH ₃	 Danger H 335-314-400 P 301+330+331-280-305+351+338-310-261-273  	17,03
7681-11-0	Iodure de potassium	KI		166,00
10102-17-7	Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O		248,18
333-20-0	Thiocyanate de potassium	KSCN	 Attention H 302+312+332-412 P 261-273-302+352-304+340-309+311	97,18
9005-25-8	Iodex ou amidon soluble	Indicateur de diode pour iodométrie		

Matériel

Béchers de 50 mL (2) et de 400 mL

Erlenmeyer de 100 mL

Eprouvette de 50 mL

Dispositif de filtration sous vide

Entonnoirs frittés de porosité 4 (2)

Plaque chauffante

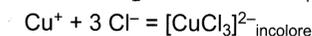
Burette de 25 mL

Balance de précision

Mode opératoire [1]

1. Synthèse

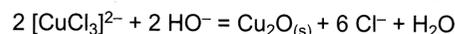
- Dans un bécher de 50 mL, préparer une solution ① de cuivre(II) par dissolution de 2,5 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (10^{-2} mol) dans 25 mL d'eau.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, préparer une solution ② d'ions sulfite et chlorure par dissolution de 5 g de NaCl ($8,6 \cdot 10^{-2}$ mol) et 3 g de Na_2SO_3 ($2,4 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 50 mL d'eau. Amener la solution à ébullition.
- Verser la solution ① dans la solution ②. Un précipité verdâtre apparaît puis disparaît rapidement. On obtient alors une solution pratiquement incolore d'ions complexe de cuivre(I). Laisser refroidir cette solution. **Q1**



- Dans un bécher de 400 mL, préparer et porter à ébullition une solution tampon obtenue par dissolution de 10 g de borax de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ dans 200 mL d'eau.



- Verser, par petites fractions, la solution d'ions cuivre(I) dans la solution de borax. Un précipité jaune finement divisé de cuprite Cu_2O apparaît. **Q2**



- Continuer l'ébullition pendant 30 min environ en agitant régulièrement à l'aide d'une baguette de verre. Le précipité devient alors rouge brique par suite du grossissement des particules et prend un aspect cristallin. [2]
- Laisser alors décanter puis filtrer sous vide sur un entonnoir fritté de porosité 4 préalablement taré. Laver le précipité à l'eau froide puis rincer avec un petit volume d'acétone.
- Sécher à l'étuve à 100 °C pendant 30 min environ. Laisser refroidir au dessiccateur et peser le produit brut obtenu.

2. Analyse chimique

2.1. Dismutation de la cuprite et détermination de la masse de cuivre

- Peser précisément environ $m_1 = 0,3$ g de l'oxyde de cuivre(I) brut obtenu précédemment, dans un entonnoir fritté de porosité 4 sec et préalablement taré.
- Installer cet entonnoir fritté sur un système d'aspiration sous vide. Humecter le contenu de l'entonnoir fritté.
- Dans un erlenmeyer de 50 mL, faire bouillir environ 20 mL de solution d'acide sulfurique dilué $C \approx 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$. En verser environ la moitié sur l'oxyde de cuivre(I). Laisser au contact quelques instants puis aspirer très doucement. Répéter l'opération avec les 10 mL d'acide restant. Observer le changement d'aspect du solide. **Q3**
- Laver le résidu de cuivre métallique avec environ 25 mL d'eau chaude (garder cette eau de rinçage avec le filtrat). Laver ensuite à l'éthanol à 95° (ne pas utiliser l'acétone) ; ne pas joindre cet éthanol de lavage au filtrat précédent. **Q4**

- Laisser le filtrat revenir à température ambiante puis le conserver pour le dosage ultérieur des ions cuivre(II).
- Sécher l'entonnoir fritté à l'étuve pendant 30 min. Le laisser refroidir dans un dessiccateur puis le peser sur la balance de précision. On notera m_0 la masse de cuivre obtenue.

