



Détermination de la formule d'un laiton

● La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Présentation du TP

Le cadenas présenté ci-contre a été immergé dans une solution concentrée d'acide nitrique. Après plusieurs minutes, la solution S (fournie) est obtenue.

Il vous est demandé de :

- Déterminer la composition du laiton utilisé dans la fabrication de ce cadenas,
- Justifier pourquoi le constructeur a retenu cette composition.



2. Données utiles

Doc 1 : Présentation des laitons

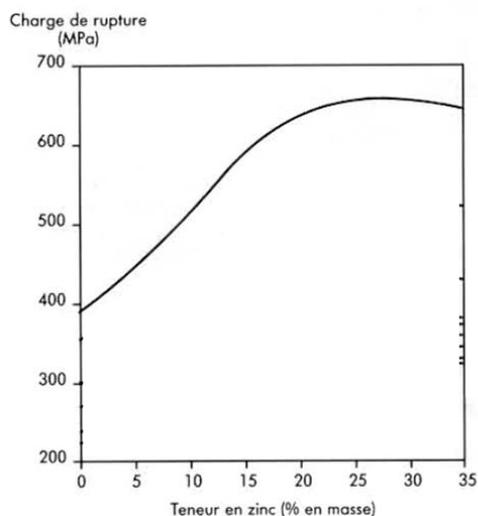
Larousse : Alliage de cuivre et de zinc, dont la teneur en zinc, pour un alliage industriel, varie de 5 à 42 %.

Wikipedia : Les laitons sont des alliages composés essentiellement de cuivre et de zinc, aux proportions variables. Selon les propriétés visées, ils peuvent contenir d'autres éléments d'addition comme le plomb, l'étain, le nickel, le chrome et le magnésium. Ce sont des alliages amagnétiques. La corrosion atmosphérique fait apparaître à la surface du laiton, une couche appelée vert-de-gris.

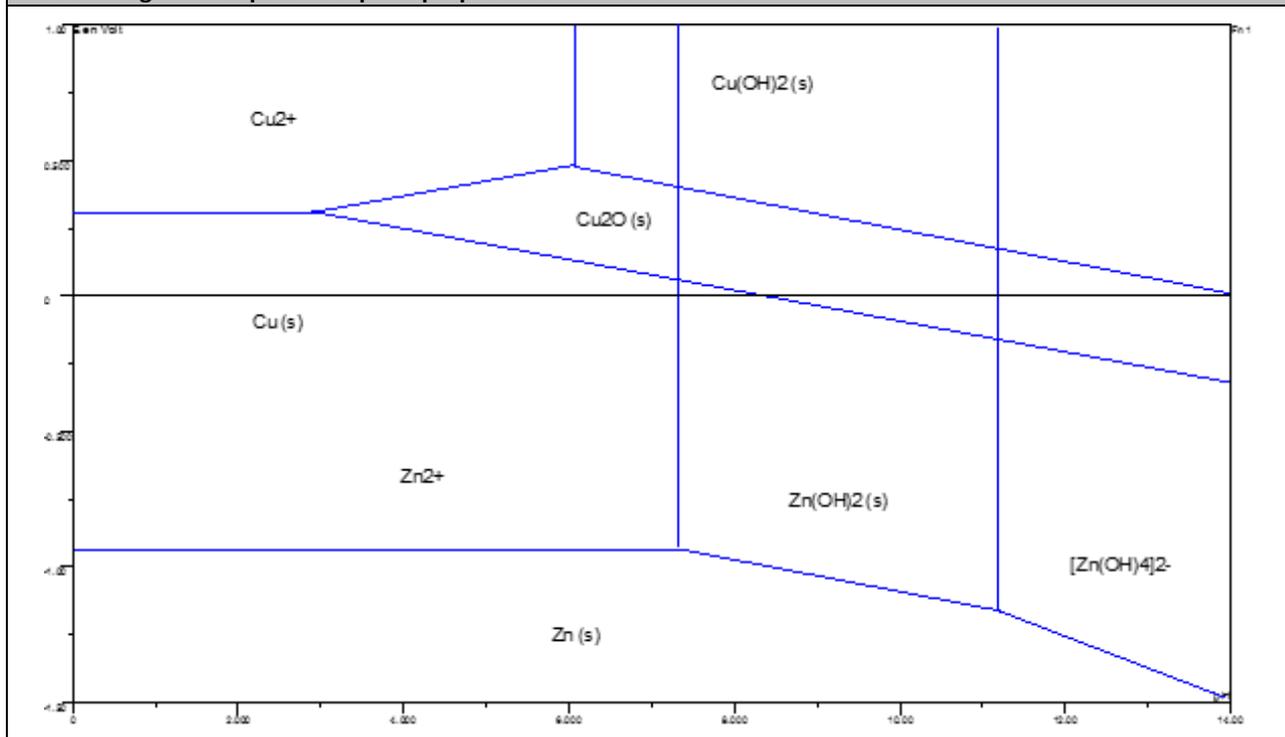
Les laitons sont parfois improprement appelés « cuivre jaune ». Selon leurs compositions, ils peuvent être appelés : tombac, archal, bronze florentin (ou bronze vénitien), similar ou pinchbeck. Par exemple, le bronze florentin (ou bronze vénitien) est composé de 85 % de cuivre et 15 % de zinc.

