

Florence et Jérôme **Girard**

# Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !

**EXPÉRIENCES ET  
QUESTIONS-RÉPONSES**

**LMD**

Licence de chimie, IUT, BTS,  
classes préparatoires, CAPES  
et Agrégations



**de boeck**  
supérieur



**Chimie inorganique  
et générale :  
des expériences pour  
mieux comprendre !**

# Licence Maîtrise Doctorat

---

## **Chimie**

CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Acide-Base*. 3<sup>e</sup> éd.

CACHAU-HERREILLAT D., *Des expériences de la famille Red-Ox*. 2<sup>e</sup> éd.

CHAQUIN, P., VOLATRON, F., *Chimie organique : une approche orbitale*

DEPOVERE P., *Chimie générale*. 3<sup>e</sup> éd.

DEPOVERE P., *Chimie organique*. 2<sup>e</sup> éd.

KIEL M., *L'oxydoréduction*

MARTINAND-LURIN, É., GRÜBER, R., *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*

MCMURRY J., BEGLEY T., *Chimie organique des processus biologiques*.

MOUSSARD C., *Biochimie structurale et métabolique*. 3<sup>e</sup> éd.

MOUSSARD C., *Biologie moléculaire. Biochimie des communications cellulaires*

MOUSSARD C., GIBBY R., BÉNÉDINI M., *QCM de biochimie et de biologie moléculaire*

RABASSO N., *Chimie organique. Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques*. 2<sup>e</sup> éd.

RABASSO N., *Chimie organique. Hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique*. 2<sup>e</sup> éd.

## **Physique**

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 1. Fondements et premières applications*

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 2. Développements et applications à basse énergie*. 2<sup>e</sup> éd.

ASLANGUL C., *Mécanique quantique 3. Corrigés détaillés et commentés des exercices et problèmes*

BECHERRAWY T., *Optique géométrique*

BIÉMONT É., *Spectroscopie atomique. Instrumentation et structures atomiques*

BIÉMONT É., *Spectroscopie moléculaire. Structures moléculaires et analyse spectrale*

CHAMPEAU R.-J., CARPENTIER R., LORGERÉ I., *Ondes lumineuses. Propagation, optique de Fourier, cohérence*

MAYET F., *Physique nucléaire appliquée*

RIEUTORD M., *Une introduction à la dynamique des fluides*

TAILLET R., *Optique physique. Propagation des ondes lumineuses*. 2<sup>e</sup> éd.

WATSKY A., *Thermodynamique macroscopique*

Florence et Jérôme **Girard**

# Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !

**EXPÉRIENCES ET  
QUESTIONS-RÉPONSES**

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web : [www.deboecksuperieur.com](http://www.deboecksuperieur.com)

© De Boeck Supérieur s.a., 2015  
Fond Jean Pâques, 4, B-1348 Louvain-la-Neuve

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en Belgique

Dépôt légal :

Bibliothèque nationale, Paris : septembre 2015

Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2015/0074/089    ISBN 978-2-8041-9074-3

# Avant-propos

Nous enseignons à l'université Paul Sabatier de Toulouse et à l'ESPE Midi-Pyrénées depuis plus de 15 ans et nous avons mis au point de nombreuses expériences que nous publions dans cet ouvrage. Certaines sont totalement originales et n'ont jamais été publiées, d'autres sont des modifications (mode opératoire, exploitations) d'expériences déjà décrites, parfois seulement en langue anglaise.

Ce livre s'adresse aux candidats aux concours de recrutement des enseignants (CAPES et Agrégations de Sciences Physiques et Chimiques externes et internes) et aux collègues (université, IUT, classes préparatoires...) recherchant des expériences pour les Travaux Pratiques.

Chaque expérience a été testée au moins deux fois et les résultats et les exploitations complets figurent dans ce livre.

Pour chaque expérience :

- Nous avons fait appel, la plupart du temps, à du matériel présent dans toutes les salles de TP : pH-mètre, voltmètre, conductimètre, spectrophotomètre UV-visible de table, balance de précision au 1/10<sup>ème</sup> de mg, calorimètre (Dewar), thermomètre au 1/10<sup>ème</sup> de degré, verrerie classique. Seules quelques expériences nécessitent un appareillage moins courant : polarimètre, spectrophotomètres UV-visible et IR à balayage.
- L'ouvrage est constitué de six chapitres permettant de couvrir la plupart des sujets concernant la chimie inorganique :
  - 1- Le cuivre
  - 2- L'orthophénanthroline
  - 3- La cinétique
  - 4- La thermodynamique
  - 5- Les mélanges binaires
  - 6- Les outils numériques
- La plupart des expériences se présentent de la manière suivante :
  - Titre
  - Objectifs
  - Produits
  - Sécurité
  - Matériel

– Mode opératoire avec la durée des expériences :



Durée :            moins de 1 h    entre 1 et 2 h    entre 2 et 3 h    plus de 3 h

- Données
- Résultats et exploitation
- Questions
- Eléments de réponse aux questions
- Bibliographie
- Les questions (notées **Q<sub>i</sub>** et insérées dans le texte) sont souvent très simples mais permettent de signaler les points qui posent souvent problème aux étudiants. Les éléments de réponse sont très brefs, la bibliographie citée permettant de compléter ces réponses.

Quelques rappels mathématiques (méthodes des tangentes pour la détermination des grandeurs molaires partielles (**Exp. 5.1**) et méthodes de détermination des ordres en cinétique (**Exp. 3.1**)) font l'objet d'un traitement spécifique en début de chapitre.

Le **chapitre 6** est un peu différent des autres : il fait appel à des logiciels (tableurs, logiciels de simulation) permettant d'aller plus loin dans l'interprétation et la compréhension d'expériences présentées par ailleurs dans cet ouvrage.

Un index en fin d'ouvrage permet de trouver rapidement les sujets traités.

Nous avons essayé de décrire le plus complètement possible les expériences pour ne laisser aucune « zone d'ombre », au risque d'enfoncer parfois quelques portes ouvertes. Que le chimiste averti nous en excuse !

Nous remercions les collègues qui nous ont aidés lors de la mise au point des expériences et la relecture de cet ouvrage.

Remarques :

1- De nombreuses modélisations par des droites sont proposées pour exploiter les résultats des expériences. Pour juger la qualité de l'ajustement, nous avons calculé le coefficient de corrélation  $r^2$ . La valeur donnée dans ce livre comporte tous les neuf et l'arrondi du premier chiffre différent de neuf.

Ex :  $r^2 = 0,99978$  est arrondi à  $r^2 = 0,9998$ .

Un coefficient proche de un indique qu'il existe probablement une relation affine entre y et x.

2- Nous ne discutons pas du problème intéressant mais délicat du choix du nombre de chiffres significatifs. Seule une évaluation rigoureuse des incertitudes expérimentales ou un traitement statistique d'un grand nombre de résultats permettrait de choisir ce nombre de façon satisfaisante.



3- Les espèces dissoutes en solution aqueuse sont généralement notées sans l'indice  $(aq)$ . L'ion oxonium est noté  $H_3O^+$  ou  $H^+$ .

4- La force ionique ( $I$ ), plusieurs fois « sollicitée » lors de l'exploitation des expériences, est calculée de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \frac{C_i}{C^\circ}$$

$z_i$  : charge de l'ion  $i$   
 $C_i$  : concentration de l'ion  $i$   
 $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

En toute rigueur, la force ionique devrait être définie de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \frac{m_i}{m^\circ}$$

$m_i$  : molalité de l'ion  $i$   
 $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$

Pour des solutions diluées,  $\frac{C_i}{C^\circ} \approx \frac{m_i}{m^\circ}$  et la première formule est celle utilisée car elle permet de calculer  $I$  de façon plus simple.



# Table des matières

<b>Avant-propos</b> .....	<b>V</b>
<b>Chapitre 1 – Le cuivre</b> .....	<b>1</b>
1.1 Synthèse et analyse d'un complexe de cuivre(II) : $K_a[Cu(C_2O_4)_b]$ , $cH_2O$ ..	3
1.2 Synthèse d'un complexe solvatochromique de cuivre(II) : $Cu(acac)_2$ .....	9
1.3 Précipitations de l'hydroxyde de cuivre(II) ( $Cu(OH)_2$ ) et de la brochantite ( $Cu_4(OH)_6SO_4$ ) .....	17
1.4 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(II) : $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ .....	27
1.5 Synthèse et analyse de l'oxyde de cuivre(I) : $Cu_2O$ .....	34
1.6 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(I) : $Cu_2HgI_4$ .....	40
1.7 Etude du caractère acide de l'ion $Cu_{(aq)}^{2+}$ .....	45
1.8 Transformation du cuivre en « argent » et en « or » .....	49
1.9 Corrosion et protection de quelques métaux .....	55
1.10 Etude d'une pile Daniell .....	64
<b>Chapitre 2 – 1,10-phénanthroline</b> .....	<b>75</b>
2.1 Etude du caractère basique de la 1,10-phénanthroline .....	77
2.2 Détermination de la stœchiométrie du complexe $Fe^{2+}$ – orthophénanthroline par la méthode de Job (spectrocolorimétrie) .....	81
2.3 Détermination de la constante de formation globale de l'ion $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ( $\beta_3$ ) .....	88
2.4 Etude cinétique de la décomposition de l'ion complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ en milieu acide .....	93
2.5 Etude cinétique de la formation de l'ion complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ .....	101
2.6 Dosage rédox d'un mélange d'ions $Fe^{2+}$ et $Co^{2+}$ . Influence de la présence d'orthophénanthroline .....	110
2.7 Synthèse et dédoublement d'un complexe de nickel chiral .....	118

<b>Chapitre 3 – Cinétique .....</b>	<b>127</b>
3.1 Méthodes mathématiques d'exploitation de résultats expérimentaux obtenus en cinétique pour des réactions totales .....	129
3.2 Etude cinétique de la décoloration de la phénolphtaléine en milieu basique.....	136
3.3 Etude cinétique de l'hydrolyse du vert malachite en milieu basique.....	150
3.4 Etude cinétique de l'hydrolyse du vert malachite en milieu acide.....	157
3.5 Etude de la cinétique de saponification de l'acétate d'éthyle .....	168
3.6 Iodation de l'acétone : étude cinétique de la catalyse acido-basique....	177
3.7 Etude cinétique de l'hydrolyse du chlorure de diphenylméthane. Effet d'ion commun. ....	188
3.8 Etude cinétique de la dismutation de l'eau oxygénée .....	200
3.9 Influence de la force ionique sur la vitesse de la réaction de réduction de l'ion hexacyanoferrate(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ par l'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . ....	211
3.10 Etude cinétique de réactions de substitutions de ligands sur le chlorure de pentaminecobalt(III) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ .....	225
<b>Chapitre 4 – Thermodynamique .....</b>	<b>241</b>
4.1 Détermination de constantes d'équilibre par conductimétrie.....	243
4.2 Influence de la force ionique sur le produit de solubilité apparent de l'iodate de calcium $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2(\text{s})$ .....	253
4.3 Détermination de la stœchiométrie et de la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{1-2n}$ .....	259
4.4 Influence de la force ionique sur le $\text{pK}_a$ d'un indicateur coloré : le vert de bromocrésol .....	263
4.5 Etude de l'équilibre estérification-hydrolyse .....	272
4.6 Détermination de l'enthalpie de réaction de la dismutation de l'eau oxygénée.....	281
4.7 Influence de la force ionique sur la position des équilibres : mise en évidence par des changements de couleurs.....	286
<b>Chapitre 5 – Etude des binaires.....</b>	<b>299</b>
5.1 Rappels théoriques : détermination des grandeurs molaires partielles par la méthode des tangentes .....	301
5.2 Détermination des volumes molaires partiels pour des mélanges eau/éthanol .....	305

5.3 Détermination des enthalpies molaires partielles de mélange pour des mélanges eau/éthane-1,2-diol.....	314
5.4 Tracé du diagramme de phases solide-liquide isobare du mélange binaire naphthalène/ $\alpha$ -naphтол.....	321
5.5 Tracé du diagramme de phases solide-liquide isobare du mélange binaire naphthalène/ $\beta$ -naphтол.....	331
5.6 Tracé du diagramme de phases liquide-vapeur isobare du mélange binaire acide chlorhydrique/eau.....	339
<b>Chapitre 6 – Utilisation d’outils numériques.....</b>	<b>347</b>
6.1 Décomposition d’un spectre d’absorption complexe en plusieurs pics à l’aide du solveur Excel®.....	349
6.2 Simulation du dosage complexométrique des ions calcium $\text{Ca}^{2+}$ et magnésium $\text{Mg}^{2+}$ par l’EDTA.....	360
6.3 Simulation de mécanismes en cinétique.....	377
<b>Annexes .....</b>	<b>393</b>
Annexe 1 : Sécurité chimie, Système général harmonisé.....	395
Annexe 2 : Classification périodique des éléments.....	405
<b>Index .....</b>	<b>407</b>