2.2. Dosage des ions cuivre(II)

- Ajuster le pH du filtrat vers 4-5 : ajouter, goutte-à-goutte sous la hotte, une solution d'ammoniaque concentrée jusqu'à ce que la solution prenne la couleur bleu foncé due au complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Rétablir une coloration bleu-vert pâle par addition d'acide éthanoïque $C \approx 2 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Ajouter environ 2 g de KI et dissoudre en agitant ; observer le milieu réactionnel **Q5** et titrer le diiode libéré (ou plutôt l'ion triiodure **Q6**) avec une solution de thiosulfate de sodium $C = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Lorsque la couleur du diiode s'atténue, ajouter un peu d'indicateur de diiode puis environ 2 g de KSCN.
- Continuer le dosage jusqu'à obtention d'une suspension blanche (précipité résiduel d'iode de cuivre(I)). Noter $V_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.

Données à 25 °C [3] [4]

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}) = -0,93 \text{ V à pH} = 14$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

$$\text{pK}_a(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_2\text{BO}_3^-) = 9,2$$

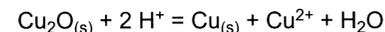
$$\log \beta[\text{CuCl}_3]^{2-} = 5,3$$

$$\text{pK}_s(\text{CuSCN}_{(s)}) = 12,7$$

$$\text{pK}_s(\text{CuI}_{(s)}) = 11,96$$

Résultats et exploitation

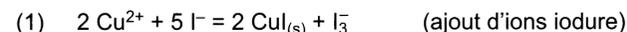
- En milieu acide; le cuivre(I) est instable et se dismute selon la réaction :



Le cuivre solide récupéré dans le fritté est séché et pesé (m_0).

Les ions Cu^{2+} récupérés dans le filtrat sont dosés.

- Les équations de réaction correspondant au dosage des ions Cu^{2+} sont :



On peut déduire de ce dosage la masse m_2 de cuivre correspondant aux ions Cu^{2+} dosés.

$$m_2 = n(\text{Cu}^{2+}) \cdot M_{\text{Cu}}$$

$$\text{Or d'après (1) et (2)} \quad n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$\text{D'où} \quad m_2 = C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M_{\text{Cu}}$$

- Une expérience a donné les résultats suivants :
masse de cuprite analysée $m_1 = 0,3001$ g

$$m_0 = 0,1258 \text{ g}$$

$$V_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10,55 \text{ mL} \quad \text{avec} \quad C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{D'où} \quad m_2 = 0,1341 \text{ g}$$

$m_0 \approx m_2$ est en accord avec l'équation de la réaction de dismutation pour laquelle $n(\text{Cu}_{(s)}) = n(\text{Cu}^{2+})$.

- On peut déduire de ces masses la teneur pondérale en cuivre % (Cu) de l'échantillon analysé.

$$\%(\text{Cu}) = 100 \times \frac{m_0 + m_2}{m_1} = 86,6 \text{ pour l'expérience réalisée.}$$

Cette teneur est en bon accord avec la valeur attendue :

$$\%(\text{Cu})_{\text{attendue}} = 100 \times \frac{2M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}_2\text{O}}} = 88,8$$

Ces différents résultats prouvent que le produit obtenu est bien la cuprite de formule brute Cu_2O .

La masse obtenue lors de la synthèse est de 0,701 g ($4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) soit un rendement de 98 %.

Remarque

Ce dosage des ions cuivre(II) est aussi réalisé lors de l'analyse de l'oxalate de cuivre(II). (Exp. 1.1) Voir les remarques associées.