Les laitons sont connus depuis la préhistoire et ont été développés et utilisés aussi bien en Afrique, qu'en Chine, ainsi que dans le bassin méditerranéen.

Doc 2 : Résistance à la rupture de différents laitons (www.laiton.eu)



Doc 3 : Diagrammes potentiel-pH superposés du cuivre et du zinc



Doc 4 : Propriétés physiques des laitons (www.laiton.eu)

Propriétés physiques des laitons				
	CuZn5	CuZn10	CuZn15	CuZn20
Température du liquidus (°C)	1 065	1 045	1 025	1 000
Température du solidus (°C)	1 050	1 020	990	965
Intervalle de solidification (°C)	15	25	35	35
Masse volumique à 20 °C (kg/dm ³)	8,86	8,80	8,75	8,67
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /°C)	18	18	19	19
Capacité thermique massique à 20 °C (J/(kg.K))	376	376	376	376
Conductivité thermique à 20 °C (W/(m.K))	234	188	159	138
Conductivité électrique à 20 °C (% IACS)	56	44	37	32
Résistivité électrique à 20 °C (10 ⁻⁸ Ω.m)	3,1	3,9	4,7	5,4
Coefficient de température de la résistivité de 0 à 100 °C (10 ⁻³ /°C)	2,3	1,9	1,6	1,5
	CuZn30	CuZn33	CuZn36	CuZn40
Température du liquidus (°C)	955	935	930	905
Température du solidus (°C)	915	905	905	900
Intervalle de solidification (°C)	40	30	25	5
Masse volumique à 20 °C (kg/dm ³)	8,53	8,50	8,45	8,39
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /°C)	20	20	21	21
Capacité thermique massique à 20 °C (J/(kg.K))	376	376	376	376
Conductivité thermique à 20 °C (W/(m.K))	121	121	121	121
Conductivité électrique à 20 °C (% IACS)	28	28	28	28
Résistivité électrique à 20 °C (10 ⁻⁸ Ω.m)	6,2	6,2	6,2	6,2
Coefficient de température de la résistivité de 0 à 100 °C (10 ⁻³ /°C)	1,5	1,6	1,7	2

Doc 5 : Données thermodynamiques

Potentiels standard par rapport à l'ESH :

- $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$: $E^\circ = 0,96 \text{ V}$;
- $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$: $E^\circ = 0,34 \text{ V}$;
- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$: $E^\circ = -0,76 \text{ V}$

Constantes d'acidité :

- Acide acétique : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$: $\text{p}K_a = 4,8$
- EDTA (acide éthylènediaminetétracétique) noté H_4Y : $\text{p}K_a = 2 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3$

Indicateur coloré : l'orangé de xylénol (noté $\text{H}_2\text{Ind}^{3-}$) peut colorer le milieu :

- Lorsqu'il est libre, couleur jaune pour $\text{pH} < 6,4$
- Complexé avec Zn^{2+} , pourpre.

