

3 C.8		Corrosion du fer : comment se fait-elle ?	
Durée : Préparation Manipulation		15 min 5 min	Bibliographie : [5] [20] [26] [27] [34] [90] [97]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement	
Savoir : - exécuter des opérations simples de chimie ; - utiliser un multimètre.	- Mettre en évidence la corrosion du fer.	- Piles - Corrosion	
Matériel	Réactifs		
béchers de 150 mL tube en U et son support clous + fils et pinces crocodiles multimètre ou milliampèremètre tampon (laine de verre ou coton) tubes à essai boîtes de PÉTRI	NaCl, chlorure de sodium, solution à ~ 3 % soit $1,7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, hexacyanoferrate(III), solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ phénolphtaléine (1% dans l'éthanol) agar-agar, éventuellement HCl, solution commerciale, quelques gouttes,  N_2 , diazote comprimé en bouteille air comprimé ou O_2 , dioxygène comprimé en bouteille		
Principe			
Cette manipulation ne concerne que la corrosion « <i>humide</i> » et permet de montrer :			
<ul style="list-style-type: none"> - comment elle apparaît ; - qu'elle est liée à l'hétérogénéité : <ul style="list-style-type: none"> • du substrat, un clou en fer ; • du milieu, solution saline contenant plus ou moins de dioxygène dissous. 			
Mode opératoire			
a) Mise en évidence des phénomènes de corrosion 			
<ul style="list-style-type: none"> - Solution S, pour la mise en évidence du phénomène : à 100 mL de solution à 3 % de chlorure de sodium, ajouter 3 gouttes de solution à 1 % de phénolphtaléine dans l'éthanol et 1 mL de solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'hexacyanoferrate(III) de potassium (ferricyanure de potassium). - Solution S', pour former un gel : à la solution S ajouter 3 g d'agar-agar et porter à ébullition. Le gel se forme au refroidissement. - Attaque acide : dans un tube à essai introduire 1 mL de solution de ferricyanure et un clou. Observer ; ajouter, , quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré : observer et conclure¹. - Clou écroui : dans une boîte de PÉTRI, mettre un clou et le recouvrir de solution S. Observer. - Expérience dite de « la goutte d'EVANS » : sur une tôle de fer, déposer une goutte de solution S'. Observer. 			

¹ Voir aussi fiche 3 C.15, p. 187.

b) Aération différentielle : pile d'EVANS

On peut effectuer cette expérience selon deux modes opératoires.

Montage simplifié¹

Mettre dans un bécher environ 50 mL de solution à 3 % de NaCl préalablement bouillie pour chasser le dioxygène dissous. Ajouter 3 gouttes d'hexacyanoferrate(III) de potassium et 1 goutte de phénolphtaléine.

Plonger une lame de fer (ou un clou) dans cette solution pendant 15 minutes. Observer.

Montage « classique »²

Séparer un tube en U en deux compartiments à l'aide d'un tampon de laine de verre (ou de coton). Verser la solution de NaCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les deux compartiments ainsi formés³.

Dans le compartiment de gauche ajouter quelques gouttes de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - couleur jaune) et faire barboter, pendant 10 min environ, un courant d'azote (bouteille d'azote comprimé). Cela permet d'éliminer le dioxygène dissous dans la solution⁴ de ce premier compartiment.

Dans le compartiment de droite introduire quelques gouttes de phénolphthaléine et faire barboter, pendant 10 min environ, de l'air comprimé ou du dioxygène.

Lorsque ce temps est écoulé, arrêter le barbotage et placer dans chaque compartiment un gros clou en fer. Relier les deux clous à un ampèremètre, le clou placé dans le compartiment de droite (compartiment aéré) au pôle positif, celui placé dans le compartiment de gauche au pôle négatif.

Observer l'apparition de colorations dans la solution, un éventuel dégagement gazeux sur un des clous. Commenter.

**Compléments théoriques****Définition de la corrosion**

Selon la définition d'un dictionnaire, « action et effet de ce qui est corrosif, de ce qui ronge », corroder, « ronger progressivement », du latin *cum*, avec, pour, et *rodere*, ronger.

D'un point de vue chimique, la corrosion correspond à l'oxydation d'un métal (ou d'un alliage), en particulier par le dioxygène ; cela constitue donc un retour à l'état naturel : les métaux sont généralement extraits de minerais qui sont, très souvent, des oxydes naturels (bauxite, pour l'aluminium, hématite, pour le fer, pyrolusite pour le manganèse).

La corrosion est dite « sèche » quand le milieu corrosif est un gaz mais elle est le plus souvent « humide », due soit à l'oxygène dissous dans une solution « agressive », soit aux ions H_3O^+ présents dans l'atmosphère à la suite, par exemple, d'une pollution, d'une éruption volcanique...

Elle concerne des métaux (ou des alliages) tels que :

- l'argent (couverts qui noircissent par formation d'oxyde d'argent, Ag_2O) ;
- le cuivre (« vert-de-gris », hydroxycarbonate de cuivre, qui recouvre des ustensiles en cuivre) ;
- l'aluminium qui se recouvre d'une couche d'oxyde Al_2O_3 ;
- le bronze (alliage de cuivre et d'étain, vert-de-gris)
- le fer enfin (et surtout).

¹ Selon [34], p. 136.

² Selon [90], p. 69 et 290.

³ À défaut de tube en U il est possible d'utiliser 2 béchers reliés par un pont salin, [34], p. 133.

⁴ À défaut de diazote, utiliser de l'eau distillée bouillie pour faire la solution du compartiment de gauche. L'ébullition permet de dégazer la solution. À défaut de dioxygène, mettre la solution dans un cristalliseur assez large et laisser à l'air afin de la saturer en dioxygène.

Si, dans le cas des premiers, la couche d'oxyde formé est uniforme et constitue une barrière qui protège le cœur du métal, il n'en va pas de même dans le cas du fer : la couche de « rouille » formée est poreuse et la corrosion peut gagner l'ensemble de la masse de fer.

Cela peut être un avantage si l'on considère que cela constitue une sorte de biodégradation mais c'est le plus souvent un inconvénient car cela amène à une plus grande fragilité d'une pièce, par exemple piles de pont, coques de navire, canalisations d'adduction d'eau...

Rôle du ferricyanure de potassium, $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$

Le ferricyanure de potassium permet de mettre en évidence la formation d'ions Fe^{2+} formés lors de la corrosion du métal : dans un tube à essai introduire 1 mL de solution d'ions fer(II) puis quelques gouttes de solution de ferricyanure de potassium.

On observe l'apparition de la coloration bleue caractéristique de l'hexacyanoferrate(III) de fer(II),

$$2 [Fe(CN)_6]^{3-} + 3 Fe^{2+}_{(aq)} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \quad (\text{bleu de Turnbull})^1 \quad (3)$$

Rôle de la phénolphtaléine

La phénolphthaléine permet de caractériser la présence d'ions HO^- formés par réduction du dioxygène dissous, d'une part, de l'eau, d'autre part :



Mise en évidence de la corrosion

- **Attaque acide** : on montre par cette expérience que le clou en fer est oxydé par les ions H_3O^+ apportés par la solution de chlorure d'hydrogène :



Les ions ferricyanure ne donnent aucune coloration en présence de fer métallique² mais, après attaque, ils permettent de montrer l'apparition d'ions Fe^{2+} donc l'oxydation du fer.

Les ions fer(II) formés s'oxydent très rapidement en fer(III) ; dans ce cas, on obtient le ferricyanure de fer(III), **vert de Berlin**, voir photo p. 165.

- **Clou écroui** : la corrosion est liée à l'« histoire » du matériau ; la tête et la pointe du clou ont subi des contraintes qui les fragilisent ; c'est à leur niveau que se produit l'oxydation, visualisée par la coloration bleue (comme dans le cas précédent). Par contre, la coloration rose entourant la partie intermédiaire met en évidence la présence d'ions HO^- formés par réduction de l'eau et du dioxygène dissous dans la solution, réactions (1) et (2) :

L'expérience permet ainsi de montrer que le clou en fer, siège d'une part d'une oxydation, d'autre part d'une réduction, se comporte en anode (tête et pointe) et en cathode (partie intermédiaire) : la corrosion correspond à la formation d'une pile au sein du matériau.

Conséquence pratique : il faut recuire une pièce après l'avoir travaillée afin d'éliminer les tensions nées du martelage, du sciage etc.

- **Expérience dite de « la goutte d'EVANS »** : lorsqu'une goutte de solution saline est déposée sur la tôle, on peut noter, au bout de 15 à 20 minutes, une coloration rose à la périphérie de la goutte tandis que le centre se colore en bleu de plus en plus intense.