# Le cuivre



- 1.1 Synthèse et analyse d'un complexe de cuivre(II) :  
 $K_a[Cu(C_2O_4)_b]$ ,  $CuH_2O$  — p. 3
- 1.2 Synthèse d'un complexe solvatochromique de cuivre(II) :  $Cu(acac)_2$  — p. 9
- 1.3 Précipitations de l'hydroxyde de cuivre(II) ( $Cu(OH)_2$ ) et de la brochantite ( $Cu_4(OH)_6SO_4$ ) — p. 17
- 1.4 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(II) :  
 $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  — p. 27
- 1.5 Synthèse et analyse de l'oxyde de cuivre(I) :  $Cu_2O$  — p. 34
- 1.6 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(I) :  $Cu_2HgI_4$  — p. 40
- 1.7 Etude du caractère acide de l'ion  $Cu_{(aq)}^{2+}$  — p. 45
- 1.8 Transformation du cuivre en « argent » et en « or » — p. 49
- 1.9 Corrosion et protection de quelques métaux — p. 55
- 1.10 Etude d'une pile Daniell — p. 64





## 1.1 Synthèse et analyse d'un complexe de cuivre(II) : $K_a[Cu(C_2O_4)_b], cH_2O$

### Objectifs

- Synthétiser simplement un complexe de l'ion cuivre(II) faisant intervenir le ligand oxalate.
- Déterminer les valeurs de a, b et c dans la formule  $K_a[Cu(C_2O_4)_b], cH_2O$  grâce à deux dosages rédox.

### Produits

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate

Oxalate de potassium monohydrate

Solution titrée de permanganate de potassium  $C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Acide sulfurique concentré







Iodure de potassium



Solution titrée de thiosulfate de sodium  $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Thiocyanate de potassium

Iodex ou empois d'amidon

### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	$CuSO_4, 5H_2O$	 Attention H 302-319-315-410  P 280-273-302+352-305+351+338-309+311	249,69
6487-48-5	Oxalate de potassium monohydrate	$K_2C_2O_4, H_2O$	 Attention H302+312 P 261-302+352-304+340-312	184,24
7722-64-7	Permanganate de potassium solide	$KMnO_4$	 Danger  H 272-302-410  P 210-280-273-301+312	158,04

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
7664-93-9	Acide sulfurique concentré	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	 Danger H 314 P 280-301+330+331-305+351+338	98,07
7681-11-0	Iodure de potassium	KI		166,00
10102-17-7	Thiosulfate de sodium	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> 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 diiode pour iodométrie		

## Matériel

Béchers de 25 mL et de 100 mL

Erlenmeyer de 250 mL

Pipette graduée de 2 mL

Eprouvette de 50 mL

Burette de 25 mL (2)

Dispositif de filtration sous vide

Plaque chauffante

Thermomètre

Balance de précision **Q1**

## Mode opératoire [1]

### 1. Synthèse



- Dans un bécher de 25 mL, dissoudre 2 g de CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O (8.10<sup>-3</sup> mol) dans 5 mL d'eau chaude. Dans un bécher de 100 mL, dissoudre 5,9 g de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (3,2.10<sup>-2</sup> mol) dans 35 mL d'eau chaude.
- Verser le contenu du premier bécher dans le deuxième.
- Laisser refroidir à température ambiante puis vers 10 °C à l'aide d'un bain de glace. Un précipité de couleur bleue se forme.
- Filtrer sous vide et laisser sécher à l'air.
- Peser le produit brut obtenu.

Remarque : il n'est pas nécessaire de recristalliser le produit pour obtenir de bons résultats lors de l'analyse chimique.

## 2. Analyse chimique [1] [2]

### 2.1. Dosage des ions oxalate

- Peser précisément environ 0,2 g de produit dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter 50 mL d'eau distillée puis 2 mL d'acide sulfurique concentré.
- Chauffer vers 60°C puis, en maintenant le chauffage, titrer par une solution de permanganate de potassium  $C = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à persistance de la couleur du permanganate **Q2**. La solution, initialement trouble (le complexe étant peu soluble), s'éclaircit en cours de dosage.
- Prendre garde à ne pas trop dépasser l'équivalence du dosage, car un excès de permanganate rend le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  délicat.
- Garder la solution obtenue pour le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 2.2. Dosage des ions cuivre (II)

- Faire bouillir la solution jusqu'à disparition de la couleur du permanganate **Q3**.
- Refroidir la solution puis ajouter 2 g d'iodure de potassium, observer le milieu réactionnel **Q4** et titrer le diiode libéré (ou plutôt l'ion triiodure **Q5**) par une solution de thiosulfate de sodium  $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Lorsque la couleur du diiode s'atténue, ajouter un peu d'indicateur de diiode puis 0,5 g de thiocyanate de potassium.
- Continuer le dosage jusqu'à l'obtention d'une suspension blanche (précipité résiduel d'iodure de cuivre(I)).

### Données à 25 °C [3]

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = -0,48 \text{ V}$$

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

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

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

$$\text{p}K_s(\text{CuI}_{(\text{s})}) = 11,96$$

$$\text{p}K_s(\text{CuSCN}_{(\text{s})}) = 12,7$$

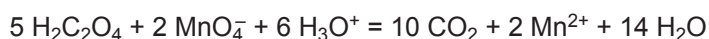
$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,2$$

$$\text{p}K_a(\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,3$$

### Résultats et exploitation

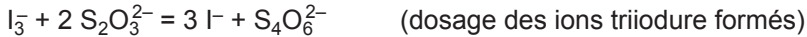
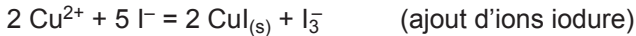
- Les équations des réactions de dosage sont les suivantes :

#### Dosage de l'ion oxalate

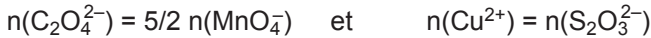


(en milieu acide, l'ion oxalate se protonne en acide oxalique)

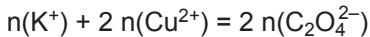
## Dosage de l'ion cuivre(II)



- Les volumes équivalents permettent de calculer  $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  et  $n(\text{Cu}^{2+})$  dans l'échantillon.



- $n(\text{K}^+)$  s'obtient en écrivant l'électroneutralité du complexe.



- La masse d'eau dans l'échantillon se calcule en faisant la différence entre la masse de l'échantillon et celle des trois autres constituants. On en déduit  $n(\text{H}_2\text{O})$ .

- On peut alors déterminer a, b et c dans la formule  $\text{K}_a[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_b] \cdot c\text{H}_2\text{O}$ .

$$a = n(\text{K}^+) / n(\text{Cu}^{2+}).$$

$$b = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / n(\text{Cu}^{2+}).$$

$$c = n(\text{H}_2\text{O}) / n(\text{Cu}^{2+}).$$

- Une expérience a donné les résultats suivants :

Masse de l'échantillon :  $m = 0,2081 \text{ g}$

Dosage de l'ion oxalate :  $[\text{MnO}_4^-] = 0,0193 \text{ mol.L}^{-1}$   $V(\text{MnO}_4^-) = 24,30 \text{ mL}$

Dosage de l'ion cuivre(II) :  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$   $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 11,95 \text{ mL}$

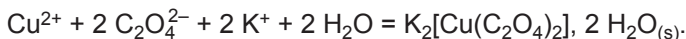
On en déduit :  $a = 1,92 \approx 2$

$$b = 1,96 \approx 2$$

$$c = 2,05 \approx 2$$

- La formule brute du complexe est donc  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

- L'équation de la réaction de formation du complexe est donc :

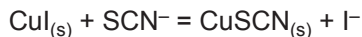


- Cette équation permet de calculer le rendement (les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont en défaut) : la masse de complexe obtenue est de 2,70 g. Le rendement brut est de 95 %.

## Remarques

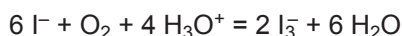
- La présence du précipité d'iodure de cuivre(I)  $\text{CuI}_{(s)}$  rend la détermination de l'équivalence du 2<sup>ème</sup> dosage très délicate. On peut opérer avec un gros excès d'iodure de potassium ce qui permet de dissoudre le précipité sous forme d'ion complexe  $[\text{CuI}_2]^-$ , mais l'expérience est alors beaucoup plus coûteuse.
- Le précipité d'iodure de cuivre(I)  $\text{CuI}_{(s)}$  adsorbe du diiode. L'ajout de thiocyanate de potassium permet de libérer ce diiode par adsorption préférentielle

de l'ion thiocyanate. En effet, en ajoutant des ions  $\text{SCN}^-$  dans le milieu, une partie de  $\text{CuI}$  va se transformer en thiocyanate de cuivre (I) selon la réaction :



Cette réaction provoque une modification structurale du précipité d'iodure de cuivre(I) et facilite ainsi la libération du diiode préalablement retenu par l'iodure de cuivre(I).

- Le dosage des ions triiodure par les ions thiosulfate est réalisé ici en milieu très acide. Or, en milieu acide, l'ion thiosulfate se décompose en soufre colloïdal et en ions hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$  et acide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Cette réaction est suffisamment lente pour ne pas perturber le dosage.
- En milieu acide les ions iodure s'oxydent à l'air selon la réaction d'équation-bilan :



De plus, cette réaction est catalysée par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Il est donc conseillé de réaliser le dosage des ions triiodure assez rapidement et sans agiter trop vigoureusement.

C'est d'ailleurs à cause de ce phénomène que, parfois, quelques instants après la décoloration complète de la solution, la couleur du complexe diiode-amidon réapparaît.

- L'hydrolyse de l'amidon est rapide à chaud et en milieu acide. C'est pourquoi il ne faut surtout pas chauffer lors du dosage des ions triiodure par les ions thiosulfate.

## Questions

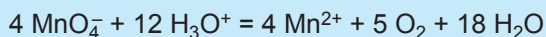
- Q1.** Comment faire l'analyse si on ne possède pas de balance de précision ?
- Q2.** Pourquoi faut-il chauffer lors du dosage des ions oxalate par le permanganate ?
- Q3.** Que se passe-t-il lorsqu'on fait bouillir la solution contenant des traces de permanganate ?
- Q4.** A priori, la réaction entre 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.
- Q5.** Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure ( $\text{I}_3^-$ ) plutôt que le diiode ( $\text{I}_2$ ) dans les équations de réaction ?

### Eléments de réponse aux questions

**R1.** Il suffit d'augmenter la masse de composé à analyser et d'adapter les concentrations des solutions titrantes en conséquence.

**R2.** La réaction entre les ions oxalate et le permanganate est lente à température ambiante, il faut donc chauffer pour l'utiliser à des fins de dosage.

**R3.** A chaud, les ions permanganate oxydent l'eau selon la réaction totale :



**R4.** Le couple à considérer n'est plus  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , mais  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}$  dont le potentiel standard vaut  $0,17 + 0,06 \cdot 11,96 = 0,89 \text{ V}$ .

La réduction de l'ion cuivre(II) en iodure de cuivre(I) par les ions iodure est thermodynamiquement favorisée car  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}_{(s)}) \gg E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-)$ .

**R5.** En présence d'un excès d'ions iodure, le diiode se complexe presque quantitativement en ions triiodure selon la réaction :



### Bibliographie

[1] J. DERECK WOOLLINS, *Inorganic experiments*, Wiley VCH, 2003, p 22.

[2] J.C. DONADINI, *BUP*, mai, 1983, n°654, p 1013.

[3] M. BERNARD, F. BUSNOT, *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996.

## 1.2 Synthèse d'un complexe solvatochromique de cuivre(II) : $\text{Cu}(\text{acac})_2$

### Objectifs

- Synthétiser le complexe diacétylacétonatocuivre(II) noté  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .
- Mettre en évidence la solvatochromie de ce complexe dans différents solvants.
- Utiliser cette propriété de solvatochromie pour classer ces solvants selon leur force en tant que bases de Lewis.