Constantes de formation globale de complexes :

- Avec EDTA : $[\text{CuY}]^{2-}(\text{aq})$: $\lg(\beta) = 18,5$ $[\text{ZnY}]^{2-}(\text{aq})$: $\lg(\beta) = 16,5$
- Avec $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)](\text{aq})$: $\lg(\beta) = 10,3$ $[\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)](\text{aq})$: $\lg(\beta) = 2,3$;
- Avec l'indicateur coloré : $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{Ind})]^-$: $\lg(\beta) = 6,1$

Produits de solubilité :

- $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ bleu : $\text{p}K_{s1} = 18,5$
- $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3(\text{s})$ bleu : $\text{p}K_{s2} = 31,3$
- $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ blanc : $\text{p}K_{s3} = 15,7$

Couleurs de quelques ions

- $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$: bleu pâle
- $[\text{CuY}]^{2-}(\text{aq})$: bleu turquoise
- $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)](\text{aq})$: incolore
- $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$: incolore
- $[\text{ZnY}]^{2-}(\text{aq})$: incolore
- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{Ind})]^{2-}(\text{aq})$: pourpre

Doc 6 : Mode opératoire pour l'obtention de la solution S (déjà réalisé avant la séance)

Protocole donné pour 5 g de laiton. Adapter les quantités en fonction du métal à dissoudre.

On fait réagir 5,00 g du laiton avec de l'acide nitrique commercial en excès sous la hotte, au contact de l'air un gaz roux se dégage. Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 1,00 L que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient la solution S. La solution S contient, outre l'eau, les cations suivants : $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

→ Vidéo de la dissolution sur le site.

3. Méthodes de dosage proposées (parfois incomplètes...)

3.1. Dosage non destructif des ions Cu^{2+}

A partir du matériel suivant, proposer un protocole précis pour doser les ions Cu^{2+} dans la solution S :

- Solution S,
- Solution de sulfate de cuivre(II) de concentration $c_E = 1,20 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Fioles jaugées : 50 mL et 100 mL,
- Pipettes jaugées de 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 50 mL.

Faire valider le protocole par le professeur.

S'il est validé, le mettre en œuvre pour obtenir la composition du laiton en pourcentage massique.

3.2. Dosage complexométrique par l'EDTA

	<p><u>Repérage par colorimétrie d'une équivalence :</u> Il est attendu au moins deux valeurs concordantes du volume équivalent (= deux valeurs différant au maximum de 1 %). Les mélanges à titrer sont tous préparés en même temps pour que la quantité d'indicateur coloré soit identiques dans tous les récipients.</p>
	<p><u>Titrage rapide / Titrage précis :</u></p> <ul style="list-style-type: none">- Rapide : le titrant est ajouté mL par mL en observant l'évolution de la couleur du milieu réactionnel jusqu'à ce que la couleur n'évolue plus.- Précis : verser en une fois $V - 2$ mL de titrant, puis ajouter le titrant à l'aide d'un goutte à goutte très lent en observant la couleur de la solution après chaque goutte (ne pas regarder la burette, ses graduations ne vont pas s'effacer !).

a) Titrage sans thiosulfate :

- Dans un erlenmeyer, introduire un volume d'essai de 10 mL de la solution S à doser.
- Ajouter 30 mL de tampon acétique pH = 5 et une pointe de spatule d'orangé de xylénol (la solution ne doit pas être opaque).
- Titrer par une solution d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

b) Titrage avec thiosulfate :

- Dans un erlenmeyer, introduire un volume d'essai de 10 mL de la solution S à doser.
- Ajouter 30 mL de tampon acétique pH = 5, puis 8 mL d'une solution de thiosulfate de sodium (2 Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), à $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et une pointe de spatule d'orangé de xylénol.
- Titrer par une solution d'EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Utiliser les résultats des deux titrages pour déterminer la concentration de chacun des ions dans le milieu et obtenir la composition massique de l'alliage.

3.3. Dosage par la soude

- Dans un becher, introduire un volume d'essai de 25 mL de solution S.
- Réaliser le titrage par la soude à $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en mettant en place un suivi pH-métrique.

Interpréter la courbe obtenue :

- Préciser les transformations ayant lieu sur chaque portion de la courbe
- A partir de la concentration des ions Cu^{2+} déterminée lors des expériences précédentes, préciser la formule du composé $\text{Cu}_x(\text{OH})_y(\text{NO}_3)_z$ qui précipite lors du titrage des ions Cu^{2+} .

4. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Les solutions contenant du plomb seront évacuées dans le bidon
- La paillasse est lavée et remise en ordre.
- Se laver les mains.