Les observations correspondent au même phénomène donc aux mêmes réactions que dans les exemples précédents. Noter que c'est au centre de la goutte, c'est-à-dire là où il y a le moins d'oxygène, que la corrosion se produit.

¹ Voir fiche 3 C.7.

² Si le clou est parfaitement décapé. Sinon, on peut voir de légères traces bleues ; en présence d'acide la coloration est beaucoup plus importante.

Étude de la pile d'Evans

La pile d'EVANS est une pile de concentration en dioxygène.

Les observations sont similaires : là où il y a le plus d'oxygène, compartiment de droite, apparaît la coloration rose, réduction de O_2 et H_2O , tandis que le compartiment de gauche est le siège de l'oxydation du fer. On a donc bien formé une pile, anode constituée par l'ensemble clou / électrolyte du compartiment gauche, cathode par l'ensemble clou / électrolyte du compartiment de droite.

Compléments pratiques

Les clous « modernes » sont protégés et ne « rouillent » plus ! Cette protection peut alors empêcher la mise en évidence des propriétés du métal.

Pour la mise en évidence de l'attaque par les ions H_3O^+ ne pas utiliser de l'acide nitrique, du fait du pouvoir oxydant des ions NO_3^- .

On utilise une solution à 3 % de chlorure de sodium car :

- la corrosion est plus rapide dans une solution ionique que dans l'eau distillée (ou désionisée). On pourrait faire la manipulation dans de l'eau distillée : il faudrait simplement attendre quelques jours pour observer les mêmes phénomènes) ;
- cela correspond sensiblement à la concentration en « sel » dans l'eau de mer, milieu impliqué dans de nombreux cas de corrosion.
- l'ajout d'agar-agar permet de former un gel ce qui évite que la goutte ne s'étale trop sur la tôle.

Compléments culturels

Ulick Richardson EVANS (1889-1980), physico-chimiste anglais, a démontré le caractère électrochimique de la corrosion (1923). Auteur de « Corrosion of Metals » (1925), qui serait le premier ouvrage dédié à ce sujet.

Le fer, métal ductile, se travaille aisément, à chaud et à froid, mais s'oxyde facilement à l'air humide (milieu humide et oxydant) ; il se couvre alors d'un oxyhydroxyde poreux, $FeO(OH)$, la « rouille », à travers lequel la corrosion peut se poursuivre. On doit donc le protéger de l'oxygène atmosphérique (voir compléments culturels de la fiche 3 C.9).

« Le fer est très réactif et soumis à une forte corrosion sous l'effet des intempéries. Certains calculs semblent montrer que chaque année le quart du fer produit disparaît sous forme de rouille », [67].

Observations et interprétations

Mise en évidence du phénomène de corrosion

- *Attaque acide* :

Aucune coloration n'apparaît tant que l'on n'a pas ajouté d'acide (2) ; puis le clou est attaqué et la coloration bleue dite « *bleu de TURNBULL* » apparaît (3). Elle vire assez vite au vert sombre, « *vert de Berlin* ».



Fig. 3 C.8a : attaque par les ions H_3O^+ .

- **Clou écroui :**

on voit que la tête et la pointe, soumises à des contraintes lors de l'usinage, sont le siège de la corrosion. Sur le clou, des zones comportant des stries sont aussi le siège du phénomène de corrosion. Sur le « cavalier », seules les pointes sont oxydées.

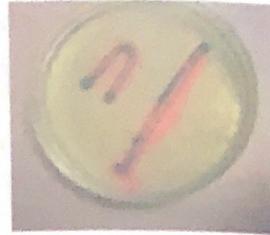


Fig. 3 C.8b : mise en évidence des contraintes.

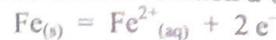
- **Expérience de la « goutte d'Evans » :**



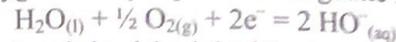
Fig. 3 C.8c : corrosion sur tôle de fer.

La figure 3 C.8c montre :

- l'apparition des ions Fe^{2+} au centre de la goutte, sous forme d'hexacyanoferrate(III) (ou ferricyanure) de fer(II), bleu, témoin de la corrosion du fer et de la réaction d'oxydation :



- la présence d'ions HO^{-} produits par la réduction de l'oxygène à la périphérie de la goutte :



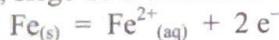
(qui font rosir la phénolphtaléine).

Pile d'EVANS

Dès que l'on place les clous dans leurs compartiments respectifs, et que l'on ferme le circuit en intercalant le milliampèremètre, ce dernier met en évidence le passage d'un courant de $\sim 0,2$ mA.

Quelques minutes après, on observe :

- une coloration bleue dans le compartiment où le diazote a barboté, chassant le dioxygène : cette coloration provient de l'oxydation du fer en fer(II) et de la formation de « bleu de TURNBULL » ; cette branche du tube constitue le compartiment anodique, siège de la réaction :



- l'apparition d'une teinte rose dans la deuxième branche du tube (aérée par le barbotage d'air comprimé) : la phénolphtaléine rosit en milieu basique. Il y a donc eu production d'ions HO^{-} par réduction du dioxygène et de l'eau selon les réactions (1) et (2) ci-dessus. Le clou placé dans la branche aérée du tube constitue donc la cathode.

La figure 3 C.8d montre la présence d'ions :

- Fe^{2+} dans le fond du cristallisateur et dans le compartiment de gauche du tube en U, apparition de bleu dans la solution d'hexacyanoferrate(III) ;
- HO^{-} (phénolphtaléine rose) en surface ou dans le compartiment de droite.



Fig. 3 C.8d : pile d'EVANS :

- en haut, montage « simplifié »,
- en bas, montage « classique ».

L'oxydation du fer (plus généralement du métal) se produit dans la zone la *moins oxygénée*. La réduction de l'oxygène intervient dans la zone la *plus oxygénée*.

Corrosion du fer : comment l'éviter (1) ? Protection cathodique par anode sacrificielle	3 C.9
--	-------

Durée : Préparation 15 min Manipulation 5 min	Bibliographie : [5] [20] [27] [34] [90] [97]
--	---

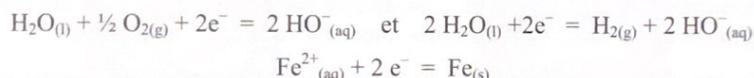
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - exécuter des opérations simples de chimie.	- Éviter la corrosion du fer.	- Piles - Corrosion - Protection

Matériel	Réactifs
boîtes de PÉTRI 3 clous 3 rétroprojecteur	Cu, en tournure, Mg, en ruban, Zn, en bâton NaCl, solution à ~ 3 % soit 1,7 mol·L ⁻¹ agar-agar, éventuellement K ₃ [Fe(CN) ₆], hexacyanoferrate(III), solution à 0,1 mol·L ⁻¹ phénolphtaléine (1% dans l'éthanol)

Principe

Cette manipulation illustre la protection électrochimique du fer par formation de micropiles.

Dans les zones protégées, on évite les réactions de réduction (du dioxygène et de l'eau) et d'oxydation du fer en ions fer(II) :



Mode opératoire

- Solutions S et S', voir fiche 3 C.8, p. 166.

a) Mise en évidence du phénomène : influence de la nature du métal au contact du fer

Placer trois boîtes de PÉTRI sur un rétroprojecteur et y verser ~ 10 mL de solution S. Mettre :

- dans la première boîte, un clou en fer, qui sert de témoin ;
- dans la deuxième, un clou en fer entouré d'un ruban de cuivre ;
- dans la troisième, un clou en fer entouré d'un fil de magnésium.

Veiller à ce que les clous soient bien immergés dans la solution saline. Observer et conclure.

b) Anode sacrificielle

Verser environ 50 mL de solution S' chaude dans deux béchers.

Quand le gel commence à prendre, placer un clou en fer et un fil de cuivre dans l'un, un clou en fer et un barreau de zinc dans le second.

Mettre en contact électrique fer et cuivre d'une part, fer et zinc d'autre part. Observer.

L'expérience peut être réalisée simplement avec la solution S.



Compléments théoriques

Pour les colorations qui apparaissent, voir fiche 3 C.8, p. 166.

Cette expérience met en évidence le rôle que peut jouer un métal dans la protection électrochimique du fer. Considérons les potentiels de référence des différents couples concernés :

$$E^{\circ}_{(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})} = -2,37 \text{ V} \quad E^{\circ}_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V} \quad E^{\circ}_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})} = -0,44 \text{ V} \quad E^{\circ}_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = +0,34 \text{ V}$$

Lorsque deux métaux de potentiels de référence différents sont en contact, il se forme une pile.