### Produits

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate

Solution d'hydroxyde de sodium ( $C \approx 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Pentane-2,4-dione (acétylacétone)




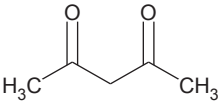


Chloroforme

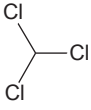


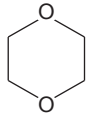


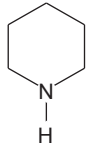



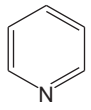


1,4-dioxane (dioxane)

Pipéridine

Pyridine

### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / $\text{g.mol}^{-1}$
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	 Attention H 302-319-315-410 P 280-273-302+352-305+351+338-309+311 	249,69
1310-73-2	Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	 Danger H 314 P 280-301+330+331-305+351+338-309+310	40,01
123-54-6	Pentane-2,4-dione		 Danger H 226-302-311-331 P 261-280-301+312 	100,12

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
67-66-3	Chloroforme		 Attention H 302-315-351-373  P 281-260-301+312+352	119,38
123-91-1	1,4-dioxane		 Danger H 225-251-319-335 P 201-210-243-281-304+340-305+351+338-309+311 	88,11
110-89-4	Pipéridine		 Danger H 225-311+331-314  P 210-280-301+330+331-302+352-304+340-309+310 	85,15
110-86-1	Pyridine		 Danger H 225-302+312+332 P 210-243-280-302+352-304+340-309+311 	79,10

## Matériel

Bécher de 400 mL

Bécher de 150 mL

Eprouvette de 100 mL

Entonnoir fritté

Dispositif de filtration sous vide

Tubes à hémolyse ou petits tubes à essai équipés de bouchons

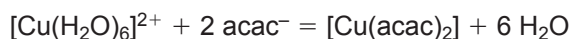
Spectrophotomètre UV-visible éventuellement

Cuve en verre ou en quartz pour spectrophotomètre

## Mode opératoire

### 1. Synthèse du complexe diacétylacétonatocuivre(II) (Cu(acac)<sub>2</sub>) [1]

Le bilan de la synthèse du complexe est :





- Dans un bécher de 400 mL, introduire 100 mL de solution d'hydroxyde de sodium ( $C \approx 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ). **Q1** Ajouter 2,5 g d'acétylacétone (0,025 mol) puis une solution de 3,1 g (0,012 mol) de sulfate de cuivre pentahydrate dans 100 mL d'eau. Un précipité de couleur bleu acier se forme.
- Filtrer sur entonnoir fritté. Rincer avec un peu d'eau froide.
- Sécher à l'étuve à 50 °C.

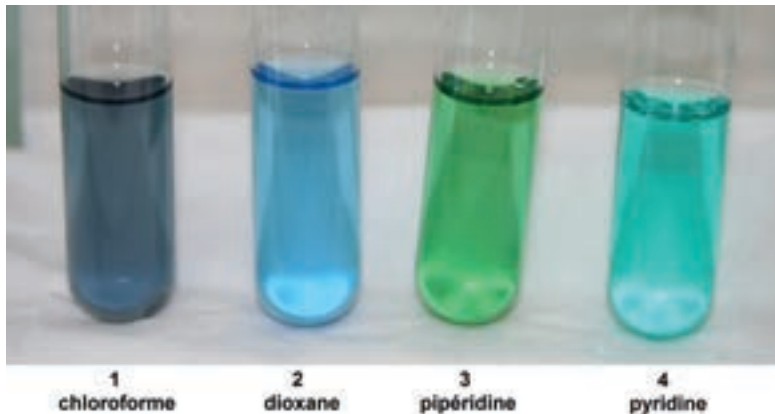
Remarque : il n'est pas indispensable de recrystalliser le complexe pour mettre en évidence la solvatochromie. On peut toutefois réaliser cette opération dans le dioxane.

## 2. Mise en évidence de la solvatochromie [2]

- Dans une série de tubes à hémolyse, dissoudre sous une hotte, quelques milligrammes de complexe dans quelques millilitres de différents solvants : chloroforme, dioxane, pipéridine et pyridine de façon à avoir des concentrations de l'ordre de 2 à 4 g.L<sup>-1</sup>. Boucher les tubes.
- Observer les couleurs. **Fig. 1**

Remarque : on peut essayer d'autres solvants, mais la très faible solubilité du complexe peut parfois poser des problèmes.

**Fig. 1** Complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans différents solvants



## 3. Spectres UV-visible (manipulation complémentaire)

- Enregistrer le spectre des différentes solutions préparées précédemment, entre 450 nm et 900 nm.
- Noter pour chaque spectre, le ou les maxima d'absorption.

Remarque : il faut utiliser des cuves en verre (ou en quartz) pour enregistrer les spectres car le plastique des cuves est soluble dans certains solvants organiques.

## Analyse [2] [3]

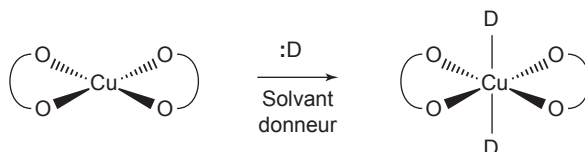
### 1. Acido-basité au sens de Lewis.

- Une base de Lewis est une espèce capable de fournir un doublet afin de former une liaison avec un acide de Lewis, espèce capable d'accepter ce doublet.
- Il est impossible de classer de manière absolue la force des bases car le pouvoir donneur de cette base dépend du pouvoir accepteur de l'acide.
- Plusieurs échelles d'acido-basité de Lewis ont été proposées ; elles font souvent appel à des mesures de grandeurs thermodynamiques (enthalpie de complexation par exemple).

L'expérience proposée ici permet d'évaluer le pouvoir donneur d'un solvant (base de Lewis) en observant la couleur d'un complexe plus ou moins solvaté par ce solvant donneur.

### 2. Origine du changement de couleur

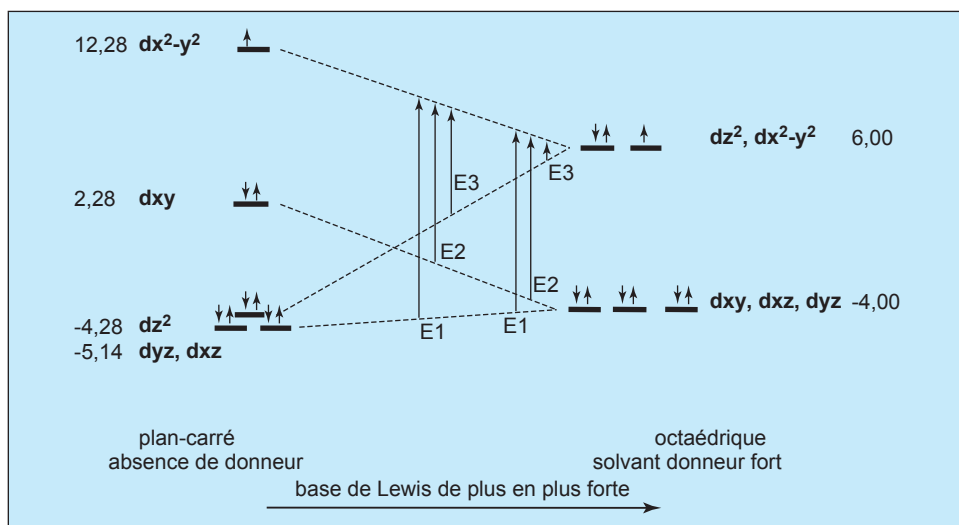
- $\text{Cu}(\text{acac})_2$  est un complexe de structure plan carré. Dans un solvant donneur, l'environnement de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est modifié et le complexe évolue vers une structure octaédrique.



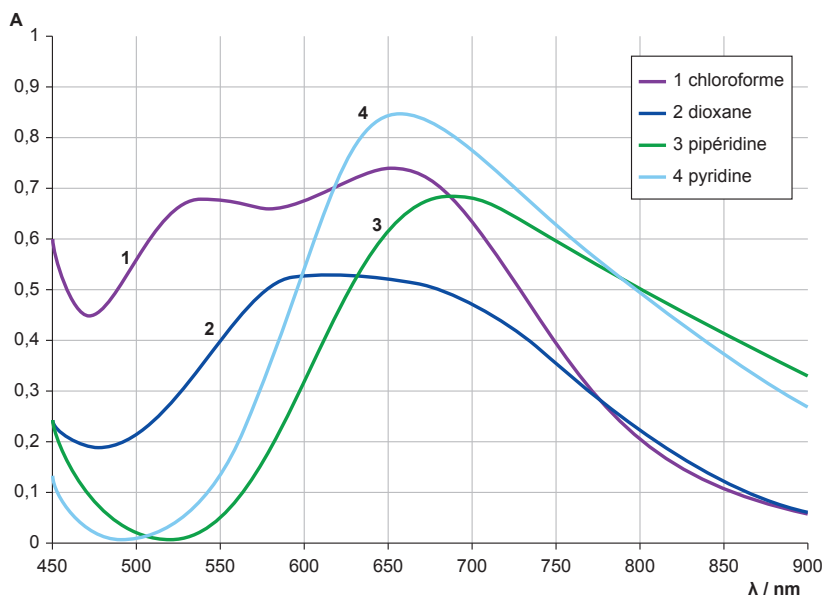
- La théorie du champ cristallin permet de comprendre pourquoi la couleur dépend du solvant et de comparer le pouvoir donneur des solvants. En effet, lors du passage d'une géométrie plan carré (donneur faible) à une géométrie octaédrique (donneur fort), on observe une évolution de l'énergie des transitions électroniques comme le montre la **Fig. 2**.
- Il existe 3 transitions d-d possibles pour un ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ).
 

$d_{xz}$ ( $d_{yz}$ )	→	$d_{x^2-y^2}$ d'énergie $E_1$
$d_{xy}$	→	$d_{x^2-y^2}$ d'énergie $E_2$
$d_{z^2}$	→	$d_{x^2-y^2}$ d'énergie $E_3$
- Lorsque le pouvoir donneur du solvant augmente, on remarque que  $E_1$  diminue et tend vers  $E_2$ ,  $E_2$  reste constant (et égal à  $10Dq$ ) et  $E_3$  diminue et tend vers zéro. En fait, en étudiant les spectres, on observe un seul maximum voire deux (pour le chloroforme). Les longueurs d'onde des maxima sont trop proches pour permettre de les visualiser séparément. **Fig. 3**.

**Fig. 2 Niveaux d'énergie des orbitales d dans les champs cristallins des symétries plan-carré et octaédrique en unités Dq. [2]**



**Fig. 3 Spectres du complexe  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dissous dans différents solvants (bases de Lewis)**



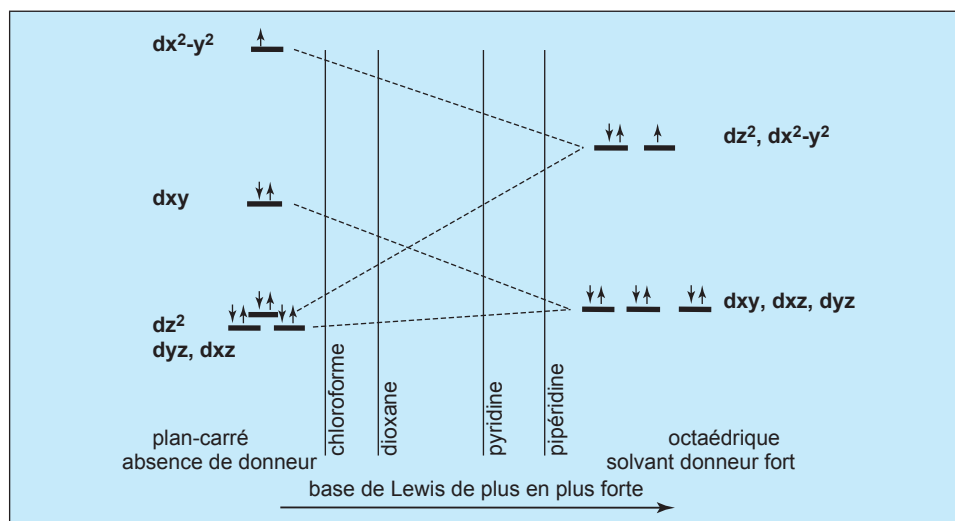
Les maxima d'absorbance sont récapitulés **Tableau 1**.