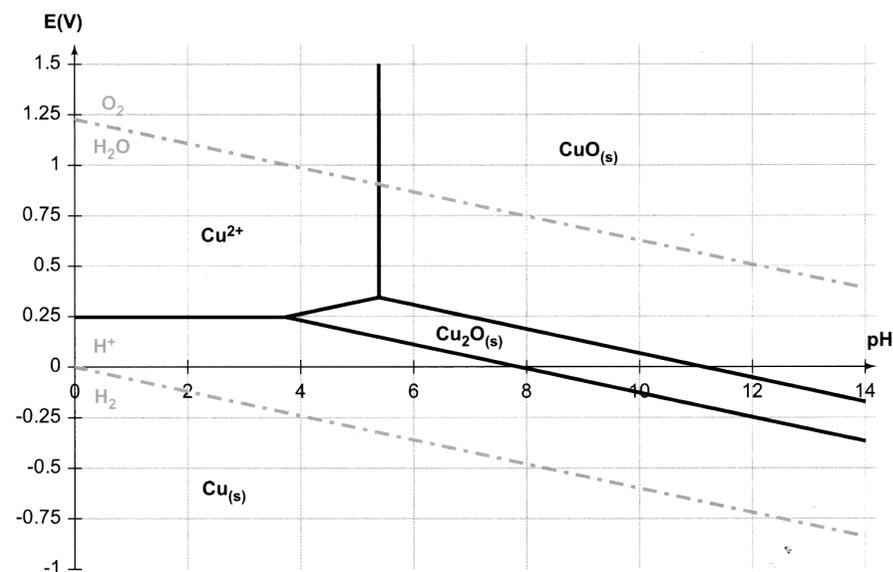
Questions

- Quel rôle jouent les ions chlorure et les ions sulfite ?
- Pourquoi précipite-t-on la cuprite dans une solution basique ?
- Pourquoi la cuprite est-elle instable dans l'acide sulfurique ?
- Pourquoi ne pas utiliser l'acétone ?
- A priori, la réaction entre les ions cuivre(II) et les ions iodure est thermodynamiquement défavorisée (voir les données thermodynamiques). En quoi l'existence de l'iodure de cuivre(I), très insoluble, rend-elle la réaction possible ? On pourra calculer le potentiel standard du nouveau couple intervenant.
- Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure plutôt que le diiode dans les équations de réaction ?

Éléments de réponse aux questions

- Les ions sulfite réduisent le cuivre(II) en cuivre(I) et les ions chlorure stabilisent le cuivre(I) par formation de complexe.
- Cf. le diagramme potentiel-pH Fig.1.
- Idem R2.

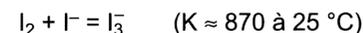
Fig. 1 Diagramme potentiel-pH du cuivre tracé pour une concentration totale en cuivre dissous de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



R4. Parce qu'on aurait une réaction parasite qui correspond à l'iodation de l'acétone. L'étude cinétique de cette réaction est réalisée dans cet ouvrage (Exp. 3.6).

R5. Le couple à considérer n'est plus $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, mais $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$ dont le potentiel standard vaut $0,16 + 0,06 \cdot 11,96 = 0,89 \text{ V}$. La réduction de l'ion cuivre(II) en iodure de cuivre(I) est thermodynamiquement favorisée.

R6. En présence d'un excès d'ions iodure, le diiode se complexe presque quantitativement en ions triiodure selon la réaction d'équation :



Bibliographie

- W. G. PALMER, *Experimental inorganic chemistry*, University Press Cambridge, 1970, p 127.
- P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale Tome III*, Masson et Cie, 1957, p 217 et 221.
- M. BERNARD, F. BUSNOT, *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996.
- J. TONNEAU, *Tables de chimie*, De Boeck Supérieur, 1991.

3. ANODISATION DE L'ALUMINIUM

3.1. Protocole [2, p182]

3 C.13 Anodisation de l'aluminium		
Durée : Préparation 10 min Manipulation 30 min	Bibliographie : [43] [68] [87] [90] [97]	
Prérequis Savoir : - Réaliser une électrolyse.	Objectifs - Montrer la protection anodique de l'aluminium.	Thème d'enseignement - Électrolyse - Protection d'un métal
Matériel bêchers de 250 mL alimentation stabilisée plaque d'aluminium électrode de plomb plaque chauffante	Réactifs H ₂ SO ₄ , solution à 4 mol·L ⁻¹ , ■■■ NaOH, solution à ~ 6 à 10 mol·L ⁻¹ , ■■■ NH _{3(aq)} , solution à ~ 2 mol·L ⁻¹ , ■■■ HCl _(aq) , solution à ~ 1 mol·L ⁻¹ , ■■■ solution d'éosine à 1 % Acétone, ■■■	

Principe

On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique avec une plaque d'aluminium comme anode. La cathode peut être en plomb ou en graphite. L'oxydation anodique de Al correspond à :



Le milieu est très acide et à la cathode se produit la réduction des ions H₃O⁺.