Si le fer est au contact du cuivre, c'est le fer, plus réducteur, qui est oxydé : le bleu qui apparaît autour du fer permet de visualiser les ions Fe^{2+} formés. En présence de magnésium, ce dernier est le plus réducteur, c'est lui qui est oxydé : le fer est alors protégé de l'oxydation. Il en est de même avec le zinc.

Dans la deuxième expérience, on visualise la pile Fe / Cu dans le premier bécher, Fe / Zn dans le second. Dans le premier, Fe, métal plus réducteur que Cu, est oxydé. Dans le second, c'est Zn, plus réducteur que Fe, qui est oxydé.

Zn constitue l'*anode* de la micropile formée par l'association des deux métaux : comme il est consommé par la réaction d'oxydation on parle d'anode « *sacrifiée* » ou encore « *sacrificielle* ».

Compléments pratiques

Voir manipulation 3 C.8. On peut aussi réaliser l'expérience proposée par Sarrazin, [90], p. 287 : dans un bécher contenant de l'acide sulfurique on immerge un clou. On immerge également un fil de platine ou un barreau de zinc. Tant qu'il n'y a pas contact entre les métaux, on observe un léger dégagement de dihydrogène sur le fer, signe qu'il est attaqué par les ions $\text{H}^+_{(\text{aq})}$. Lorsque l'on établit le contact, le dégagement cesse sur le fer et il est très important sur le zinc ou le platine.

Dans la pile formée par contact avec le cuivre (ou le zinc ou le magnésium), ce contact peut être « direct », copeau (cuivre, magnésium) enroulé autour du clou, ou « à distance », fil de cuivre (ou barreau de zinc) et clou reliés par un fil électrique.

Compléments culturels

Pour protéger le fer des intempéries, outre la protection électrochimique, on peut aussi utiliser la peinture, bien sûr, mais aussi un dépôt métallique, chrome, nickel, zinc. Le dépôt est effectué, soit en plongeant la pièce à protéger dans un bain de métal fondu, soit par projection, shoo-page, métallisation au zinc pur fondu par la flamme d'un pistolet de projection, soit enfin par électrolyse, voir fiche 3 C.11.



Observations et interprétations

Clou de la première boîte de PÉTRI, (a)

On distingue, figure 3 C.9 (a), les zones bleue et rouge déjà mises en évidence par la manipulation sur le clou écroui ou dans la pile d'EVANS (fiche 3 C.8). Ce clou sert de témoin.

Clou entouré d'un fil de cuivre, troisième boîte de PÉTRI (c)

Le clou relié au fil de cuivre est entouré d'une zone bleue très nette, alors que le fil de cuivre est, lui, entouré d'une zone rose. Le fer a donc été oxydé alors que le cuivre est protégé de la corrosion. Les potentiels redox des deux couples permettent d'expliquer pourquoi, le fer étant meilleur réducteur que le cuivre, est oxydé préférentiellement. La corrosion du fer est même accélérée dans ce cas.

Clou entouré d'un ruban de magnésium, deuxième boîte de PÉTRI, (b)

On constate que le clou ne s'oxyde pas. L'apparition d'un léger voile blanchâtre et un dégagement gazeux autour du ruban de magnésium, témoignent de son oxydation. Cette technique est appelée « à anode sacrifiée » (ou « sacrificielle »).

Si la réaction se prolonge assez longtemps, la coloration rose gagne toute la surface de la boîte.

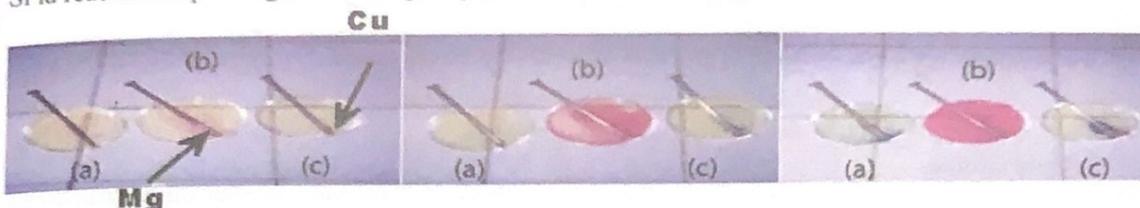


Fig. 3 C.9a : évolution des colorations dans le temps :
(a) et (b) corrosion du fer, (c) protection électrochimique du fer.

La deuxième expérience met en évidence la pile formée et montre que le résultat obtenu avec un barreau de zinc est le même que celui obtenu avec le ruban de magnésium : $E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0,76 \text{ V}$ est lui aussi inférieur à celui du fer, $E^{\circ}_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0,44 \text{ V}$.

Le clou et le barreau de zinc étant reliés au moyen de pinces et d'un fil, on voit la coloration rose au voisinage du clou, signe qu'il est protégé et joue le rôle de cathode. Pas de coloration bleue donc pas d'ions Fe^{2+} , pas de corrosion du fer (contrairement à ce qui se passe lorsque le clou est en contact avec un fil de cuivre, photo de droite). Le contact peut être « direct », fil de cuivre enroulé autour du clou ; il peut être « distant », pinces et fil entre clou et barreau de zinc.



Fig. 3 C.9b : à gauche, anode sacrificielle en zinc (protection du fer)
à droite, corrosion par contact avec le cuivre.

Cette expérience montre que le choix du métal devant jouer le rôle d'anode sacrificielle est primordial.

Lorsque le métal au contact est :

- **plus réducteur** que le fer il y a **diminution** de la corrosion ;
- **moins réducteur** que le fer il y a **accélération** de la corrosion.

Conséquence pratique : il faut isoler électriquement des pièces assemblées si elle sont constituées de deux métaux différents, robinet en laiton monté sur une canalisation en fer par exemple.

3 C.10		Corrosion du fer, comment l'éviter (2) ? Protection cathodique par courant imposé	
Durée : Préparation 10 min Manipulation 30 min		Bibliographie : [90] [97]	
Prérequis Savoir : - exécuter des opérations simples de chimie.		Objectifs - Montrer la protection cathodique du fer par courant imposé.	Thème d'enseignement - Piles - Corrosion - Protection du fer
Matériel boîte de PÉTRI de diamètre 8 à 10 cm pile 4,5 V ou alimentation stabilisée clous en fer rétroprojecteur		Réactifs NaCl, solution à ~ 3 % soit 1,7 mol·L ⁻¹ agar-agar, éventuellement K ₃ [Fe(CN) ₆], hexacyanoferrate(III), solution à 0,1 mol·L ⁻¹ phénolphtaléine (1% dans l'éthanol)	
Principe Après la protection par anode sacrificielle (fiche 3 C.9), cette manipulation met en évidence la protection par courant imposé. Les réactions sont encore visualisées par les changements de couleur de la solution. $\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$ $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2 e^{-} = 2 \text{HO}^{-}_{(aq)}$ $2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \quad (\text{bleu de Turnbull})^1 \quad (3)$ La manipulation se prête bien à l'utilisation d'un rétroprojecteur.			

Mode opératoire

- Solution S et S' voir fiche 3 C.8.

Protection par passage d'un courant 

Décaper soigneusement deux clous en fer. Tordre les lamelles de la pile plate de façon à pouvoir y glisser les clous ; verser environ 10 mL de solution S' chaude dans une boîte de PÉTRI. Quand le gel est formé, la placer sur le rétroprojecteur et établir le contact électrique avec les clous reliés aux languettes de la pile. Laisser 10 à 15 min au contact. Observer et conclure.

Refaire l'expérience en remplaçant le clou relié à la borne ⊕ par une électrode de graphite.

Observer et conclure.



3 C.10a : montage utilisé.

¹ Voir fiche 3 C.7.



Compléments théoriques

Il s'agit, comme dans le cas de la protection par anode sacrificielle (fiche 3 C.9), d'une **protection cathodique**.

À l'anode : oxydation du fer :
$$\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$$

mise en évidence par la coloration bleue qui apparaît à la pointe du clou : le clou relié à la borne \oplus est oxydé.

À la cathode : réduction du dioxygène :
$$\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2e^{-} = 2 \text{HO}^{-}_{(aq)}$$

La formation des ions HO^{-} est mise en évidence par la phénolphthaléine qui vire au rose vif. Le clou relié à la borne \ominus est protégé contre l'oxydation.

Les résultats sont identiques si la borne \oplus , anode, est reliée à une électrode de graphite.

Pour protéger du fer de la corrosion, il suffit de le relier à la borne \ominus d'un générateur de courant continu.

Compléments culturels

Le fer de haute pureté résiste à la corrosion atmosphérique : la colonne de Delhi, datant du IV^e siècle, ne présente pas de trace de rouille.