**Tableau 1 – Maxima d’absorbance des spectres de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  dans différents solvants**

Solvant	chloroforme	dioxane	pipéridine	pyridine
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	536 et 653	606	687	659

- Etant donné que  $E_2$  (et donc  $\lambda_2$ ) reste identique d’un spectre sur l’autre, et que  $E_1$  et  $E_3$  diminuent (et donc  $\lambda_1$  et  $\lambda_3$  augmentent) quand le pouvoir donneur du solvant augmente, cela entraîne le déplacement du maximum d’absorption vers les grandes longueurs d’ondes. On peut ainsi visualiser la variation de la basicité de Lewis des différents solvants utilisés.
- Dans le cas du chloroforme, la présence d’un maximum à 536 nm, maximum absent dans les spectres réalisés avec les trois autres solvants (correspondant donc à  $\lambda_1$  et / ou  $\lambda_3$ ), prouve que le pouvoir donneur de ce dernier est le plus faible des quatre étudiés. Le maximum d’absorbance à 653 nm correspond à  $\lambda_2$ .
- Cette interprétation peut être confirmée par l’utilisation de l’outil informatique qui permet d’effectuer la décomposition des spectres (voir **Exp. 6.1** et [5]). Ceci permet donc de classer les quatre solvants étudiés, du moins donneur au plus donneur : chloroforme, dioxane, pyridine et pipéridine. La **Fig. 4** permet de visualiser l’évolution des niveaux d’énergie du complexe pour les différents solvants.

**Fig. 4 Classement des solvants selon l’évolution des niveaux d’énergie lors de la transition entre la symétrie plan-carré et la symétrie octaédrique**



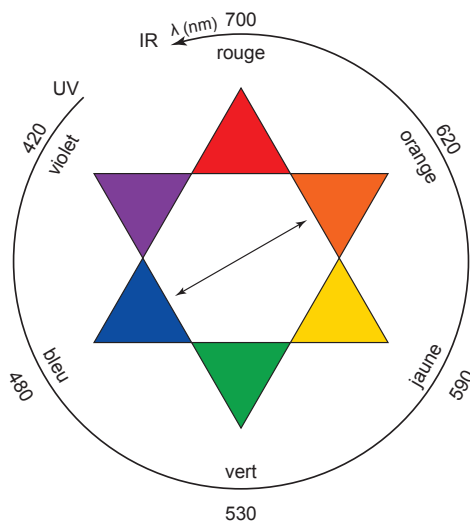
- Si on n'a pas tracé les spectres, on peut se contenter de classer les solvants à partir des couleurs observées. **Fig. 5**  
Les résultats sont récapitulés **Tableau 2**.

**Tableau 2 – Correspondance couleur- $\lambda_{\max}$  selon les solvants pour  $\text{Cu}(\text{acac})_2$**

Solvant	couleur observée	couleur absorbée	$\lambda_{\max}$ absorbée / nm
chloroforme	bleu gris	orange et ?	?
dioxane	bleu	orange	$\approx 620$ nm
pyridine	bleu vert	rouge orangé	$\approx 660$ nm
pipéridine	vert	rouge	$\approx 700$ nm

**Fig. 5 Etoile des couleurs complémentaires**

La couleur absorbée est la couleur complémentaire de la couleur observée  $\leftarrow \rightarrow$ .



Mis à part pour le chloroforme, on peut déduire de ces observations de couleur que les solvants rangés dans l'ordre dioxane, pyridine et pipéridine sont des bases de Lewis de plus en plus fortes, puisque les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont de plus en plus grandes.

**Question**

**Q1.** Quel est le rôle de la solution d'hydroxyde de sodium ?

**Eléments de réponse à la question**

**R1.** L'hydroxyde de sodium déprotonne le carbone central de l'acétylacétone ( $pK_a \approx 9$ ) afin de former le ligand acétylacétonato ( $acac^-$ ).

**Bibliographie**

- [1] A. F. LANGUILLIER, M. DEFRANCESCHI, *BUP*, octobre, 1993, n°757, p 1253.
- [2] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER, R. L. KEITER, *Chimie inorganique*, DeBoeck université, 1996.
- [3] M. BERNARD, F. BUSNOT, *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996.
- [4] J. C. MICHEAU, D. LAVABRE, G. LEVY, *L'actualité chimique*, septembre-octobre, 1988, p 241.
- [5] R. LINN BELFORD, M. CALVIN, G. BELFORD, *Journal of Chemical Physics*, vol. 26, n° 5, mai, 1957, p 1165.

### 1.3 Précipitations de l'hydroxyde de cuivre(II) ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) et de la brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ )

#### Objectifs

- Montrer qu'en ajoutant une base à une solution de sulfate de cuivre(II), on peut obtenir deux précipités différents, selon les conditions opératoires.
- Synthétiser et analyser les deux produits.

#### Produits

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate

Solution titrée d'hydroxyde de sodium (soude)  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution d'hydroxyde de sodium à 10 %

Hydroxyde de sodium solide

Solution d'ammoniaque concentrée ( $C \approx 10 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Ethanol

Acide sulfurique concentré ( $18 \text{ mol.L}^{-1}$ )

Iodure de potassium




Solution titrée de thiosulfate de sodium  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$







Thiocyanate de potassium

Iodex ou empois d'amidon

Glace

#### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / $\text{g.mol}^{-1}$
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	 Attention H 302-319-315-410 P 280-273-302+352-305+351+338-309+311 	249,69
1310-73-2	Hydroxyde de sodium	NaOH	 Danger H 314 P 280-301+330+331-305+351+338-309+310	40,01

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
1336-21-6	Ammoniaque 35% (≈10 mol.L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub>	 Danger H 335-314-400 P  301+330+331-280-  305+351+338-310- 261-273	17,03
64-17-5	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	 Danger H 225 P 210-243-280	46,07
7664-93-9	Acide sulfurique 95%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	 Danger H 314 P 280-301+330+331- 305+351+338	98,07
7681-11-0	Iodure de potassium	KI		166,00
10102-17-7	Thiosulfate de sodium	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> 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 diiodure pour iodométrie		

## Matériel

Fioles jaugées de 100 mL et 500 mL (2)

Pipette jaugée de 10 mL

Pipettes graduées de 10 mL (2)

Béchers de 100 mL et de 250 mL (2)

Erlenmeyer de 250 mL

Eprouvettes graduées de 100 mL (2)

pH-mètre et ses électrodes

Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre

Calorimètre de type Dewar

Thermomètre au 1/10<sup>ème</sup> de degré entre 10 et 50 °C

Nécessaire à filtration sous vide avec büchner

Agitateur magnétique

Plaque chauffante

Balance de précision



## Mode opératoire

### 1. Mise en évidence des deux produits [1]

#### 1.1. Dosage pH-métrique d'une solution de sulfate de cuivre(II) par une solution d'hydroxyde de sodium

- Préparer 100 mL de solution de sulfate de cuivre(II) non acidifiée à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  par dissolution de 2,497 g de sulfate de cuivre(II) pentahydrate.
- Introduire dans un bécher de 100 mL, 10 mL de la solution précédente.
- Etalonner le pH-mètre.
- Installer les électrodes dans le bécher et ajouter de l'eau pour immerger les électrodes.
- Suivre les variations de pH lors du dosage par une solution de soude de concentration  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Poursuivre l'ajout de soude au moins 5 mL après le saut de pH.

#### 1.2. Etude calorimétrique de mélanges de sulfate de cuivre(II) et d'hydroxyde de sodium (Méthode de Job)

- Préparer 500 mL de solution de sulfate de cuivre(II) non acidifiée à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  par dissolution de 124,8 g de sulfate de cuivre(II) pentahydrate. **Q1**
- Préparer 500 mL de solution de soude à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  par dissolution de 40,0 g d'hydroxyde de sodium.
- Verser 20 mL de solution de sulfate de cuivre(II) mesurés à l'éprouvette dans un calorimètre propre et sec. Noter la température  $T_1$ .
- Verser 80 mL de solution de soude mesurés à l'éprouvette dans le calorimètre ; agiter et noter la température après stabilisation  $T_2$ .
- Après avoir rincé et séché le calorimètre, recommencer l'expérience, en modifiant les volumes. Réaliser l'ensemble des expériences proposées avec les valeurs du **Tableau 1**.

**Tableau 1 – Volumes de solution de sulfate de cuivre(II) ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et de soude ( $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à prélever pour l'étude calorimétrique**

V $\text{CuSO}_4$ / mL	20	30	40	50	60	70	80
V NaOH / mL	80	20	60	50	40	30	20

Remarque : la température initiale  $T_1$  est la température ambiante commune au calorimètre et aux deux solutions.

### 2. Synthèse des deux produits [2]

#### 2.1. Préparation de la brochantite

- Chauffer dans un bécher de 250 mL, sur une plaque chauffante, 50 mL d'une solution de sulfate de cuivre(II) non acidifiée  $C \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$  vers  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- Sous la hotte, ajouter goutte à goutte, à la pipette graduée, une solution d'ammoniaque concentrée sous agitation magnétique. Une couleur bleue intense apparaît pendant un instant et un précipité vert se forme. **Q2**
- Poursuivre l'addition d'ammoniaque jusqu'à ce que la couleur bleue intense persiste.
- Filtrer le précipité sur büchner et le laver abondamment à l'eau distillée glacée.
- On récupère un précipité vert-bleu. Voir **Fig.3**.

## 2.2. Préparation de l'hydroxyde de cuivre(II)

- Re-préparer de la brochantite en suivant les trois premiers points du protocole décrit précédemment.
- Laisser décanter la brochantite au fond du bécher et vider la solution surnageante.
- Laver deux fois le précipité en ajoutant 50 mL d'eau distillée glacée. Eliminer chaque fois les trois quarts de la solution surnageante après décantation.
- Placer le bécher contenant la brochantite dans la glace puis ajouter 50 mL d'une solution de soude à 10 %. On obtient un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre(II).
- Laver le précipité comme précédemment une dizaine de fois à l'eau glacée.
- Filtrer le précipité sur büchner et le laver à l'éthanol.
- On récupère un précipité bleu turquoise. Voir **Fig.3**.

Remarque : l'hydroxyde de cuivre ne se conserve pas très longtemps. Il noircit après quelques semaines (formation d'oxyde de cuivre(II)  $\text{CuO}_{(s)}$ ). L'aspect de la brochantite n'évolue pas, même après plusieurs mois.

## 3. Analyse chimique : dosage des ions cuivre(II)

Le protocole suivi pour déterminer la teneur en cuivre(II) est le même pour les deux produits.

- Peser précisément entre 0,15 et 0,2 g de produit dans un erlenmeyer de 250 mL ; ajouter environ 50 mL d'eau distillée, 2 mL d'acide sulfurique concentré et 2 g d'iodure de potassium. Agiter pour dissoudre le solide.
- Titrer les ions triiodure formés par une solution de thiosulfate de sodium  $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Lorsque la couleur des ions  $\text{I}_3^-$  s'atténue, ajouter un peu d'indicateur de diiode puis 0,5 g de thiocyanate de potassium.
- Poursuivre le dosage jusqu'à l'obtention d'une suspension blanche (précipité résiduel d'iodure de cuivre(I)).