Mode opératoire

a) Préparation de la lame

Décaper soigneusement la lame d'aluminium : après lavage à l'acétone pour enlever toute trace de graisse, laisser tremper la lame dans de la soude concentrée (6 à 10 mol·L⁻¹) pendant 1 min, puis rincer soigneusement à l'eau.

b) Électrolyse

Introduire environ 100 mL de solution à 4 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique dans un bécher de 250 mL.

Relier la lame d'aluminium au pôle ⊕ de l'alimentation et la maintenir de façon à ce qu'elle soit immergée sur environ 2 à 3 cm. Relier une lame de plomb au pôle ⊖. Régler le générateur de façon à ce que la différence de potentiel appliquée soit ≈ 8 V pendant 10 à 15 min.

c) Coloration de la lame

Sortir la lame du bain électrolytique et la rincer à l'eau puis avec de la solution à 2 mol·L⁻¹ d'ammoniac, puis à l'eau distillée ; la tremper dans un bécher contenant la solution d'éosine à 1 %. Tremper de même une lame non traitée dans le bain colorant et chauffer pendant environ 5 minutes. Tremper ensuite dans un bain d'eau distillée à ébullition (~ 10 min).

d) Mise en évidence de la protection

Tremper les deux lames dans une solution d'acide (HCl à 1 mol·L⁻¹ par exemple). Observer.



Compléments théoriques

Avec un potentiel de référence de -1,66 V pour le couple Al³⁺ / Al, l'aluminium est un des métaux les plus réducteurs. Il s'oxyde spontanément à l'air en se couvrant d'une couche d'alumine, Al₂O₃, mais cette couche n'a pas un très grand pouvoir protecteur : la croissance de la couche d'alumine n'est pas contrôlée, la barrière n'est pas étanche.

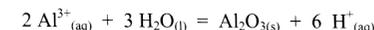
L'anodisation industrielle, au contraire, permet d'obtenir une couche de protection uniforme dont on sait maîtriser l'épaisseur. De plus, la dernière étape (bain dans de l'eau à plus de 70 °C) consiste à « colmater » les pores de la couche formée afin de la rendre étanche aux agents de corrosion.

À la cathode : réduction des protons $2 \text{H}^{+}_{(aq)} + 2 e^{-} = \text{H}_{2(g)}$

À l'anode : oxydation de l'aluminium : $\text{Al}_{(s)} = \text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3 e^{-}$ $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$

mais aussi de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^{+}_{(aq)} + 4 e^{-}$ $E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$

L'oxygène formé se combine à l'aluminium, la réaction pouvant globalement s'écrire :



L'alumine forme ce que l'on appelle une « couche barrière », très mince. Comme Al₂O₃ est un isolant, la réaction ne peut se poursuivre que grâce à la compétition entre une légère dissolution de cette couche par l'acide sulfurique d'une part et sa croissance d'autre part. Il se forme des pores autour desquels se développe la couche protectrice.

La croissance se fait de l'*extérieur* vers l'*intérieur* du support. L'épaisseur de la couche d'oxyde formé dépend du rapport entre :

- la vitesse de dissolution de Al₂O₃ par l'acide du bain, vitesse qui est fonction de la température ;
- et la vitesse d'oxydation du métal, qui, elle, est fonction de la densité du courant d'électrolyse.

Il faut bien noter que cette couche d'alumine se forme aux dépens du substrat (dont l'épaisseur diminue) et ne constitue pas un dépôt tel que ceux d'étain, de zinc ou de nickel décrits par la manipulation 3 C.11.

Compléments culturels

L'aluminium est élaboré par électrolyse de l'alumine extraite de la bauxite. Il faut 4 tonnes de bauxite pour obtenir 2 tonnes d'alumine qui conduiront à 1 tonne d'aluminium. Il s'agit d'une électrolyse « ignée », l'oxyde étant dissout dans un fondant, la cryolithe, à 1000 °C. L'aluminium fondu se dépose au fond du bain d'électrolyse d'où il est extrait pour être transporté à la fonderie où il est additionné de différents métaux afin d'obtenir des alliages aux propriétés voulues.

P. BERTHIER découvre la « terre d'alumine des Baux » en 1821 près des Baux-de-Provence. C'est H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE qui, travaillant sur les propriétés de l'aluminium, en réalise la première production industrielle en 1854 et rebaptise le minerai « bauxite » en 1861.