Compléments pratiques

L'utilisation d'une pile « plate », type 3R12, (4,5 V) est privilégiée car les lamelles permettent le maintien des clous mais on peut montrer que l'utilisation d'une pile type LR6 (ou AA, 1,5 V) conduit au même résultat ; il faut alors prévoir un support permettant de relier les clous aux bornes.

Si l'on n'utilise pas le rétroprojecteur, on peut réaliser l'expérience dans un bécher, ou une boîte de PÉTRI, avec la solution S ; la coloration de la phénolphthaléine diffuse alors plus facilement que celle du bleu de TURNBULL (figure 3 C.10b).



Observations



Fig. 3 C.10b : protection d'un clou en fer par passage d'un courant imposé.

La figure 3 C.10b montre le résultat obtenu après passage du courant pendant environ 3 minutes.

Les zones :

- bleue, attaque du fer et production d'ions Fe^{2+} réagissant avec les ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;
- rose vif, réduction de l'oxygène dissous avec formation d'ions HO^{-} ;

sont déjà nettement visibles après seulement 3 min de passage du courant.

3 C.11 Corrosion du fer : comment l'éviter (3) ?
Dépôts électrolytiques

Durée :	Préparation 10 min Manipulation 30 min	Bibliographie :	[43] [68] [90] [97]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement	
Savoir : - Réaliser une électrolyse.	- Montrer la protection du fer par dépôt électrolytique.	- Électrolyse - Protection d'un métal	
Matériel	Réactifs		
béchers de 250 mL alimentation stabilisée clous en fer soigneusement décapés fils et pinces « crocodile »	ZnSO ₄ , 7 H ₂ O, solution à ~ 0,2 mol·L ⁻¹ ,  NiSO ₄ , sulfate de nickel, solution à ~ 1 mol·L ⁻¹ ,  SnCl ₂ , chlorure d'étain, solution à ~ 0,1 mol·L ⁻¹ ,  H ₂ SO ₄ (~ 1 mol·L ⁻¹),  , CH ₃ COOH, (~ 0,2 mol·L ⁻¹) NaCl, solution à ~ 3 % soit 1,7 mol·L ⁻¹ K ₃ [Fe(CN) ₆], ferricyanure de potassium, solution à ~ 1 mol·L ⁻¹		

Principe

On effectue l'électrolyse d'une solution contenant un sel de zinc, d'étain ou de nickel avec un clou en fer comme cathode. L'anode peut être en fer, plomb ou graphite. La protection consiste à déposer une fine couche de métal (M = Zn, Sn ou Ni) sur le clou et correspond à :



Il en est de même avec le manganèse, voir fiche 3 C.19.

On montre ensuite que le clou ainsi protégé ne subit plus la corrosion mise en évidence dans la manipulation 3 C.8.

Mode opératoire

a) Dépôts électrolytiques 

Décaper soigneusement les clous en fer.

- **zingage** : introduire environ 50 mL de solution à 0,2 mol·L⁻¹ de sulfate de zinc et 50 mL de solution à 1 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique dans un bécher de 250 mL. Relier un clou au pôle ⊕ de l'alimentation et le maintenir de façon à ce qu'il soit immergé sur environ 2 à 3 cm. Relier de même un second clou au pôle ⊖. Régler le générateur de façon à ce que la différence de potentiel appliquée soit ≈ 1 V sous ≈ 3 A pendant 5 à 10 min. Sortir le clou du bain électrolytique, le rincer à l'eau et le sécher (sans entamer le dépôt...).

- **étamage** : opérer de même avec la solution sulfurique de chlorure d'étain¹, sous 0,1 V et 0,1 A.

- **nickelage** : opérer de même avec 50 mL de solution de sulfate de nickel additionnée de 50 mL de solution à 0,5 mol·L⁻¹ d'acide éthanoïque, sous environ 10 V et 0,5 A.

Remarque

Les clous doivent être soigneusement décapés : on peut, sur une lame « écrire » (batônnet et vaseline, dépôt gras) et voir qu'il n'y a pas de dépôt de zinc là où l'on a écrit.

¹ La solution de chlorure d'étain ne peut être préparée qu'en milieu très acide : une solution à 10⁻² mol·L⁻¹ précipite dès pH ≈ 1(Sn(OH)₂)

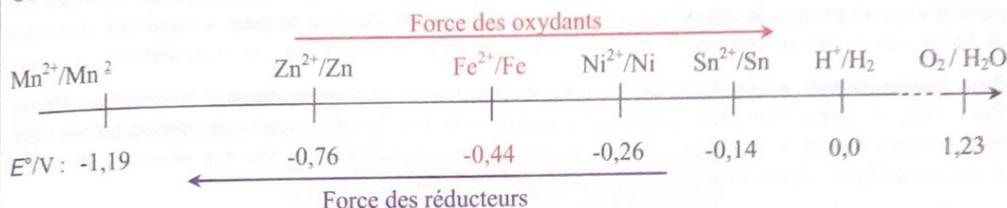
b) Mise en évidence de la protection

Tremper, pendant 10 à 15 min, dans la solution de NaCl contenant quelques gouttes de ferricyanure de potassium, les pointes :

- d'un clou non traité ;
- des clous zingués, étamés et nickelés obtenus en a)¹. Observer et conclure.

**Compléments théoriques**

On considère les couples (et leur potentiel de référence à pH = 0) :



La **réduction** du métal, M²⁺, se fera à la **cathode**. Mais il pourrait y avoir aussi réduction de l'eau, avec dégagement de dihydrogène.

Les couples M²⁺/M sont généralement rapides alors que le couple H⁺/H₂ est lent et d'autre part présente, sur cathode de fer, une surtension (de l'ordre de 0,4 à 0,6 V en milieu acide). La réduction de l'eau sera donc minimisée en appliquant une faible différence de potentiel entre électrodes.

À la cathode : - réaction principale, réduction du sel métallique : M^{2+(aq)} + 2 e⁻ = M_(s)
 - réaction parasite, réduction de l'eau : 2 H^{+(aq)} + 2 e⁻ = H_{2(g)}

Cette réaction parasite a pour effet, non seulement de diminuer le rendement de l'électrolyse, mais aussi, par le dégagement de bulles d'hydrogène sur la surface du clou, de rendre le dépôt moins adhérent, voire spongieux (cas de l'étain en particulier).

À l'anode : - oxydation de l'eau : 2 H₂O_(l) = O_{2(g)} + 4 H^{+(aq)} + 4 e⁻ E⁰_{O₂/H₂O} = 1,23 V
 - protection anodique du clou

En utilisant une anode en Zn, l'oxydation anodique régénère les ions Zn²⁺ ; on peut alors montrer l'amincissement de la lame de zinc, voire sa disparition si l'électrolyse dure suffisamment longtemps. Il en est de même avec un barreau d'étain.

Une agitation modérée assure l'homogénéité de la solution au contact des électrodes. En effet le dépôt du métal (Zn, Sn, Ni) appauvrit la solution en ions M²⁺ au voisinage de la cathode.

Enfin, il est judicieux de contrôler le pH ; en effet les hydroxydes sont susceptibles de précipiter² :

- à pH ~ 1 pour Sn(OH)₂ qui se redissout vers pH = 13 ;
- à pH ~ 6,5 à 7 pour Zn(OH)₂, qui se redissout vers pH = 14 (formation de ZnO₂²⁻) ;
- à pH ~ 6 à 7 pour Mn(OH)₂ et Ni(OH)₂ qui ne se redissolvent pas en milieu basique.

¹ La manipulation 3 C.19 permet d'avoir aussi un clou recouvert d'un dépôt de manganèse. On peut donc vérifier qu'il est protégé de la même façon.

² Le dépôt de manganèse est décrit par la fiche 3 C.19, p. 200 mais pourrait aussi être présenté dans le cadre de cette manipulation.

³ Le pH de précipitation dépend de la concentration de la solution en métal à déposer (voir par exemple p. 38).

Compléments culturels

Déposer une mince couche de métal sur un support métallique revient à faire une *épitaxie* : étymologiquement, « épi » signifie « sur » et « taxis », « arrangement ».

*Définition*¹ : processus de croissance cristalline, couche par couche, l'organisation des entités moléculaires ou atomiques des couches étant déterminée par le réseau d'une matrice cristalline sous-jacente. (Ce terme est défini avec un sens plus restreint dans le domaine des composants électroniques).

L'épitaxie est, par exemple, utilisée pour faire croître des couches minces (quelques nanomètres d'épaisseur) ou pour obtenir des monocristaux de composés que l'on ne peut obtenir par les moyens classiques, précipitation, fusion, réaction hydrothermale. On utilise pour cela la surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir.