### Données à 25°C [3] [4]

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

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

$$\text{p}K_s(\text{CuI}_{(s)}) = 11,96$$

$$\text{p}K_s(\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}) = 19,2$$

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

$$\text{p}K_s(\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4(\text{s})) = 65,6$$

$$C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$$

## Résultats et exploitation

### 1. Mise en évidence des deux produits

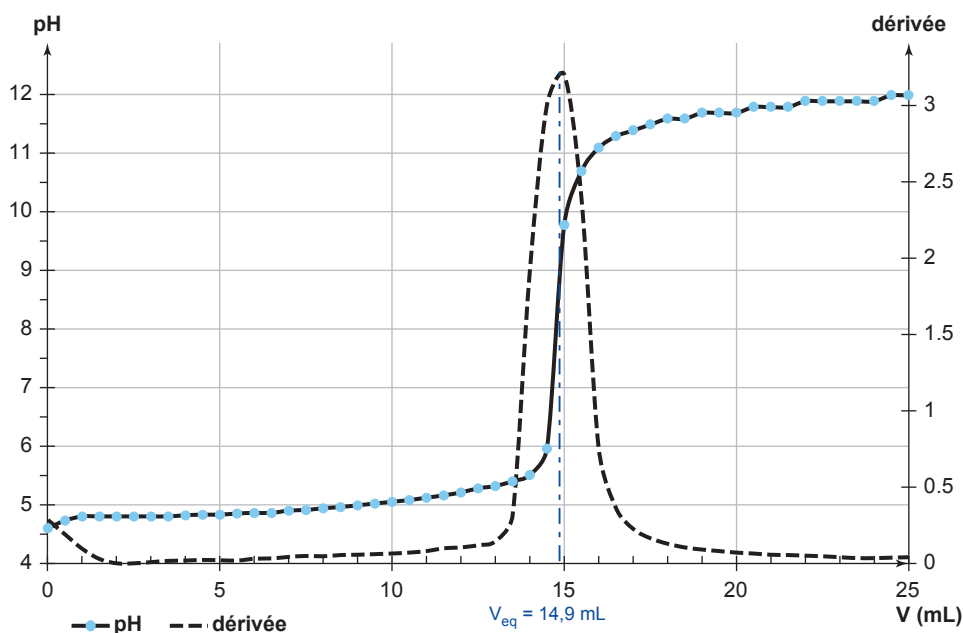
Les expériences des paragraphes 1.1 et 1.2 permettent de mettre en évidence que le rapport  $\frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}}$  n'est pas le même dans les deux précipités. Ceci prouve que

le produit formé n'est pas le même selon les conditions opératoires alors que les réactifs sont identiques.

#### 1.1. Etude pH-métrique

- Tracer la courbe  $\text{pH} = f(V)$  et sa dérivée  $\frac{d \text{pH}}{d V} = f(V)$ . **Fig.1.**

**Fig. 1** Tracé de  $\text{pH} = f(V)$  et  $\frac{d \text{pH}}{d V} = f(V)$  pour le dosage pH-métrique d'une solution de sulfate de cuivre(II) par une solution d'hydroxyde de sodium



- Le pH est initialement acide, ce qui prouve le caractère acide de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (voir **Exp. 1.7**).

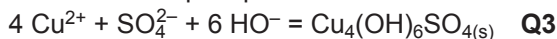
Un précipité se forme dès les premières gouttes de soude ajoutée. Le pH augmente très lentement car la quasi-totalité de la soude est consommée lors de cette précipitation.

La courbe présente un saut de pH pour un volume  $V = 14,86$  mL.

Au-delà de ce volume, la soude est en excès.

- $(n_{\text{Cu}^{2+}})_0 = 10^{-2}$  mol  
 $(n_{\text{HO}^-})_{\text{versé}} = 1,49 \cdot 10^{-2}$  mol lors du saut de pH  
 $\frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} = 1,49$  Le produit formé n'est donc pas  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (pour lequel  $\frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} = 2$ ), c'est la brochantite ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ).

La réaction de précipitation s'écrit :



Au saut de pH (équivalence) :  $\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{4} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{6}$  donc  $\frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} = 1,5$  en accord avec la valeur expérimentale.

## 1.2. Etude calorimétrique

- Relation entre  $\Delta T = (T_2 - T_1)$  et  $\xi$  l'avancement de la réaction qui se produit dans le calorimètre :

$$\xi \cdot \Delta_r H^\circ + (m + m_{\text{cal}}) \cdot C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) \cdot \Delta T = 0$$

(voir **Exp. 4.6** pour le détail de cette mise en équation)

Avec :

- $\Delta_r H^\circ$  enthalpie standard de la réaction
- $m$  masse de solution assimilée à l'eau contenue dans le calorimètre (constante pour l'ensemble des sept essais)
- $m_{\text{cal}}$  masse en eau du calorimètre
- $C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})$  capacité calorifique massique de l'eau liquide

$$\Rightarrow \xi = - \frac{(m + m_{\text{cal}}) C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})}{\Delta_r H^\circ} \times \Delta T$$

$\xi$  est donc proportionnel à  $\Delta T$ .

- Les résultats obtenus sont regroupés **Tableau 2**.

**Tableau 2 – Résultats de l'étude calorimétrique de mélanges de sulfate de cuivre(II) et d'hydroxyde de sodium (Méthode de Job)**

V $\text{CuSO}_4$ / mL	20	30	40	50	60	70	80
V $\text{NaOH}$ / mL	80	70	60	50	40	30	20
$\Delta T$ / °C	2,3	3,5	4,8	5,4	4,5	3,5	2,4

- Tracer la courbe  $\Delta T = f(V_{\text{CuSO}_4})$ . Voir **Fig.2**

Cette courbe passe aussi par les points (0;0) et (100;0).

- Détermination de  $\xi_{\text{max}}$

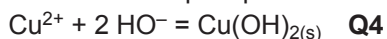
Le graphe obtenu présente deux segments de droite. Les premiers essais correspondent à des mélanges pour lesquels  $\text{Cu}^{2+}$  est en défaut. Pour les derniers,  $\text{Cu}^{2+}$  est en excès. L'intersection des deux segments correspond aux proportions stœchiométriques (voir **Exp. 2.2** pour plus de détail). Ce point a pour ordonnée  $\Delta T_{\text{max}}$  (ce qui correspond à  $\xi_{\text{max}}$ ) et pour abscisse  $V_{\text{CuSO}_4} = 49 \text{ mL}$  et donc  $V_{\text{NaOH}} = 51 \text{ mL}$ .

Or  $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HO}^-] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{Donc } n_{\text{Cu}^{2+}} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{\text{HO}^-} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} = 2,08$$

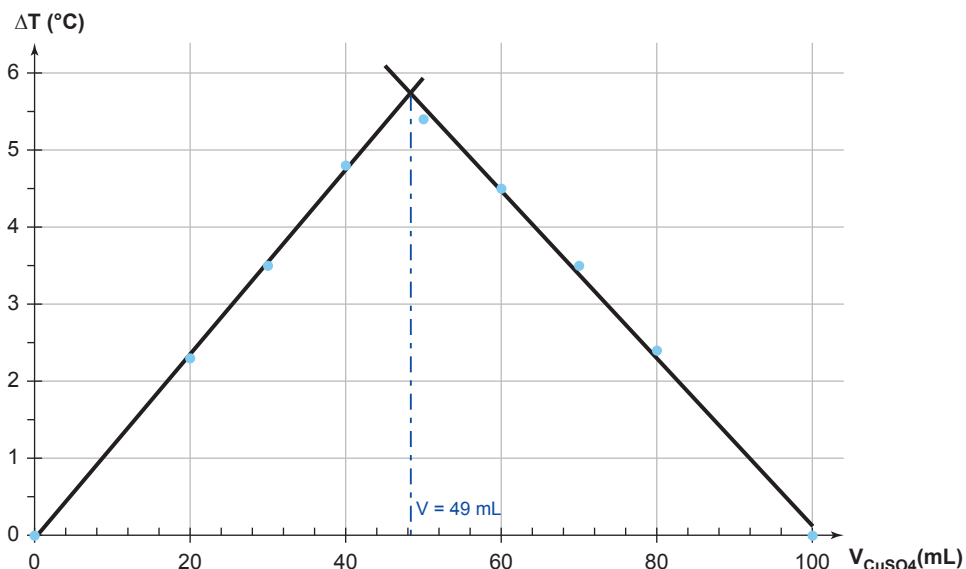
Le produit formé est l'hydroxyde de cuivre(II) ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

La réaction de précipitation s'écrit :



Les proportions stœchiométriques sont  $n_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{2}$  donc  $\frac{n_{\text{HO}^-}}{n_{\text{Cu}^{2+}}} = 2$  en accord avec la valeur expérimentale.

**Fig. 2 Résultats de l'étude calorimétrique de mélanges de sulfate de cuivre(II) et d'hydroxyde de sodium (Méthode de Job)**



Remarques :

- Le produit obtenu dépend donc des conditions expérimentales : l'ajout d'une grande quantité de soude en une fois favorise la formation du composé le plus riche en ions hydroxyde ( $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ).

- La coprécipitation d'un cation métallique avec des ions hydroxyde et un autre anion n'est pas exceptionnelle. De nombreux composés peuvent se former avec les ions sulfate, chlorure, carbonate... La réaction de formation de l'hydroxyde  $M(OH)_{n(s)}$  écrite lors de l'ajout d'une base dans une solution contenant un cation métallique  $M^{n+}$  masque souvent une réalité plus compliquée !

## 2. Synthèse des deux produits

- La synthèse des deux produits consiste à verser tout d'abord une solution d'ammoniaque (base faible) dans une solution de sulfate de cuivre(II). La quantité d'ions hydroxyde apportée n'est pas trop importante et ainsi la formation de brochantite est favorisée.
- Pour synthétiser l'hydroxyde de cuivre(II), on ajoute un excès de soude (base forte) qui a pour effet de transformer la brochantite en hydroxyde de cuivre(II) selon la réaction :  $Cu_4(OH)_6SO_{4(s)} + 2 HO^- = 4 Cu(OH)_{2(s)} + SO_4^{2-}$  **Q5**

Fig. 3 Hydroxyde de cuivre (1) et brochantite (2)



Remarque : l'hydroxyde de cuivre(II)  $Cu(OH)_2$  n'est pas le produit le plus stable formé dans ces conditions ; c'est le produit cinétique. Si on chauffe la solution obtenue ou si on laisse évoluer le produit obtenu en solution ou à l'état solide, il y a formation d'un produit noir : l'oxyde de cuivre(II)  $CuO$ , qui est le produit thermodynamique (produit le plus stable).

## 3. Analyse chimique : dosage du cuivre

- L'objectif est de vérifier que le pourcentage massique de cuivre des deux produits obtenus est compatible avec les formules proposées. **Q6**

- Equations des réactions :
 
$$2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{I}^- = 2 \text{CuI}_{(s)} + \text{I}_3^- \quad (\text{ajout d'ions iodure})$$

$$\text{I}_3^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} \quad (\text{dosage des ions triiodure formés})$$
 Donc  $\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{2} = n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$   
 $\Rightarrow n_{\text{Cu}^{2+}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$
- Une expérience a donné les résultats suivants :  
 Analyse de la brochantite :  
 Masse de l'échantillon  $m = 0,1763 \text{ g}$   
 Volume équivalent de la solution de thiosulfate  $V_{\text{eq}} = 15,5 \text{ mL}$   

$$\% \text{ Cu} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}}{m} \times 100 = \frac{15,5 \cdot 10^{-3} \times 0,100 \times 63,54}{0,1763} = 55,9 \%$$
 Analyse de l'hydroxyde de cuivre(II) :  
 Masse de l'échantillon  $m = 0,1621 \text{ g}$   
 Volume équivalent de la solution de thiosulfate  $V_{\text{eq}} = 16,2 \text{ mL}$   

$$\% \text{ Cu} = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}} \cdot M_{\text{Cu}^{2+}}}{m} \times 100 = \frac{16,2 \cdot 10^{-3} \times 0,100 \times 63,54}{0,1621} = 63,5 \%$$
- Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs des teneurs en cuivre calculées à partir de la formule des deux produits :  
 Brochantite : 56,2 %  
 Hydroxyde de cuivre(II) : 65,1 %

Remarque : l'analyse complète du mode opératoire de ce dosage est étudiée par ailleurs dans cet ouvrage (**Exp. 1.1**).

## Questions

- Q1.** Pourquoi ne faut-il pas acidifier la solution de sulfate de cuivre(II) ?
- Q2.** A quoi est due la couleur bleue intense qui apparaît, et pourquoi faut-il arrêter l'ajout d'ammoniaque lorsque cette couleur persiste ?
- Q3.** Calculer les pH de précipitation de la brochantite et de l'hydroxyde de cuivre(II) à partir d'une solution de sulfate de cuivre(II) de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Q4.** Est-il possible de déterminer l'enthalpie standard de la réaction de précipitation ?
- Q5.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction  

$$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_{4(s)} + 2 \text{HO}^- = 4 \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}$$
 Conclure.
- Q6.** Comment pourrait-on doser les ions sulfate et hydroxyde ?