Le procédé électrochimique encore utilisé de nos jours a été mis au point par un chimiste autrichien, K. J. BAYER, en 1887.

Compléments pratiques

Une fois la lame bien découpée, il faut absolument éviter de la toucher avec les doigts dans la partie qui sera immergée dans le bain électrolytique : cela déposerait un film gras qui gênerait la formation d'alumine.

Il est tout à fait possible d'utiliser comme cathode, soit une deuxième lame d'aluminium, qui, elle, ne sera pas modifiée ([43], p. 292), soit une cathode de graphite ([90], p. 298).



Observations

Réalisation de la protection

La lame d'aluminium, de 3 cm de large a été immergée sur 3 cm dans le bain d'électrolyse et l'anodisation a été poursuivie pendant 20 min, sous un courant d'environ 5 A et une différence de potentiel de 8 V.

À défaut d'alizarine ou d'aluminon, différents colorants ont été testés. L'éosine officinale, diluée par 2, donne une coloration d'un rouge intense. La lame est ensuite plongée pendant 10 minutes dans un bain d'eau à ébullition, ce qui a pour effet de colmater les pores de la couche d'alumine et de la rendre ainsi plus étanche.

Notons au passage la différence de comportement des oxydes :

- d'aluminium (Al_2O_3) qui forme « naturellement » une barrière de protection du métal sous-jacent ;
- de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3, x \text{H}_2\text{O}$, la « rouille ») qui, lui, est poreux et ne protège nullement le fer sous-jacent : la rouille gagne le cœur du métal.

La figure 3 C.13b montre que, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas : la couche d'alumine formée sur la lame d'aluminium anodisé comporte des pores dans lesquels s'insère le colorant ; cela ne peut se produire sur la lame non traitée.



Fig. 3 C.13a : montage pour réaliser l'anodisation d'une lame d'aluminium.

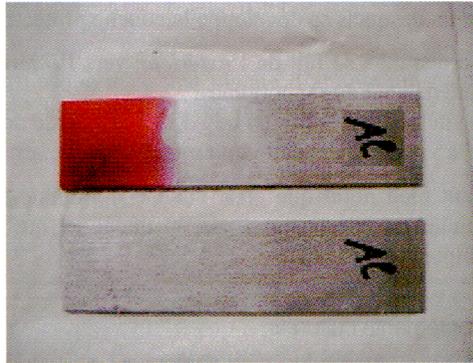


Fig. 3 C.13b : coloration par une solution d'éosine d'une lame d'aluminium anodisé ; en bas, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas.

Mise en évidence de la protection

Lorsque l'on plonge une lame traitée et une lame non traitée dans une solution d'acide, on peut observer que le dégagement gazeux est immédiat sur la lame non protégée, alors qu'il est plus long à se produire sur la lame protégée par anodisation.

4. PRÉCIPITATION DES IONS ALUMINIUM(III)

4.1. Protocole [3, p 155]

Suivre le protocole du Mesplède qui permet de remonter à deux grandeurs thermodynamiques. Le protocole du Porteu de Buchères est donné en complément mais n'effectue pas les deux calculs précédents.

4.2. Questions

- La solution de chlorure d'aluminium est acide ($\text{pH} \approx 3$). Expliquer. Discuter l'intérêt d'avoir ajouté à la solution à doser une quantité donnée d'acide chlorhydrique.
- Nommer le complexe $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ est une espèce amphotère. Justifier. Citer un autre hydroxyde métallique au comportement comparable.

■ Dosage des ions aluminium(III) par les ions hydroxyde

• Objectifs

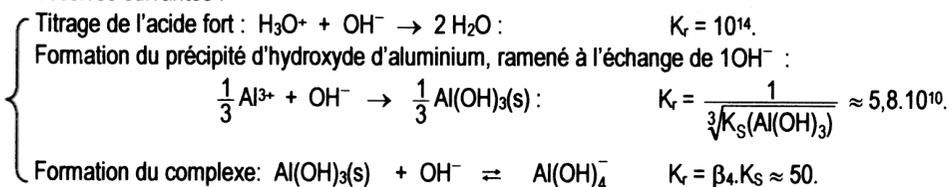
- Doser des solutions contenant l'ion aluminium(III) par une solution de titre connu en soude.
- Utiliser la pH-métrie pour déterminer l'équivalence.
- Déterminer à l'aide de la courbe pH = f(V) :
 - le produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$
 - la constante globale de formation de l'ion tétrahydroxoaluminate(III) $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution de sulfate d'aluminium à la concentration $c_1 \approx 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'acide sulfurique à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de soude à $0,400 \text{ mol L}^{-1}$.