Pour que les dépôts soient de bonne qualité, il faut que les atomes puissent s'ordonner au mieux. Pour cela, le dépôt doit être assez lent, c'est-à-dire que les conditions de concentration, pH, température, densité de courant... soient optimisées pour répondre à la fois aux objectifs de qualité et aux contraintes économiques.

Compléments pratiques

La solution de sulfate d'étain (II) ne peut être préparée qu'en milieu sulfurique, du fait du caractère acide des ions Sn^{2+} (hydrolyse). Si la solution est légèrement trouble, prendre le liquide surnageant.

Les bains industriels comportent différents additifs (brillanteurs entre autres) ainsi que des dispositifs spéciaux permettant de réaliser des dépôts d'épaisseur constante. Les conditions opératoires proposées dans cette manipulation permettent néanmoins d'avoir des dépôts convenables, en termes d'adhérence en particulier.

Il est tout à fait possible de réaliser des dépôts de zinc, nickel et manganèse à l'aide d'une simple pile « plate » (4,5 V). Le dépôt d'étain est spongieux à cause du dégagement d'hydrogène important. Le voltage imposé est un peu trop élevé.

Il a été proposé, [73], un dépôt de zinc en milieu basique : ce dépôt est de trop mauvaise qualité pour constituer une protection efficace.

Observations

Dépôts électrolytiques

- **dépôt de zinc** (zingage) : ce dépôt est très facile à obtenir, en milieu acide ce qui n'est pas le cas en milieu basique.
- **dépôt d'étain** (étamage) : ce dépôt se fait bien à condition que la pointe du clou soit un peu émoussée. Sinon, le dépôt n'est pas bien adhérent sur la pointe.
- **dépôt de nickel** (nickelage) : les conditions ont été définies par analogie avec le bain proposé par la société Conrad. La composition ne figure malheureusement plus sur leur site². Mais en fouillant un peu, on trouve la fiche de sécurité associée au produit et... sa composition : sulfate de nickel, hexahydraté, 9 à 13 %, acides acétique et citrique, tous deux 1 à 2 %, pH ~ 4 à 5.

Les dépôts sont de qualité tout à fait satisfaisante, ainsi que le montrent les figures 3 C.11a à d.

¹ Selon Commission générale de terminologie et de néologie, Listes de termes, expressions et définitions adoptés et publiés au Journal officiel de la République française, chimie physique, 15 juin 2003.

² produkt.conrad.de/.../nickel-elektrolyt-250-ml.htm

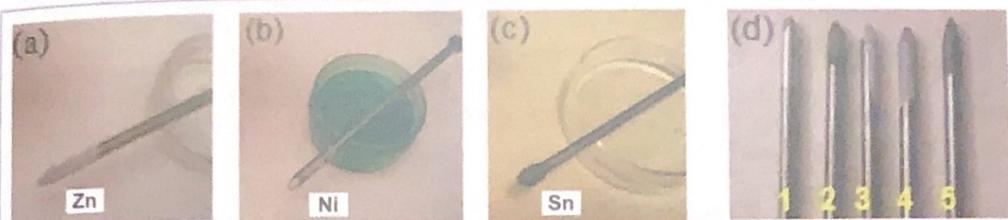


Fig. 3 C.11a : dépôts réalisés :

- avec une pile « plate » (4,5 V) en (a), (b) et (c)

- avec un générateur en (d)

En (d), dépôt de nickel (1), très brillant, d'étain (2), pointe mal recouverte, de zinc (3 et 4) et de manganèse (5). Sur le clou N° 3, très proche de la paroi du bécher, le dépôt ne s'est fait que sur une partie de la surface.

Le dépôt d'un film de vaseline sur une lame de fer montre que les dépôts ne se font que là où il n'y a pas de traces de gras : d'où la nécessité d'un décapage soigneux.



Fig. 3 C.11b : dépôts sur lame de fer avec film de vaseline.

Mise en évidence de la protection

La pointe des clous protégés par dépôt de zinc, d'étain et de nickel est plongée dans la solution corrosive de la manipulation 3 C.8 (3 % de NaCl, $K_3[Fe(CN)_6]$).

On n'observe pas de coloration bleue de la solution, signe que les dépôts sur les clous ont été efficaces et protègent le fer de la corrosion.

Le clou non traité est attaqué ; par contre, le clou N° 3, bien qu'il ne soit que partiellement recouvert est protégé par le dépôt partiel qui joue le même rôle qu'une anode sacrificielle. Une rayure profonde entamant le dépôt et mettant le fer à nu aurait le même effet. Cela ne serait plus vrai pour le clou étamé ou pour le clou nickelé : les potentiels de référence des couples Sn^{2+}/Sn et Ni^{2+}/Ni sont supérieurs à celui du couple Fe^{2+}/Fe : l'étain ou le nickel ne peuvent jouer le rôle d'anode sacrificielle comme le fait le zinc.

3 C.12		Corrosion du fer, quand le mal est fait... ou... Comment jouer les archéologues...	
Durée : Préparation 10 min Manipulation 30 min		Bibliographie : 1	
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement	
Savoir : - exécuter des opérations simples de chimie.	- Montrer la réduction des ions fer(II) et fer(III) présents dans un objet « rouillé ».	- Piles - Corrosion - Protection du fer	
Matériel	Réactifs		
Bécher de 250 mL pile 4,5 V ou alimentation stabilisée pièce rouillée (clou, clé...) à traiter clou en fer	NaOH, solution à ~ 4 % soit ~ 1 mol·L ⁻¹ ,  K ₃ [Fe(CN) ₆], hexacyanoferrate(III), solution à 0,1 mol·L ⁻¹		
Principe			
Cette manipulation met en évidence la « <i>désoxydation</i> » d'une pièce en fer rouillée.			
Les réactions mises en œuvre sont :			
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$			
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$			
$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$			
$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{HO}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$			
Mode opératoire			
<i>Désoxydation électrolytique</i> 			
Utiliser un générateur de courant continu et des pinces ou tordre les lamelles de la pile plate de façon à pouvoir y glisser les clous.			
Placer la pièce à désoxyder à la borne ⊕ du générateur ou de la pile.			
Verser environ 150 mL de solution à 4 % d'hydroxyde de sodium dans le bécher.			
Établir le contact électrique entre les clous et les bornes du générateur ou les languettes de la pile.			
Laisser 10 à 15 min au contact. Observer et conclure.			
			
			Fig. 3 C.12a : montage utilisé.

¹ Cette manipulation a été imaginée à partir du document « l'électrolyse au secours de l'archéologie sous marine », CROS, A. et MOREAU, C. chimie 1^{re} SE, collection CROS, Paris, Belin, 1989.

Compléments théoriques

Il s'agit, comme dans le cas de la protection cathodique (ou par anode sacrificielle, fiche 3 C.9), d'utiliser le passage d'un courant électrique pour « *dérouiller* » une pièce oxydée. Il s'agit donc de réduire les ions fer(III) - essentiellement - qui se sont formés au cours de la corrosion. C'est pourquoi la pièce à traiter doit être reliée à la *cathode*, siège de la *réduction*. D'où les réactions mise en jeu.

À la cathode : réduction des oxydes et hydroxydes de fer ¹ :



Et de l'eau



Il y a réduction, d'une part des ions Fe^{3+} (et Fe^{2+} éventuellement encore présents), d'autre part de l'eau, avec dégagement de dihydrogène : les bulles qui se forment à la surface du clou décollent la rouille à proximité du métal sain ; elle se désagrège et tombe au fond du bécher.

Le clou relié à la borne \ominus est « *désoxydé* ».

À l'anode : *oxydation* du deuxième clou et de l'eau :



mise en évidence par la coloration bleue qui apparaît à proximité du clou.

Compléments pratiques

L'électrolyse doit être conduite avec une très faible densité de courant.

Compléments culturels

La méthode de sauvetage d'objets immergés dans l'eau de mer, et donc corrodés, a été mise au point par des travaux de la Direction des Études et Recherche d'EDF et l'Université Paris (1) ². La méthode est utilisée depuis 1984 pour la conservation des pièces métalliques en archéologie sous-marine. Les fouilles de l'épave du *Titanic* ont permis de remonter, à partir de 1987, nombre d'objets qui sont (ou seront) ainsi débarrassés de leur gangue.



Fig. 3 C.12b : désoxydation :
- à gauche, un clou très attaqué
- le même clou après traitement.

La figure 3 C.12b montre le résultat obtenu après environ 3 minutes de passage du courant.

La rouille s'est détachée sous forme d'un petit manchon qui est tombé au fond du bécher.

Il n'est pas question bien sûr de reconstituer le clou, s'il est très attaqué, en déposant du fer à la place de la rouille, mais si l'attaque n'a pas été très importante, on peut retrouver l'objet tel qu'il était.