## Éléments de réponse aux questions

- R1.** Lors de l'ajout de soude, si la solution de sulfate de cuivre(II) est acidifiée, la réaction exothermique  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$  se produit en plus de la réaction de précipitation ce qui rend les résultats de l'expérience inexploitable.
- R2.** La couleur bleue intense est due à la formation de l'ion complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .  
Un excès d'ammoniaque favorise la réaction  
$$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_{4(s)} + 16 \text{NH}_3 = 4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 6 \text{HO}^- + \text{SO}_4^{2-}$$
et détruit la brochantite.
- R3.** Brochantite  $\text{pH} = 3,9$   
Hydroxyde de cuivre(II)  $\text{pH} = 4,9$   
Lors de l'ajout de soude, la brochantite précipite en premier en accord avec ce que l'on observe. Le résultat de ce calcul doit toutefois être analysé avec prudence. De nombreuses autres espèces sont susceptibles de se former :  $[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_{2(aq)}$ ,  $\text{CuSO}_{4(aq)}$  et la cinétique des réactions joue un rôle important. (voir [4] pour plus de détails)
- R4.** Non car il faudrait connaître la masse en eau du calorimètre (voir **Exp. 4.6**).
- R5.**  $K = 1,6 \cdot 10^{11}$  : la réaction est totale. En présence d'un excès d'ions  $\text{HO}^-$ , la brochantite est transformée de manière totale en hydroxyde de cuivre(II) : ceci est en accord avec le protocole de synthèse de ce produit.
- R6.** Les ions sulfate peuvent être dosés par une solution de chlorure de baryum par conductimétrie (formation de sulfate de baryum,  $\text{BaSO}_{4(s)}$ ). Les ions hydroxyde peuvent être dosés en retour : réaction avec une quantité connue d'acide fort en excès, l'excès étant dosé par une solution de soude.

## Bibliographie

- [1] A. M. BERNARD, J. C. MAIRE, *Manipulations de chimie physique*, Dunod, 1967.  
[2] J. GAUTIER, *BUP*, décembre, 1973, n° 560, p 319.  
[3] J. TONNEAU, *Tables de chimie*, De Boeck Supérieur, 1991.  
[4] C. MOREAU, J. P. PAYEN, *Solutions aqueuses*, Belin, 1992.



## 1.4 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(II) : $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$

### Objectifs

- Synthétiser le complexe tétrachlorocuprate(II) de diéthylammonium.
- Observer le thermochromisme de ce complexe (transition de phase entre deux phases solides).
- Mettre en évidence par spectroscopie IR et UV-visible l'influence de la température sur la structure du complexe.

### Produits









Chlorure de diéthylammonium

Chlorure de cuivre(II) anhydre ou à défaut chlorure de cuivre(II) hydraté

Propan-2-ol (alcool isopropylique)

Ethanoate d'éthyle (acétate d'éthyle)

### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	T <sub>fusion</sub> / °C	M / g.mol <sup>-1</sup>
660-68-4	Chlorure de diéthylammonium	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$	 Attention H 335-315-319 P 261-302+352-280-305+351+338	227-230	109,60
7447-39-4	Chlorure de cuivre(II)	$CuCl_2$	 Danger H 315-319-410-335-301-290  P 301+310-261-273-302+352-280-305+351+338+234-390 	498	134,45
67-63-0	Propan-2-ol	$CH_3CHOHCH_3$	 Danger H 225-319-336  P 210-280-305+351+338		60,09
141-78-6	Ethanoate d'éthyle	$CH_3COOC_2H_5$	 Danger H 225-319-336 EUH066  P 210-280-305+351+338		88,11

## Matériel

Plaque chauffante

Erlenmeyer à col large de 50 mL muni d'un réfrigérant à air

Dispositif de filtration sous vide

Entonnoir fritté

Eprouvette graduée de 10 mL

Lames porte-objets (plaques de verre pour microscope)

Spectrophotomètres IR et UV-visible

Étuve

Banc Kofler

---

## Mode opératoire

### 1. Préparation du matériel et des réactifs

- Placer l'erenmeyer de 50 mL et l'entonnoir fritté à l'étuve avant la synthèse.
- Placer le chlorure de diéthylammonium et le chlorure de cuivre(II) à l'étuve (80°C) quelques heures avant la synthèse. **Q1**

### 2. Synthèse du complexe

- Peser 0,55 g ( $5.10^{-3}$  mol) de chlorure de diéthylammonium (blanc), 0,34 g ( $2,5.10^{-3}$  mol) de chlorure de cuivre(II) (marron) et les déposer dans l'erenmeyer de 50 mL.
- Agiter l'erenmeyer pour bien mélanger les deux poudres. Le mélange commence à devenir orangé et à se liquéfier. Adapter un réfrigérant à air sur l'erenmeyer et, tout en continuant à agiter, chauffer légèrement sur la plaque chauffante. Le mélange se liquéfie complètement et devient marron orangé.
- Laisser refroidir à température ambiante puis dans la glace tout en laissant le réfrigérant à air sur l'erenmeyer. Des cristaux verts de complexe tétrachlorocuprate(II) de diéthylammonium apparaissent rapidement et forment un bloc au fond de l'erenmeyer.
- Concasser ce bloc avec une baguette en verre et ajouter environ 5 mL d'une solution à 20 % de propan-2-ol dans l'acétate d'éthyle.
- Bien rincer les cristaux et les filtrer sur entonnoir fritté. Rincer de nouveau avec environ 5 mL d'acétate d'éthyle. Ceci permet d'éliminer l'excès de  $\text{CuCl}_2$ , assez soluble dans l'acétate d'éthyle.
- Recristalliser éventuellement dans environ 5 mL de propan-2-ol.
- Stocker le complexe dans un dessiccateur.

### 3. Mise en évidence du thermochromisme

- Sous une hotte, déposer un peu de complexe  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  vert sur le banc Kofler du côté des basses températures et le pousser doucement vers les hautes températures, jusqu'à observer le changement de couleur.

- Pour une présentation spectaculaire, placer le complexe contenu dans un tube à essai bouché dans un bain marie maintenu à 60 °C. On peut aussi écraser un peu de complexe sur un papier filtre et le poser sur une plaque chauffante réglée sur une température peu élevée. **Fig.2.**

#### 4. Etude spectroscopique

##### 4.1. Spectre Infra-Rouge

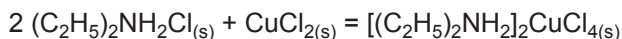
- Pour l'étude infra-rouge, on utilise une pastille pressée obtenue à partir de complexe et de KCl **bien secs** (proportion 1 à 2 % en masse de complexe) **Q2**. Cette pastille est installée dans un support métallique de façon à ce que l'ensemble (support-pastille) puisse être chauffé vers 70 °C pour obtenir des spectres à deux températures.
- Réaliser deux spectres IR, l'un à température ambiante, l'autre à une température supérieure à la température de changement de couleur. Faire un zoom du spectre entre 2900 et 3200 cm<sup>-1</sup>. **Fig.3.**

##### 4.2. Spectre UV-visible

- L'échantillon est obtenu par cristallisation d'un peu de complexe entre deux lames porte-objets pour microscope. Pour cela, déposer un peu de complexe bien sec entre les deux lames. Avec un morceau de scotch, maintenir les deux lames bien en place. Maintenir ensuite les deux lames bien serrées l'une contre l'autre avec deux pinces en bois et entreposer l'ensemble à l'étuve (T ≈ 90-100 °C) pendant quelques minutes. Le complexe fond et forme entre les deux lames un film très fin. Laisser reposer l'échantillon quelques instant à la sortie de l'étuve le temps que la cristallisation ait lieu (composé jaune). Enlever à ce moment là les deux pinces en bois et placer l'échantillon dans le spectrophotomètre UV-visible.
- Réaliser deux spectres d'absorption UV-visible entre 450 et 1100 nm ; l'un à température supérieure à la température de changement de couleur, l'autre à température ambiante. **Fig.4.**

### Résultats et exploitation [1]

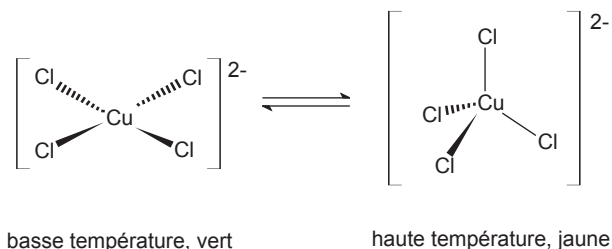
- La réaction de synthèse du complexe a pour équation :



- Le thermochromisme est un changement de couleur réversible d'un composé lorsque celui-ci est chauffé ou refroidi. Il y a deux types de thermochromisme. Le premier, appelé thermochromisme continu, est un changement de couleur progressif lorsque la température varie. Le second, appelé thermochromisme discontinu, est un changement de couleur brusque qui intervient pour une température bien définie ou une toute petite plage de température. Le thermochromisme dans les produits inorganiques peut être dû à une transition de phase entre deux solides, résultant par exemple d'un changement de

géométrie autour du centre métallique ; il peut être dû aussi, en solution, à un changement de la nature et du nombre de ligands. Dans le cas du complexe tétrachlorocuprate(II) de diéthylammonium  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$ , le changement de couleur à l'état solide s'explique par un changement de géométrie autour de l'ion central Cu(II). A basse température,  $CuCl_4^{2-}$  possède une structure plan carré, alors qu'à haute température, il possède une structure tétraédrique déformée moins contraignante. **Fig.1.**

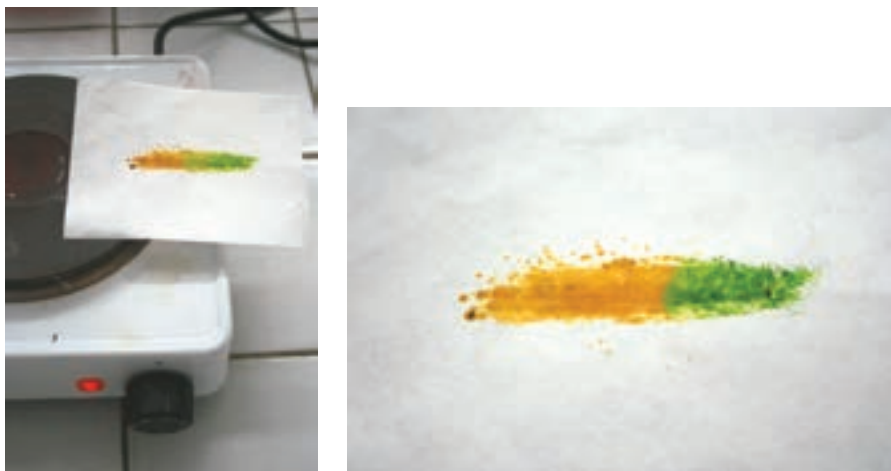
**Fig. 1 Structure de l'ion complexe  $[CuCl_4]^{2-}$  selon la température**



## 1. Observation du changement de couleur

Que ce soit sur le banc Kofler ou sur la plaque chauffante, on observe le changement de couleur réversible qui traduit la transition entre deux phases solides. **Fig.2.**

**Fig. 2 Mise en évidence du thermochromisme de  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  à l'aide d'une plaque chauffante**



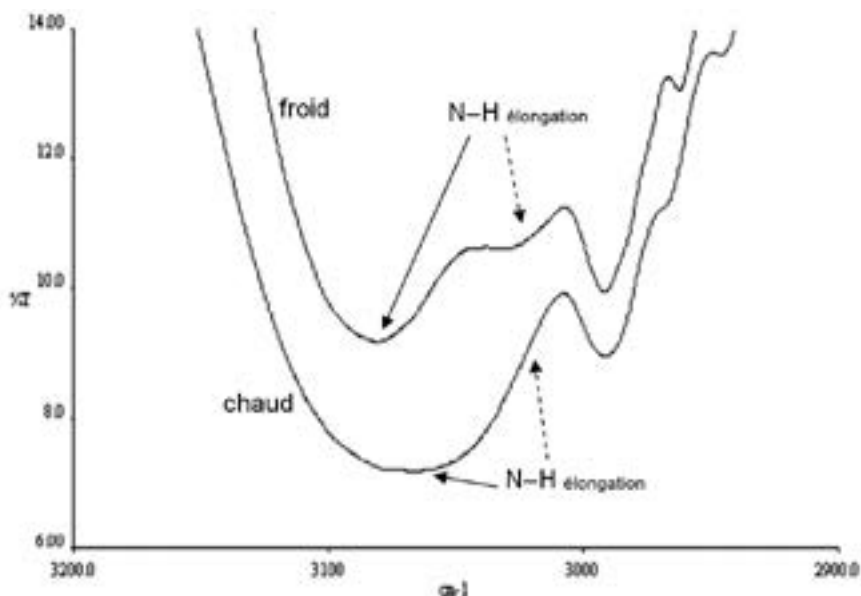
Le complexe prend une couleur jaune pour  $T_{(\text{changement de couleur})} \approx 46 \text{ } ^\circ\text{C}$  ; puis fond à  $T_{(\text{fusion})} \approx 80 \text{ } ^\circ\text{C}$  . Ce qui est en bon accord avec la littérature [1] qui donne  $T_{(\text{changement de couleur})} = 45 \text{ } ^\circ\text{C}$  et  $T_{(\text{fusion})} = 77 \text{ } ^\circ\text{C}$ . A noter que la vitesse de chauffage et la taille des cristaux influencent la température de changement de couleur. On

constate aussi parfois des retards à la cristallisation et au changement de couleur lors du refroidissement.