• Principe du dosage

L'ajout de la solution de soude dans la solution acidifiée d'ions Al^{3+} provoque les réactions successives suivantes :



• Mode opératoire

Dans le becher : le contenu d'une fiole jaugée de 100,0 mL dans laquelle on a introduit 10 mL d'une solution d'acide sulfurique $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et 10,0 mL de solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à la concentration c_1 , le tout complété au trait de jauge avec de l'eau distillée.

On introduit ensuite la sonde pH-métrique reliée au pH-mètre. Pour mener à bien les calculs de constante d'équilibre, il est nécessaire de connaître avec précision le volume initial.

Dans la burette : la solution titrée de soude.

On ajoute dans un premier dosage la solution de soude mL par mL pour voir où se situent les trois points équivalents. Dans un second dosage, on affine la mesure du pH au voisinage des équivalences en faisant des mesures plus resserrées.

On trace la courbe pH = f(V).

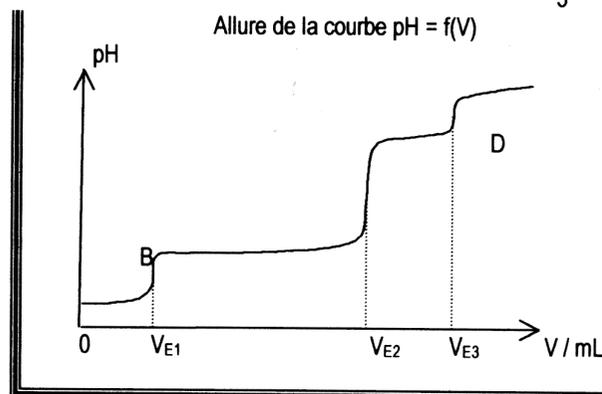
• Exploitation des résultats obtenus

La courbe pH = f(V) met en évidence la présence de trois volumes équivalents :

Le titrage de l'acide fort initial nécessite un volume V_{E1} de soude décimolaire ; la formation du précipité se fait jusqu'à V_{E2} , elle nécessite donc $(V_{E2} - V_{E1})$ mL de soude ; la formation du complexe, correspondant à la disparition progressive du précipité est terminée pour V_{E3} , elle nécessite donc $(V_{E3} - V_{E2})$ mL de soude.

On doit observer expérimentalement : $(V_{E2} - V_{E1}) = 3 \cdot (V_{E3} - V_{E2})$.

Concentration de la solution initiale en ions Al^{3+} : $10 \cdot c_1 = \frac{1}{3} (V_{E2} - V_{E1}) \cdot 0,1$.



• En B : apparition du premier grain de précipité de $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, on repère pH_B .

• En D : disparition du dernier grain de précipité, tout l'aluminium est sous forme de complexe.

- Détermination expérimentale de K_S de $\text{Al}(\text{OH})_3$

En B, pratiquement tout l'aluminium est encore sous forme d'ions Al^{3+} à la concentration :

$$[\text{Al}^{3+}]_B = c_1 \frac{10}{100 + V_{E1}} ; \text{ on connaît le pH en B, d'où } [\text{OH}^-]_B = 10^{\text{pH}_B - 14} . \text{ Connaissant ces deux concentrations, on en déduit : } K_S(\text{Al}(\text{OH})_3) = [\text{Al}^{3+}]_B [\text{OH}^-]_B^3 .$$

- Détermination expérimentale de β_4 de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