¹ Pour simplifier l'écriture nous nous contentons d'écrire les ions fer(II) et (III) qui sont susceptibles d'exister dans les oxydes dont la stœchiométrie est mal définie : Fe_2O_3 , $3 \text{H}_2\text{O}$, stade ultime de l'oxydation, $\text{FeO}(\text{OH})$, FeO , Fe_3O_4 éventuellement.

² LECOUDRE, N., VOLFOVSKY, C., *application des techniques électrochimiques à la conservation des pièces archéologiques sous-marines métalliques*, E.D.F., D.E.R., Saint Denis, 1983.

3 B.1	Étalonnage d'une solution de permanganate de potassium, KMnO_4 , par une solution d'acide oxalique, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ (ICFR 1)	
Durée :	Préparation 15 min Manipulation 10 min	Bibliographie : [2] [19]
Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - effectuer une pesée ; - préparer une solution.	Savoir : - préparer une solution étalon ; - étalonner une solution titrante ; - faire un titrage colorimétrique (à la goutte).	- Dosages - Manganimétrie
Matériel	Réactifs	
3 A + : erlen gradué de 250 mL, avec bouchon ou film étirable (KMnO_4) 1 balance analytique	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2 \text{H}_2\text{O} \sim 0,15 \text{ g}$,  KMnO_4 , permanganate de potassium $\sim 1,0 \text{ g}$,    $\text{H}_2\text{SO}_4, \sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 25 \text{ mL}$ 	
Principe		
On prépare une solution à environ $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium, KMnO_4 . Sa concentration précise est déterminée par titrage par l'acide oxalique.		
On effectue un étalonnage par pesée : au lieu de préparer une solution d'acide oxalique, on pèse une quantité d'acide oxalique telle que le point de fin de réaction corresponde à l'ajout de 20 mL environ de solution de permanganate. L'équation stœchiométrique de la réaction du titrage ² est :		
$5 \text{HOOC-COOH}_{(\text{aq})} + 2 \text{MnO}_4^{-}{}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}^{+}{}_{(\text{aq})} = 10 \text{CO}_{2(\text{aq})} + 2 \text{Mn}^{2+}{}_{(\text{aq})} + 8 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (1)		
Mode opératoire		
a) Préparation de 250 mL de solution à $\sim 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KMnO_4  		
Peser au trébuchet environ 0,8 g de permanganate de potassium cristallisé, puis dissoudre par épuisement avec de l'eau distillée en transvasant dans un erlen gradué. Compléter à 250 mL. Boucher, homogénéiser.		
b) Titrage de la solution de KMnO_4 par l'acide oxalique  		
Calculer la quantité d'acide oxalique à deux molécules d'eau qu'il faut peser pour avoir un volume à l'équivalence de 20 mL environ de solution de permanganate (0,12 g environ, voir compléments théoriques).		
Peser « exactement environ » ³ 0,12 g d'acide oxalique à deux molécules d'eau dans un bécher et dissoudre avec environ 20 mL d'eau distillée. Ajouter 10 mL de solution d'acide sulfurique. Chauffer légèrement l'échantillon ($\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$) puis doser cette prise d'essai avec la solution de KMnO_4 placée dans la burette. Le point de fin de réaction est atteint lorsqu'une goutte de permanganate ajoutée donne une légère coloration rose persistante. On peut aussi suivre le titrage par potentiométrie, voir fiche 2 B.4, p.103.		

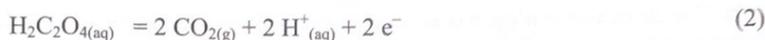
¹ Voir **Avertissement**.² En faisant abstraction des ions spectateurs, bien sûr.³ Voir fiche 2 A.9.



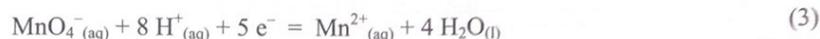
Compléments théoriques

La fiche 2 B.5, p. 104, détaille la méthode dite « manganimétrie ». Nous y voyons pourquoi les solutions aqueuses de permanganate de potassium dont le titre doit être connu précisément doivent être dosées peu avant l'emploi.

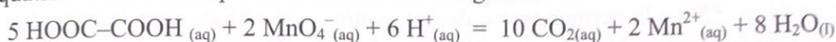
L'acide oxalique est le réducteur du couple $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, de potentiel de référence $E_1^\circ = -0,49 \text{ V}$:



Le permanganate de potassium, en milieu suffisamment acide, est l'oxydant de couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ pour lequel le potentiel de référence, à $\text{pH} = 0$, E_2° est tabulé à $1,51 \text{ V}$:



L'équation stœchiométrique de la réaction de titrage est donc :



Les quantités d'acide oxalique et de permanganate de potassium mises en jeu sont telles que :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = 2/5 n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \quad [1]$$

Soit $V_{\text{éq}}$ le volume de solution de permanganate ajouté pour atteindre le point de fin de réaction et $C_{\text{MnO}_4^-}$ la concentration de cette solution : $n_{\text{MnO}_4^-} = V_{\text{éq}} C_{\text{MnO}_4^-}$.

Soit $m_{\text{réd}}$ la masse d'acide oxalique (masse molaire $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 126,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à peser :

$$n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$C_{\text{MnO}_4^-} \approx 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'on veut $18 \leq V_{\text{éq}} / \text{mL} \leq 22$; on a $n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 V_{\text{éq}} C_{\text{MnO}_4^-}$ d'où l'on déduit $0,9 \leq n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / \text{mmol} \leq 1,1$ ou $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5/2 V_{\text{éq}} C_{\text{MnO}_4^-} M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$,

$$\text{donc } 0,11 \leq m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} / \text{g} \leq 0,14.$$

Pour un volume à l'équivalence proche de 20 mL de solution à environ $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium, la masse d'acide oxalique à deux molécules d'eau à peser est donc comprise entre $0,11$ et $0,14 \text{ g}$ c'est-à-dire $m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \pm 0,1 m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$. Par contre, cette quantité doit être pesée avec précision (balance analytique) et notée soigneusement pour effectuer les calculs.

Compléments pratiques

La solution de KMnO_4 pouvant évoluer, il faut déterminer sa concentration au moment de l'emploi. Il est donc inutile de préparer la solution dans une fiole jaugée, la précision d'un erlen gradué suffit mais l'étalonnage est indispensable. Il serait même conseillé de la laisser reposer quelques jours après sa préparation afin que d'éventuelles matières organiques présentes dans l'eau soient oxydées, ce qui consomme des ions permanganate et fait donc diminuer la concentration de la solution.

C'est la burette qui doit contenir la solution de permanganate : voir pourquoi en fiche 2 B.5.

Enfin, il est recommandé de placer un papier blanc sous le bécher pour observer plus facilement le point de fin de réaction.

La réaction de titrage est cinétiquement contrôlée et auto-catalysée¹. C'est pourquoi il faut chauffer légèrement le mélange réactionnel avant d'ajouter les premières gouttes de réactif titrant. Légèrement, c'est-à-dire vers $50 \text{ }^\circ\text{C}$; c'est la température à laquelle le manipulateur peut encore tenir le récipient en main. Au-delà de cette température, l'acide sulfurique rajouté à la solution décomposerait l'acide oxalique, ce qui fausserait bien sûr le titrage.

¹ Voir fiche 3 D.19.

Remarque

On entend souvent des élèves dire que « l'acide sulfurique catalyse la réaction ». Cela est faux : l'examen de la réaction de titrage montre que les protons apportés par l'acide participent à la réaction ; s'il est consommé, l'acide sulfurique n'est pas un catalyseur...¹

La réaction est autocatalysée, c'est-à-dire catalysée par l'un des produits obtenus, en l'occurrence les ions Mn^{2+} . Au lieu de tiédir la solution, on peut donc introduire quelques cristaux de chlorure de manganèse ² avant l'ajout des premières gouttes de solution de permanganate de potassium.

Enfin, l'acide oxalique n'est pas assez dissocié pour que le milieu soit « suffisamment » acide. C'est pourquoi il faut ajouter un peu d'acide sulfurique avant d'effectuer le titrage. D'autre part, cet ajout permet de maintenir le pH à une valeur inférieure à celle à laquelle $Mn(OH)_2$ commence à précipiter.

Compléments culturels

Selon MATHIEU, [69], p. 526, « le permanganate de potassium a été utilisé, pour la première fois, dans « le dosage du fer par la voie humide », en 1846, par Frédéric Margueritte (Ann. de Chimie et de Physique, 1846, p. 244 à 255) ». Voir un extrait de cette publication dans les compléments culturels de la page 124.