## 2. Etude du spectre IR

- Le principal facteur de stabilisation de la forme plan carré est la présence de liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des contre ions diéthylammonium et les ions chlorure du complexe. La distance NH...Cl passe de 331 pm dans la forme plan carré, à 345 pm dans la forme tétraèdre déformé.
- Les spectres IR vers  $3100\text{ cm}^{-1}$ , région des vibrations d'élongation des liaisons N-H des diéthylammonium, permettent de mettre en évidence le phénomène. Voir Fig.3.

Fig. 3 Spectres IR du complexe  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{CuCl}_4$  à deux températures



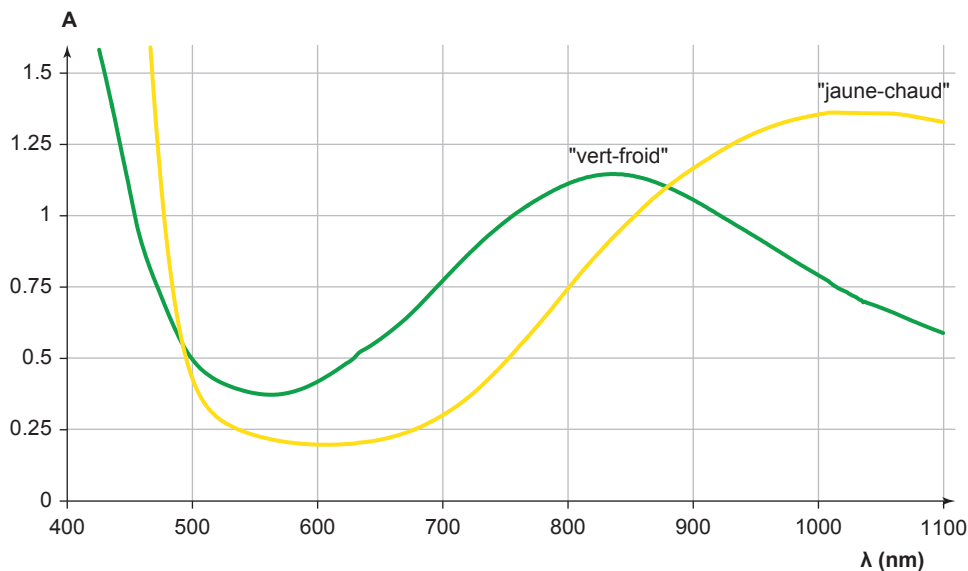
- Dans le spectre à température ambiante (froid) (structure plan carré), on observe à ces longueurs d'onde plusieurs pics pour la liaison N-H du groupement ammonium du fait de la présence de liaisons hydrogène fortes. Par contre, à température plus élevée (structure tétraédrique), les liaisons hydrogène s'affaiblissent et le système devient plus mobile. Cela entraîne une réduction du nombre de pics pour la liaison N-H.

## 3. Etude du spectre dans le visible et le proche IR

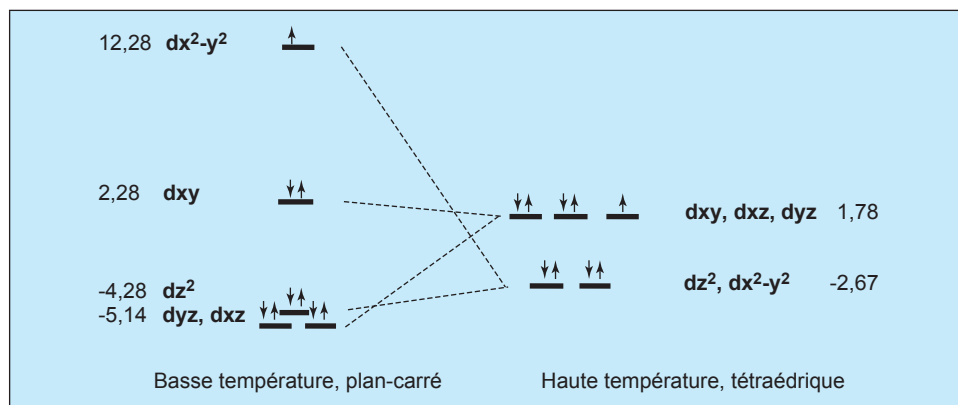
- Les spectres UV-visible réalisés à deux températures Fig.4 permettent de mettre en évidence le thermochromisme. L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  du complexe  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  est de configuration électronique  $d^9$ . D'après la théorie du champ cristallin,

le changement de géométrie du complexe entraîne un changement des niveaux d'énergie des orbitales d. **Fig.5.**

**Fig. 4 Spectres UV-visible du complexe  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2CuCl_4$  à deux températures réalisés sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-1601**



**Fig. 5 Niveaux d'énergie des orbitales d dans les champs cristallins des symétries plan-carré et tétraédrique en unités Dq. [2]**



La transition d-d entre les niveaux  $dxy$  et  $dx^2-y^2$  à température ambiante dans le composé plan carré nécessite plus d'énergie (10 Dq) que la transition entre les niveaux ( $dz^2$ ,  $dx^2-y^2$ ) et ( $dxy$ ,  $dxz$ ,  $dyz$ ) à haute température dans le composé tétraédrique (4,45 Dq). Ceci explique le déplacement du maximum du pic d'absorption

de 830 nm à température ambiante à 1010 nm à température élevée et donc le passage du vert au jaune. **Fig.4.**

## Remarque

Les applications pratiques du thermochromisme sont nombreuses. Des cristaux liquides et des colorants organiques possèdent aussi cette faculté de changer de couleur selon la température. Protégés de l'oxydation et du milieu ambiant par encapsulation, c'est-à-dire emprisonnés dans de micro capsules (de 0,5 à 1000  $\mu\text{m}$  de diamètre), ces composés peuvent être incorporés par exemple dans des encres et des vernis d'imprimerie. Ils peuvent ainsi être utilisés pour le contrôle des températures de conservation ou de consommation des aliments, la fabrication de thermomètres médicaux ou encore le marquage routier comme indicateurs de verglas. [3]

### Questions

- Q1.** Pourquoi faut-il passer les réactifs à l'étuve avant de les utiliser ?  
**Q2.** Pourquoi utiliser du KCl au lieu du KBr habituellement ?

### Éléments de réponse aux questions

- R1.** Ces deux réactifs sont hygroscopiques. En particulier, le chlorure de cuivre(II) (marron) se transforme très facilement en chlorure de cuivre(II) dihydraté (bleu-vert) ; le passage à l'étuve permet de l'obtenir totalement anhydre.  
**R2.** Pour éviter les échanges de ligands halogénures dans le complexe.

## Bibliographie

- [1] S. CHOI, J. A. LARRABEE, *JCE*, vol. 66, n° 9, septembre, 1989, p 774.  
[2] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER, R. L. KEITER, *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, 1996.  
[3] M. A. WHITE, M. LEBLANC, *JCE*, vol. 76, n° 9, septembre, 1999, p 1201.

## 1.5 Synthèse et analyse de l'oxyde de cuivre(I) : Cu<sub>2</sub>O

### Objectifs

- Synthétiser l'oxyde de cuivre(I) Cu<sub>2</sub>O (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<sup>-1</sup>

Ethanol à 95°

Solution d'acide éthanoïque (acétique) C ≈ 2 mol.L<sup>-1</sup>

Solution d'ammoniaque concentrée




Iodure de potassium

Solution titrée de thiosulfate de sodium C = 0,200 mol.L<sup>-1</sup>











Thiocyanate de potassium

Iodex ou empois d'amidon

### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	CuSO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , 10H <sub>2</sub> O	 Danger H 360FD P 308+313	381,36



CAS	Nom	Formule	Risques	M / g.mol <sup>-1</sup>
67-64-1	Acétone	H <sub>3</sub> C-CO-CH <sub>3</sub>	 Danger H 225-319-336 EUH066  P 210-233-305+351+338	58,08
7664-93-9	Acide sulfurique 1,5 mol.L <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	 Attention H 315-319 P 280-305+351+338	98,07
64-17-5	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	 Danger H 225 P 210-243-280	46,07
64-19-7	Acide éthanoïque 2 mol.L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	 Attention H 315-319 P 280-305+351+338 	60,05
1336-21-6	Ammoniaque 35 % (≈10 mol.L <sup>-1</sup> )	NH <sub>3</sub>	 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 <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> 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 diiode 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

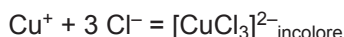
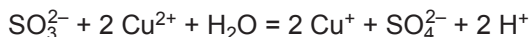
Burette de 25 mL

Balance de précision

## Mode opératoire [1]

### 1. Synthèse

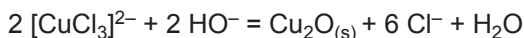
- Dans un bécher de 50 mL, préparer une solution ① de cuivre(II) par dissolution de 2,5 g de  $\text{CuSO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-2}$  mol) dans 25 mL d'eau.
- Dans un erlenmeyer de 100 mL, préparer une solution ② d'ions sulfite et chlorure par dissolution de 5 g de  $\text{NaCl}$  ( $8,6 \cdot 10^{-2}$  mol) et 3 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ( $2,4 \cdot 10^{-2}$  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  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 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  $\text{Cu}_2\text{O}$  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  $C \approx 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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'iodure de cuivre(I)). Noter  $V_{\text{eq}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ .

### Données à 25 °C [3] [4]

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

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

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

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

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

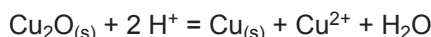
$$\log\beta[\text{CuCl}_3]^{2-} = 5,3$$

$$\text{p}K_s(\text{CuSCN}_{(s)}) = 12,7$$

$$\text{p}K_s(\text{CuI}_{(s)}) = 11,96$$

## Résultats et exploitation

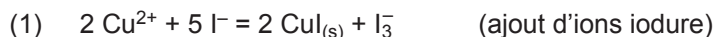
- En milieu acide, le cuivre(I) est instable et se dismute selon la réaction :



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

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

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



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

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

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

D'où

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

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

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

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

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

$m_0 \approx m_2$  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  $\%(\text{Cu})$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La masse obtenue lors de la synthèse est de 0,701 g ( $4,90 \cdot 10^{-3}$  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.

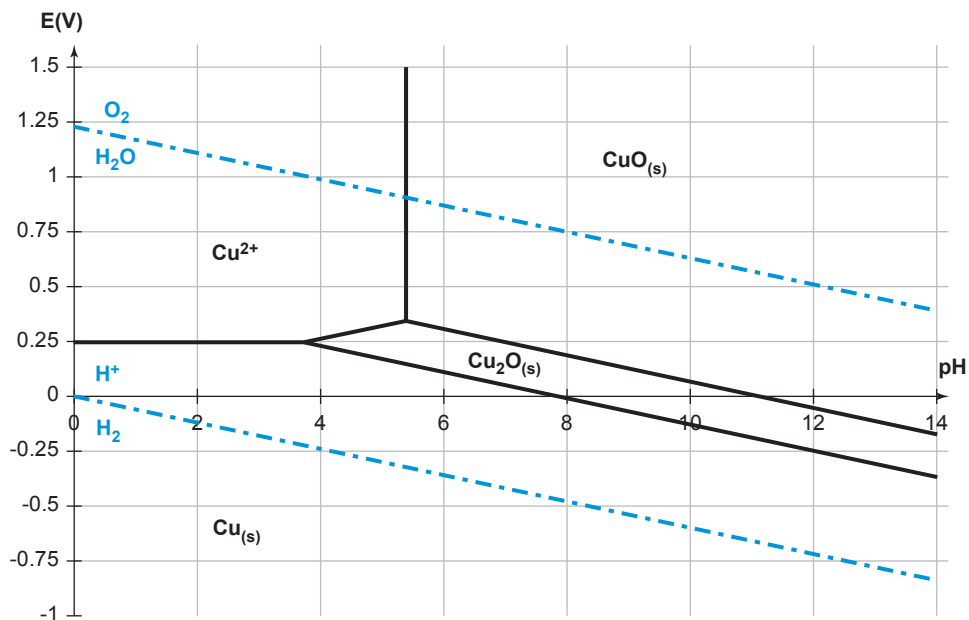
### Questions

- Q1.** Quel rôle jouent les ions chlorure et les ions sulfite ?
- Q2.** Pourquoi précipite-t-on la cuprite dans une solution basique ?
- Q3.** Pourquoi la cuprite est-elle instable dans l'acide sulfurique ?
- Q4.** Pourquoi ne pas utiliser l'acétone ?
- Q5.** 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.
- Q6.** Pourquoi vaut-il mieux faire intervenir l'ion triiodure plutôt que le diiode dans les équations de réaction ?