En D, pratiquement tout l'aluminium est forme d'ions aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ à la concentration :

$$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_D = c_1 \frac{10}{100 + V_{E3}} ; \text{ on connaît le pH en D, d'où } [\text{OH}^-]_D = 10^{\text{pH}_D - 14} . \text{ Connaissant ces deux concentrations, on en déduit la constante de la troisième réaction que l'on peut écrire :}$$

$$K_{r3} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_D}{[\text{OH}^-]_D} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-][\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{OH}^-][\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3} = \beta_4 \cdot K_S . \text{ Connaissant les deux concentrations en D et la valeur de } K_S, \text{ on calcule la valeur de la constante globale de formation de l'ion aluminate.}$$

3.2.7 Étude quantitative de l'influence du pH sur un équilibre de précipitation par suivi pH-métrique de la réaction des ions hydroxyde sur les ions aluminium

Durée de l'expérience : < 30'

Réactifs :

- chlorure d'aluminium (AlCl_3) ou sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- soude à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dangers et sécurité : soude à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Irritant**) : porter des gants et des lunettes.

Matériel :

- 1 pH-mètre,
- 1 agitateur magnétique,
- 1 burette de 50 mL, 1 bécher de 250 mL,
- 2 pipettes jaugées de 5 et 10 mL, 1 éprouvette de 100 mL.

Mode opératoire :

Introduire, à l'aide de pipettes jaugées, 10 mL de chlorure d'aluminium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (ou 5 mL de sulfate d'aluminium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et 5 mL d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Compléter à 100 mL avec de l'eau distillée.

Doser la solution avec une solution de soude à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en suivant le dosage par pH-métrie. Verser au total 30 mL de soude : on peut ne prendre que quelques points le long du palier entre 5 et 15 mL (voir courbe) ; rapprocher par contre les points au niveau des équivalences, notamment entre 20 et 25 mL pour la dernière équivalence peu visible.

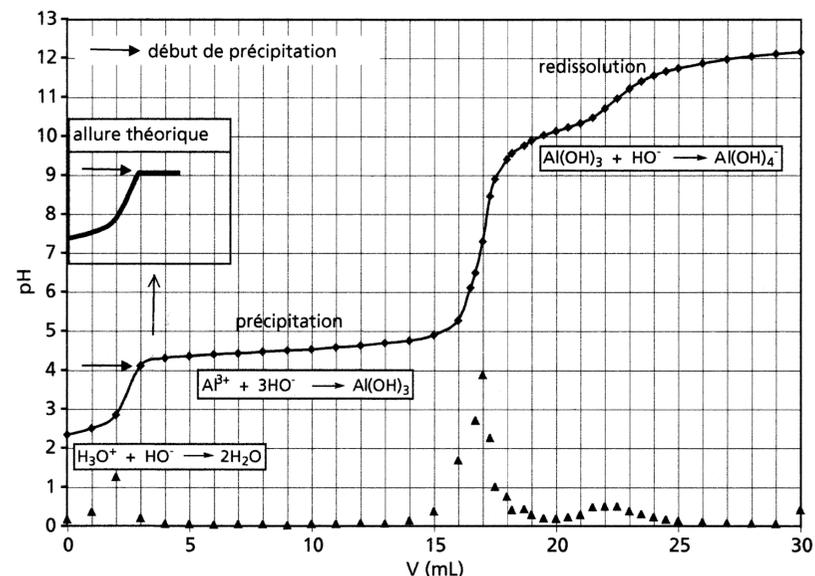
Essayer d'observer visuellement au cours du dosage le début de précipitation et la fin de redissolution du précipité d'hydroxyde d'aluminium.

Remarque concernant l'expérience

Les solutions employées étant relativement peu concentrées, la visualisation du début de précipitation n'est pas très nette.

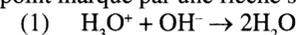
Résultats

La courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$ obtenue ainsi que la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ sont données ci-après :

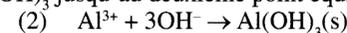


On observe successivement :

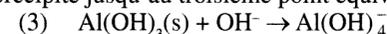
- la neutralisation de l'acide fort, dont le saut équivalent est interrompu par la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (point marqué par une flèche sur la figure) :



- la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ jusqu'au deuxième point équivalent :



- la redissolution du précipité jusqu'au troisième point équivalent :



La précipitation est en principe un phénomène « brutal » ; ainsi que le montre l'allure théorique du début de courbe (voir graphe), le saut de pH correspondant à la neutralisation de l'acide fort devrait être interrompu de façon plus nette et faire apparaître un point anguleux au moment de la précipitation. Expérimentalement, la courbe est plus arrondie en ce point pour des questions, entre autre, de retard cinétique à la précipitation.