**Mesures**Étalonnage par pesée

Masse de $H_2C_2O_4, 2H_2O$ pesée ($m_{H_2C_2O_4} / g$) ³ : (0,126 ± 0,001) (0,115 ± 0,001) (0,137 ± 0,001)

Masse molaire de $H_2C_2O_4, 2H_2O$: $M_{H_2C_2O_4} = 126,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume équivalent ($V_{\text{éq}} / \text{mL}$) : (16,5 ± 0,1) (15,0 ± 0,1) (17,9 ± 0,1)

Calculs

Selon la relation [1], $C_{MnO_4^-} = \frac{2 m_{H_2C_2O_4}}{5 M_{H_2C_2O_4} V_{\text{éq}}}$; les trois titrages conduisent à trois valeurs de $C_{MnO_4^-}$

dont on prend la valeur moyenne.

Titre de la solution de permanganate de potassium ⁴ :

$$C_{MnO_4^-} = 0,0243 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta C_{MnO_4^-} = C_{MnO_4^-} \left[\frac{\Delta m_{H_2C_2O_4}}{m_{H_2C_2O_4}} + \frac{\Delta V_{\text{éq}}}{V_{\text{éq}}} \right]$$

$$C_{MnO_4^-} = (0,0243 \pm 0,0003) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad C_{MnO_4^-} = (2,43 \pm 0,03) 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On met bien en évidence par cette manipulation que la masse pesée peut être voisine de la masse calculée : $m_{\text{réd}} \pm 0,1 m_{\text{réd}}$. L'essentiel est que le volume $V_{\text{éq}}$ soit **inférieur** à 25 mL. Dans le cas contraire, il faudrait effectuer un second remplissage ce qui multiplierait par 2 l'incertitude sur $V_{\text{éq}}$.

D'autre part, la concentration de la solution en permanganate de potassium n'est pas égale à ce qui était prévu ($0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Utiliser cette valeur pourrait entraîner une erreur importante sur les résultats des titrages effectués à l'aide de cette solution.

Utiliser une solution de concentration nettement différente de celle qui était annoncée permet de montrer aux élèves qu'il est important d'étalonner une solution titrante.

¹ Voir *Glossaire*.

² Voir fiche 3 D.19.

³ Rappelons-nous qu'il faut au moins trois mesures concordantes...

⁴ On néglige l'incertitude sur la valeur des masses molaires.

Étalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium, Na₂S₂O₃, 2 H₂O, par une solution d'iodate de potassium, KIO₃ (ICFR ¹)	3 B.3
--	--------------

Durée : Préparation 15 min Manipulation 10 min	Bibliographie : [5] [14] [19] [70] [98]
--	---

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - préparer une solution étalon ; - effectuer un titrage à la goutte.	Savoir effectuer : - un dosage indirect ; - un titrage par iodométrie.	- Dosages - Iodométrie - Dosages indirects

Matériel	Réactifs
3 A + : Pipette de 5 mL 1 erlen gradué de 250 mL, avec bouchon ou film étirable (thios.) 1 balance analytique 1	KIO ₃ , iodate de potassium, ~ 0,5g,  Na ₂ S ₂ O ₃ 5 H ₂ O, thiosulfate de sodium, ~ 2 g KI, iodure de potassium, à 5 %, 50 mL H ₂ SO ₄ , ~ 2 mol·L ⁻¹ , ~ 50 mL,  (amidon soluble ou thiodène® ²)

Principe

La solution de thiosulfate est dosée à l'aide d'une solution d'iode préparée par mélange de solutions d'iodate et d'iodure de potassium : il s'agit d'un dosage *indirect*.
 L'équation stœchiométrique de la réaction du titrage est :

$$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$$

Mode opératoire

a) Préparation de 50 mL d'une solution à 0,030 mol·L⁻¹ de KIO₃  

Peser à la balance analytique « exactement environ » ³ 0,320 g d'iodate de potassium. L'introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL, le dissoudre, puis compléter le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Boucher, homogénéiser, puis transvaser.

b) Préparation de 100 mL de solution à ~ 0,05 mol·L⁻¹ de thiosulfate de sodium  

Peser au trébuchet environ 1,24 g de Na₂S₂O₃ 5 H₂O et dissoudre dans un erlen gradué de 100 mL.

c) Titrage de la solution de thiosulfate à l'aide de la solution étalon 

Prélever 5,00 mL de la solution étalon et les placer dans un bécher avec 10 mL de solution à 5 % de KI et 5 mL de solution à 2 mol·L⁻¹ d'acide sulfurique

Doser avec la solution de thiosulfate placée dans la burette, jusqu'à décoloration complète.

¹ Voir *Avertissement*.

² Thiodène® est le nom commercial de l'empois d'amidon. Il contiendrait de l'urée (stabilisant). Voir *Annexe 14*.

³ Voir fiche 2 A.9.

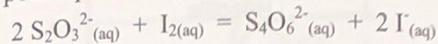
**Compléments théoriques**

Voir fiche 2 B.6, p. 109 pour les généralités concernant l'iodométrie. Une solution de diiode peut être préparée par pesée précise d'une quantité d'iodate de potassium dissoute dans une solution acide d'iodure de potassium selon la réaction d'équation :



Nous devons calculer la quantité d'iodate de potassium à peser pour préparer un volume $V = 50$ mL d'une solution d'iodate de potassium. Le titrage de $V_{\text{KIO}_3} = 5$ mL de cette solution doit nécessiter un volume V_{eq} de solution à $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions thiosulfate. On veut $18 < V_{\text{eq}} < 22$ mL.

La réaction de titrage a pour équation stœchiométrique :



On a : $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = V_{\text{eq}} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2 n_{\text{I}_2} = 6 n_{\text{KIO}_3}$ et $n_{\text{KIO}_3} = V_{\text{KIO}_3} C_{\text{KIO}_3} = V_{\text{KIO}_3} (m_{\text{KIO}_3} / V M_{\text{KIO}_3})$

D'où : $m_{\text{KIO}_3} = (V_{\text{eq}} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V M_{\text{KIO}_3}) / 6 V_{\text{KIO}_3}$

Pour : $18 < V_{\text{eq}} / \text{mL} < 22$ on doit donc avoir $0,32 < m_{\text{KIO}_3} / \text{g} < 0,39$.

Compléments pratiques

La décoloration de la solution est assez facile à voir. Cependant on peut ajouter de l'emploi d'amidon ou du thiodène® pour améliorer la détection du point de fin de titrage. Ces indicateurs se colorent en bleu en présence de *traces* de diiode (voir *Annexe 14*). Il faut donc attendre que la couleur soit suffisamment faible (« *jaune paille* », selon l'expression consacrée) pour ajouter ces indicateurs.

Compléments culturels

Diiode (de di-, et iode) : Luft nous apprend que le diiode fut préparé par COURTOIS (1811) en traitant les eaux de lixiviation des cendres de varech par l'acide sulfurique. C'est GAY-LUSSAC qui lui a donné son nom.

Thiosulfate de sodium : communément appelé hyposulfite, il est utilisé en photographie pour fixer les négatifs et les impressions.

**Mesures**

KIO_3 : masse pesée : $m = (0,325 \pm 0,001) \text{ g}$ masse molaire : $M_{\text{KIO}_3} = 214,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volume de la solution étalon : $V = (50,00 \pm 0,06) \text{ mL}$

Volume de la prise d'essai : $V_{\text{KIO}_3} = (5,00 \pm 0,015) \text{ mL}$

Volume équivalent : $V_{\text{eq}} = (17,6 \pm 0,1) \text{ mL}$

Calculs

Titre C_{KIO_3} de la solution étalon : $C_{\text{KIO}_3} = m_{\text{KIO}_3} / V M_{\text{KIO}_3}$ et $\Delta C_{\text{KIO}_3} = C_{\text{KIO}_3} \left[\frac{\Delta m_{\text{KIO}_3}}{m_{\text{KIO}_3}} + \frac{\Delta V}{V} \right]$

$$C_{\text{KIO}_3} = (3,04 \pm 0,01) 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Titre $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ de la solution de thiosulfate :

$$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 6 (C_{\text{KIO}_3} V_{\text{KIO}_3}) / V_{\text{eq}} \quad \text{et} \quad \Delta C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \left[\frac{\Delta C_{\text{KIO}_3}}{C_{\text{KIO}_3}} + \frac{\Delta V_{\text{KIO}_3}}{V_{\text{KIO}_3}} + \frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}} \right]$$

$$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = (5,18 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Étalonnage d'une solution de sulfate de cérium(IV), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, par une solution de sel de MOHR, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (potentiométrie, ICFR ¹)	3 B.5
---	--------------

Durée : Préparation 20 min Manipulation 15 min	Bibliographie : [2] [98]
--	------------------------------------