### Eléments de réponse aux questions

- R1.** Les ions sulfite réduisent le cuivre(II) en cuivre(I) et les ions chlorure stabilisent le cuivre(I) par formation de complexe.
- R2.** Cf. le diagramme potentiel-pH **Fig.1**.
- R3.** Idem **R2**.

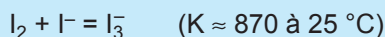
**Fig. 1 Diagramme potentiel-pH du cuivre tracé pour une concentration totale en cuivre dissous de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$**



**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

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

## 1.6 Synthèse d'un complexe thermochromique de cuivre(I) : $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$

### Objectifs

- Synthétiser le complexe tétraiodomercurate(II) de cuivre(I)  $\text{Cu}_2\text{HgI}_4$ .
- Observer le thermochromisme de ce complexe.

### Produits

Sulfate de cuivre(II) pentahydrate

Sulfite de sodium








Nitrate de mercure(II) monohydrate

Solution d'iodure de potassium  $C \approx 1 \text{ mol.L}^{-1}$

Propanone (acétone)

Solution d'acide éthanoïque (acétique)  $C \approx 6 \text{ mol.L}^{-1}$

### Sécurité

CAS	Nom	Formule	Risques	M / $\text{g.mol}^{-1}$
7758-99-8	Sulfate de cuivre(II) pentahydrate	$\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$	 Attention H 302-319-315-410  P 280-273-302+352-305+351+338-309+311	249,69
7757-83-7	Sulfite de sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	Attention EUH031 P 304+340-233-301+312	126,04
7783-34-8	Nitrate de mercure(II) monohydrate	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$	 Danger H 300+310+330-373-410  P280-284-273-302+350-304+340-309+310 	342,61
7681-11-0	Iodure de potassium	KI		166,00
67-64-1	Acétone	$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	 Danger EUH066 H 225-319-336  P 210-233-305+351+338	58,08

## Index

### A

- Absorbance (mesure d') 81, 88, 93, 101, 136, 150, 157, 177, 211, 225, 263, 290
- AEQS (approximation de l'état quasi-stationnaire) 186, 191, 216, 238, 377
- AER (approximation de l'équilibre rapide) 157, 224, 238, 377
- Ajustement des résultats par une fonction 132, 141, 235
- Alliage
  - cuivre-zinc 51
- Analyse chimique
  - de la brochantite (cuivre(II)) 17
  - de l'hydroxyde de cuivre(II) 17
  - de l'oxyde de cuivre(I) 34
  - d'un complexe de cuivre(II) 3
- Anode sacrificielle 55
- Argent
  - Ag(I) 243, 259
  - Ag (métal) 55
- Arrhenius (loi d') 224
- Azéotrope 339

### B

- Brönsted
  - acido-basicité 45, 77

### C

- Calcium
  - Ca(II) 243, 253
- Calorimétrie
  - enthalpie de réaction 281
  - enthalpie molaire de mélange 314
  - masse en eau 282
  - méthode de Job 19
- Catalyse
  - acido-basique 157, 177, 272
  - rédox 200, 283
- Cercle des couleurs complémentaires 15
- Champ cristallin 12, 32
- Cinétique
  - méthodes mathématiques d'exploitation 129
  - tableau récapitulatif 134
- Cinétique de réaction
  - de substitution de ligand 93, 101, 225
  - d'oxydo-réduction 200, 211
  - mettant en jeu une espèce organique 136, 150, 157, 168, 177, 188
  - simulations 377
- Classification périodique 405
- Cobalt
  - Co(II) 110
  - Co(III) 225

Coefficient d'absorption molaire (détermination de) 81, 136  
 Coefficient d'activité 46, 220, 252, 266, 292  
 Complexe  
 d'argent(I) 259  
 de cobalt(III) 225  
 de cuivre(I) 40  
 de cuivre(II) 3, 9, 27  
 de fer(II) 81, 88, 93, 101, 211  
 de fer(II) et cobalt(II) 114  
 de nickel(II) 118  
 inerte 99, 225, 237  
 labile 237  
 Complexe activé (théorie du) 220  
 Conductivité (mesure de) 168, 188, 225, 243  
 Constante. Voir Grandeur thermodynamique  
 Contraction de volume 306  
 Contre-ion 27  
 Convention générateur 66  
 Corrosion (pile de) 55  
 Courbe i-E 53, 59, 70  
 Courbes de refroidissement 321, 331  
 Cuivre  
 Cu(I) 34, 40  
 Cu(II) 3, 9, 17, 27, 45, 64  
 Cu (métal) 49, 56, 64

**D**

Daniell  
 pile 64  
 Debye-Hückel (formule de) 46, 221, 252, 257, 265, 292  
 Dédoublément de complexe chiral 118  
 Déplacement d'équilibre 272, 286  
 Diagramme binaire  
 liquide-vapeur 339  
 solide-liquide 321, 331  
 Diagramme potentiel-pH  
 du cuivre 39  
 Diastéréoisomère 120  
 Dismutation  
 de l'eau oxygénée 200, 281  
 de l'oxyde de cuivre(I) 36  
 Distillation simple 339

Dosage acido-basique  
 de l'acide chlorhydrique 341  
 de l'orthophénanthroline 77  
 des ions cuivre(II) 19  
 d'un mélange acide acétique/acide sulfurique 274  
 Dosage conductimétrique  
 de l'orthophénanthroline 77  
 Dosage gravimétrique  
 du cuivre métal 36  
 Dosage rédox  
 des ions cuivre(II) 5, 24, 37  
 des ions fer(II) et cobalt(II) 110  
 des ions iodate 253  
 des ions oxalate 5

**E**

Ebullition (courbe d') 343  
 Effet d'ion commun (en cinétique) 188  
 Enantiomère 118  
 Energie d'activation 93, 134, 136, 200  
 Equilibre  
 constante 45, 77, 88, 136, 157, 243, 253, 259, 263, 272  
 estérification 272  
 influence de la force ionique 253, 263, 286  
 Estérification 272  
 Eutectique 323

**F**

Fer  
 Fe(II) 81, 88, 93, 101, 110  
 Fe(III) 211, 281  
 Fe (métal) 56  
 Force ionique  
 généralités VII  
 influence sur l'activité 46, 253  
 influence sur la position des équilibres 286  
 influence sur la vitesse de réaction 211  
 influence sur le pKa 252, 263  
 influence sur le pKs 253



- G**
- Gibbs-Duhem (relation de) 304, 312  
 Grandeurs molaires partielles  
   enthalpies molaires partielles de  
     mélange 314  
   volumes molaires partiels 305  
 Grandeur thermodynamique (détermination de)  
   constante d'acidité 45, 77, 157, 243, 263  
   constante de complexation 88, 259  
   constante d'équilibre (produits organiques) 136, 272  
   enthalpie de réaction 281  
   potentiel standard 115  
   produit de solubilité 243, 253
- I**
- Indicateur coloré  
   acido-basique 136, 150, 157, 263  
 Intermédiaire réactionnel 101, 160, 377
- J**
- Job (méthode de)  
   par calorimétrie 19  
   par mesure d'absorbance 81
- L**
- Laplace (transformée de) 379  
 Lewis  
   acido-basité 12, 79  
 Liquidus 326, 335
- M**
- Magnésium  
   Mg (métal) 56  
 Mercure  
   Hg(II) 40  
 Méthode de Guggenheim 133, 173, 197, 208  
 Méthode des  $t_{1/2}$  134, 141  
 Méthode des tangentes  
   utilisation 305, 314  
 Méthode différentielle 132, 143, 204
- Méthode intégrale 96, 130, 140, 153, 160, 170, 180, 192, 203, 216, 231
- N**
- Nickel  
   Ni(II) 118
- O**
- Ordre (détermination d'). Voir Cinétique
- P**
- Paire d'ions 250, 258  
 pH (mesure de) 45, 289  
 Pile 51  
   caractéristique 65  
   Daniell 64  
   fem 64  
   résistance interne 64  
 Platine  
   Pt (métal) 55  
 Plomb  
   Pb(II) 243  
   Pb (métal) 56  
 Potentiel (détermination de) 51, 56, 65, 111, 289  
 Pouvoir rotatoire (mesure de) 118  
 Pouvoir rotatoire spécifique (détermination de) 123  
 Précipitation  
   diastéréosélective 118  
   dosage 19
- R**
- Racémique 120  
 Rosée (courbe de) 343
- S**
- Sécurité chimie  
   codes danger 395  
   pictogrammes 404  
 Simulation  
   de mécanismes en cinétique 377  
 Solidus 335  
 Solvant 12

Solvatochromisme 9

Spectre

IR 29

UV-visible 11, 29, 233

Structures cristallines 43

Stœchiométrie (détermination de) 3, 19, 81, 259

Surfusion 330

Synthèse

de la brochantite (Cu(II)) 17

de l'hydroxyde de cuivre(II) 17

de l'oxyde de cuivre(I) 34

d'un complexe de cobalt(III) 225

d'un complexe de cuivre(I) 40

d'un complexe de cuivre(II) 9, 27

d'un complexe de cuivre(II) 3

d'un complexe de nickel(II) 118

## T

Tamman (triangle de) 328

Tampon

et étude cinétique 178

et force ionique 286

Thermochromisme 27, 40

## V

Van't Hoff (relation de) 92

Verner 230

Volumes molaires de mélange 311

## Z

Zinc

Zn(II) 49, 64

Zn (métal) 49, 56, 64



Florence et Jérôme Girard

# Chimie inorganique et générale : des expériences pour mieux comprendre !

Ce livre est un recueil de manipulations en chimie générale et inorganique. Celles-ci permettent d'aborder des notions peu traitées expérimentalement dans les ouvrages parus en langue française jusqu'à présent. Ces expériences font appel à du matériel commun dans un laboratoire de chimie et peuvent être réalisées aussi bien par des élèves de lycée (1<sup>re</sup> et Terminale STL option SPCL notamment), des étudiants de licence, d'IUT, de BTS ou de classes préparatoires que par ceux des préparations aux CAPES et Agrégations.

Les expériences ont été testées de nombreuses fois et les résultats avancés sont fiables et reproductibles. Ce livre a été conçu avec un souci de rigueur et de lisibilité pour aider et motiver les expérimentateurs.

Les indications sur la sécurité, la durée de l'expérience ainsi que les questions posées tout au long de l'ouvrage sont là pour responsabiliser et développer l'autonomie des lecteurs.



## Les «plus»

- ▶ Manipulations très détaillées
- ▶ Expériences testées de nombreuses fois
- ▶ Résultats fiables et reproductibles
- ▶ Indications de sécurité et de durée d'expérience
- ▶ Questions posées tout au long de l'ouvrage pour aider à la compréhension

*Florence Girard, a enseigné dans le secondaire, en classes préparatoires aux grandes écoles, en IUT, en école d'ingénieur et enseigne à l'ESPE Toulouse Midi-Pyrénées depuis 2000.*

*Jérôme Girard, enseigne dans le supérieur (PRAG) depuis 1993 à l'UPS à Toulouse en premier et deuxième cycle ainsi qu'aux préparations concours Agrégations (externe et interne).*

EXCHINGE

ISBN : 978-2-8041-9074-3



www.deboecksuperieur.com

Dans le cadre du nouveau Système Européen de Transfert de Crédits (E.C.T.S.), ce manuel couvre en France les niveaux : Licence 1 - 2 - 3.  
En Belgique : Baccalauréat 1 - 2 - 3.  
En Suisse : Baccalauréat 1 - 2 - 3.  
Au Canada : Baccalauréat 1 - 2 - 3.