Il est tout de même possible de relever sans trop d'erreur le pH de début de précipitation estimé ici à $\text{pH} = 4,1$.

La valeur de ce pH permet de calculer un ordre de grandeur correct du produit de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium tout en mettant en évidence la particularité des équilibres de dissolution – précipitation :

À la différence des autres équilibres en solution aqueuse qui s'établissent dès que l'on introduit en solution soit les réactifs, soit les produits (avec transformation partielle des réactifs en produits ou des produits en réactifs de telle sorte que le rapport

des concentrations soit égal à la constante d'équilibre), l'équilibre de dissolution – précipitation ne peut pas toujours s'établir (on parle de rupture d'équilibre).

Ce comportement est lié au fait qu'à gauche de l'équilibre apparaît uniquement un solide d'activité égale à 1.

Pour l'exemple traité ici, tant que le quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[Al^{3+}]_i [HO^-]^3}{a_{Al(OH)_3(s)}} = [Al^{3+}]_i [HO^-]^3$$

reste inférieur à la constante K_s de l'équilibre $Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3OH^-$, l'équilibre ne peut s'établir et il n'y a pas de précipitation.

Aussitôt que la concentration en ion hydroxyde (qui augmente du fait de l'ajout de soude en solution) est suffisante pour que $Q = K_s$, l'équilibre s'établit et la précipitation débute.

Cette précipitation étant observée pour $pH = 4,1$, on en déduit la concentration en ions hydroxyde pour laquelle $Al(OH)_3$ commence à se former :

$$[HO^-] = 10^{(4,1-14)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

À ce pH, le volume de soude versé est de 3 mL et la concentration en ion aluminium est donnée par :

$$[Al^{3+}]_i = \frac{n_{(Al^{3+})_i}}{V_T} = \frac{C_{Al^{3+}} V_{Al^{3+}}}{V_i + V_{HO^-}}$$

ce qui permet de calculer le K_s selon :

$$[Al^{3+}]_i [HO^-]^3 = \left(\frac{0,1 \times 10}{100 + 3} \right) \times (10^{(4,1-14)})^3 = 1,94 \cdot 10^{-32}$$

soit encore $pK_s = 31,7$ (valeur théorique 32,5 à 25 °C)

Étant donné que le premier saut de pH est interrompu par la précipitation, il n'est pas possible de déterminer avec précision le premier volume équivalent résultant de la neutralisation (1) de l'acide fort.

Pour des raisons^{ref(5)} qui ne seront pas détaillées ici, le second volume équivalent ne correspond pas non plus tout à fait à la valeur attendue pour la réaction de précipitation (2). On peut vérifier la stoechiométrie de la réaction puisque entre V_{E1} et V_{E2} , on a bien :

$$n_{(HO^-)_{\text{verse}}} \approx 3n_{(Al^{3+})_i}$$

mais la courbe obtenue ne permet pas de doser les ions aluminium avec précision.

La détermination du volume équivalent au niveau du troisième saut est également peu précise du fait de la faible hauteur du saut. Il est néanmoins encore possible de vérifier qualitativement la stoechiométrie de la réaction (3) de redissolution puisque entre V_{E2} et V_{E3} :

$$n_{(HO^-)_{\text{verse}}} \approx n_{(Al^{3+})_i}$$

RÉFÉRENCES

- [1] Porteu-de Buchère, F. *L'épreuve orale du CAPES de chimie se préparer efficacement à l'exposé expérimental et à l'épreuve sur dossier : cours, montages et exercices corrigés*; Dunod : Paris, 2012.
- [2] Cachau-Herreillat, D. *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie : fiche pratiques*; De Boeck : Bruxelles, 2011.
- [3] Mesplède, J.; Randon, J. *100 manipulations de chimie générale et analytique*; Bréal : Rosny-sous-Bois, 2004.
- [4] Girard, F.; Girard, J. *Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre!*; De Boeck : Louvain-la-Neuve, 2015.