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - effectuer une pesée ; - effectuer un titrage.	Savoir : - préparer une solution étalon ; - étalonner une solution titrante ; - faire un titrage potentiométrique.	- Dosages - Indicateurs colorés - Potentiométrie

Matériel	Réactifs
3 A + : balance analytique	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, sulfate de Ce^{4+} solution à $\sim 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (acidifiée par H_2SO_4), $\sim 100 \text{ mL}$,  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sel de MOHR, $\sim 0,3 \text{ g}$ H_2SO_4 , solution à $\sim 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\sim 100 \text{ mL}$ ferroïne ou sulfate de tris(1,10-phénanthroline)fer(II) à 0,5 % (eau)

Principe
On prépare une solution à environ $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de cérium (IV). Sa concentration précise est ensuite déterminée par un titrage potentiométrique à l'aide d'une solution étalon de sel de MOHR. À titre d'exemple, on effectue un titrage par pesée. L'équation bilan de la réaction de titrage est : $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$

Mode opératoire
a) Préparation de la prise d'essai de sel de MOHR 
Calculer la quantité de sel de MOHR à peser pour avoir à l'équivalence un volume de solution titrante proche de 15 mL (soit 0,06 g environ). Peser, directement dans le bécher de dosage, à la balance analytique, « exactement environ » ² cette quantité de sulfate double d'ammonium-fer(II) à 6 H ₂ O, ($\sim 0,06 \text{ g}$). Dissoudre avec 100 mL de solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique.
b) Préparation de 100 mL de solution à $\sim 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfate de cérium (IV) 
Cette solution doit être préparée à l'avance, voir fiche 2 B.7 p. 112.
c) Choix des électrodes
Pour ce titrage potentiométrique, on veut suivre l'évolution du potentiel dans une solution contenant les deux espèces (Ox et Réd) des couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$; on choisit donc : électrode de <i>référence</i> , électrode au <i>calomel</i> ; électrode de <i>mesure</i> , électrode de <i>platine</i> .
d) Titrage de la solution de sel de cérium (IV) à l'aide de la solution étalon 
Doser la prise d'essai préparée (§a) par la solution de sulfate de cérium (IV) placée dans la burette en suivant le titrage par potentiométrie, (voir fiche 2 B.4).

¹ Voir Avertissement.

² Cf. fiche 2 A.9.



Compléments théoriques

La fiche 2 B.7, p. 112, comporte les informations nécessaires pour effectuer ce titrage. C'est un titrage direct donc pour lequel on écrit simplement $V_{Fe} C_{Fe} = V_{eq} m_{Fe} / M_{Fe} = V_{eq} C_{Ce}$ [1]. On pourrait effectuer un calcul similaire à celui présenté en 3 B.2 pour simuler ce titrage.

Compléments pratiques

La solution de sel de cérium (IV) est préparée en milieu sulfurique. Le pH est proche de 1 donc il n'est pas utile de rajouter de l'acide.

Cette manipulation peut parfaitement être réalisée en présence de l'indicateur seul, sans suivi potentiométrique. La couleur de la ferroïne passe du rouge au bleu lorsque le potentiel atteint 1,06 V. Mais au-delà du point équivalent, les ions cérium (IV) jaunes sont en excès : l'addition des couleurs donne une couleur verte à la solution... On peut aussi effectuer le titrage en présence de ferroïne pour définir l'intervalle dans lequel les volumes ajoutés doivent être plus faibles pour que le potentiel augmente de façon progressive (voir p. 436 pour des précautions particulières).

Compléments culturels

Le cérium fait partie des lanthanides, ou « terres rares ¹ », famille de composés de propriétés si proches que leur séparation a été « une longue histoire ». Le premier minerai, la *cérite*, a été découvert en 1750 mais le cérium annoncé dès 1801 (BERZELIUS, HISINGER et KLAPROTH) ne fut vraiment isolé qu'en 1875 ².

L'oxyde de cérium, isolé en 1839 (MOSANDER) sert d'abrasif pour le polissage des verres, (glaces, miroirs, lentilles...), la fabrication de verres « de grande clarté et résistant aux radiations énergétiques (rayons X, rayons γ) » ou colorés (dorés en association avec du titane) ou bien encore dans la fabrication des « manchons » des éclairages au gaz.

Le métal entre dans la composition de nombreux alliages, entre autre pour l'aéronautique, ou pour la fabrication de pièces susceptibles de s'user rapidement (arbre à cames, instruments de chirurgie).



Mesures

Masse de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ pesée (m_{Fe} / g) : 0,064 ± 0,001

Masse molaire de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ g·mol⁻¹ : 392,14

Volume équivalent (V / mL) : 16,0

Calculs

Titre de la solution de sulfate de cérium (IV)

Selon la relation [1], $C_{Ce} = \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \frac{1}{V_{eq}}$

$$C_{Ce} = 0,0102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta C_{Ce} = C_{Ce} \left[\frac{\Delta m_{Fe}}{m_{Fe}} + \frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}} \right]$$

$$C_{Ce} = 0,0102 \pm 0,0002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{ou} \quad C_{Ce} = (1,02 \pm 0,02) 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

¹ « Terres rares » parce qu'on les a découverts en étudiant des minéraux peu courants, « rares ». « Terre » était le nom que l'on donnait alors à ce que nous appelons « oxydes » de nos jours.

² Selon [67], p. 189, et [42], entrée « lanthane et lanthanides ».

Tab. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR
par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

V / mL	0,0	0,5	1,1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
E / mV	303	344	363	372	379	384	390	395	399	403	407
E _(ENH)	544	585	604	613	620	625	631	636	640	644	648
V _{moyen}		0,25	0,8	1,3	1,75	2,25	2,75	3,25	3,75	4,25	4,75
ΔE/ΔV		82	31,67	22,5	14	10	12	10	8	8	8
V / mL	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5
E / mV	410	414	417	420	423	426	429	432	435	439	442
E _(ENH)	651	655	658	661	664	667	670	673	676	680	683
V _{moyen}	5,25	5,75	6,25	6,75	7,25	7,75	8,25	8,75	9,25	9,75	10,3
ΔE/ΔV	6	8	6	6	6	6	6	6	6	8	6
V / mL	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,3	15,5
E / mV	446	450	454	459	463	469	477	486	500	511	530
E _(ENH)	687	691	695	700	704	710	718	727	741	752	771
V _{moyen}	10,75	11,3	11,75	12,3	12,8	13,3	13,8	14,3	14,8	15,1	15,4
ΔE/ΔV	8	8	8	10	8	12	16	18	28	44	76
V / mL	15,8	16,0	16,3	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0
E / mV	573	1000	1051	1078	1104	1112	1121	1127	1132	1136	1140
E _(ENH)	814	1241	1292	1319	1345	1353	1362	1368	1373	1377	1381
V _{moyen}	15,63	15,9	16,13	16,4	16,8	17,3	17,8	18,3	18,8	19,3	19,8
ΔE/ΔV	172	1708	204	108	52	16	18	12	10	8	8

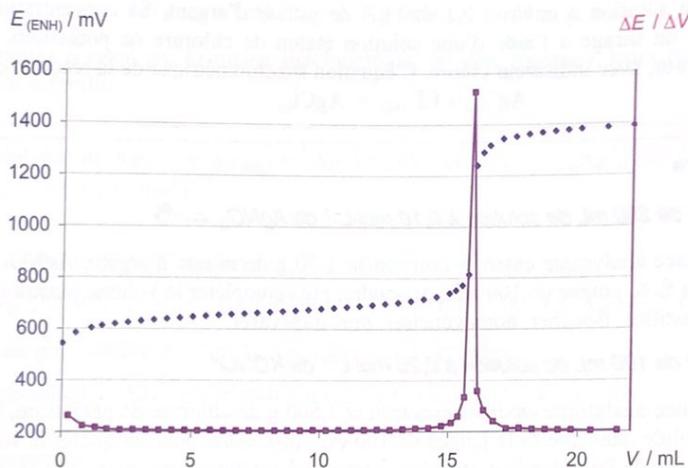


Fig. 3 B.5 : titrage de 0,064 g de sel de MOHR
par une solution de sulfate de cérium(IV) de concentration inconnue.

Les solutions de cérium(IV) sont très oxydantes et l'eau est lentement oxydée : comme dans le cas de la manipulation 3 B.2, le potentiel de la solution, lorsque $V = 2 V_{eq}$, n'est pas égal à $1,72 V^1$. On a, comme lors du titrage par manganimétrie, un potentiel mixte :

$$E_M / V = \frac{1,44 + 4(1,23)}{5} = 1,42$$

¹ Le potentiel de référence du couple Ce^{IV} / Ce^{III} est très fortement dépendant du milieu par formation d'ions complexes : cf. [24], p. 209.