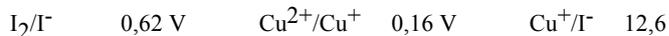


DÉTERMINATION DU TITRE EN CUIVRE D'UN LAITON



1) Principe

Un laiton est un alliage constitué essentiellement de cuivre et de zinc (rappelons qu'un bronze est un alliage de cuivre et d'étain).

Pour pouvoir doser les constituants d'un alliage, une méthode possible est de faire passer l'échantillon en solution, donc de l'oxyder. Pour plusieurs métaux (citer des exemples) les ions H^+ suffisent à réaliser cette oxydation, par contre les métaux nobles ne sont pas attaqués ; il faut alors faire appel à l'acide nitrique, et même dans certains cas (Au, Pt) à "l'eau régale", mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

- Pouvez-vous expliquer pourquoi l'eau régale constitue un meilleur oxydant que l'acide nitrique seul ?

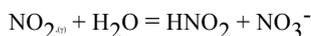
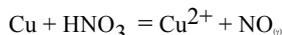
Le cuivre peut ensuite être dosé par oxydo-réduction (iodométrie) et le zinc par complexométrie.

2) Préparation de l'échantillon

Peser "environ exactement" 0,2 g de laiton. Faire dissoudre sous la hotte dans 10 mL d'acide nitrique 6 M. Faire bouillir pour chasser tous les oxydes d'azote qui se sont formés pendant la réaction.

Ajouter 10 mL d'eau, puis 5 mL d'une solution d'urée à 4% pour les éliminer complètement. Refaire bouillir 1 min ; s'il y a de l'étain de l'acide métastannique peut précipiter.

- Équilibrer les réactions suivantes :



Laisser refroidir le contenu de l'erlen à l'eau fraîche, puis ajouter NaOH 2,5 M jusqu'à avoir un léger précipité d'hydroxyde cuivrique. Avant de réaliser cela on aura, par un rapide calcul, déterminé l'ordre de grandeur du volume de soude à verser pour neutraliser la solution. Calculer le pH de précipitation de $Cu(OH)_2$ en admettant que l'échantillon de départ soit constitué de cuivre pur.

Ajouter alors 1 g de bifluorure d'ammonium NH_4HF_2 et agiter jusqu'à dissolution. NH_4HF_2 joue 2 rôles :

- complexer les ions Fe^{3+} éventuellement présents et qui pourraient oxyder les iodures.
- ajuster le pH.

- Déterminer le pH d'une solution molaire de bifluorure d'ammonium. Pourquoi possède-t-elle un pouvoir tampon ?

Oxydo-réduction :

Rechercher les E° des couples $I_{2(aq)}/I^-$, $NO_3^-/NO_{(g)}$, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Cu^{2+}/Cu .

A priori Cu^{2+} peut-il oxyder I^- ?

Même question pour Fe^{3+} . Montrer que, en présence de F^- , Fe^{3+} n'oxyde pas les iodures.

L'eau régale est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Montrer que ce mélange peut oxyder l'or.

3) Dosage du cuivre

Ajouter 3 g de KI à chaque échantillon et titrer par $S_2O_3^{2-}$.

Faire 3 dosages concordants.

- Qu'observe-t-on quand on ajoute le KI ? Quelle est, à votre avis, la nature du précipité ? En déduire le couple redox du cuivre à prendre en compte et montrer que l'oxydation des iodures est possible.

- Titre en cuivre du laiton et incertitude.

4) Dosage du zinc

Reprenre les solutions précédemment dosées, filtrer sur Goosch n°4 (après utilisation, le Goosch sera rincé à l'acide nitrique 6 M, puis à l'eau distillée), rincer et récupérer le filtrat. Y ajouter 4 g d'hexamine et titrer par l'EDTA en présence de xylénolorange (rouge / jaune).

- Donner la formule développée de l'hexamine.
- À quoi est due la coloration jaune citron obtenue ?
- Expliquer son rôle.
- Titre en zinc et incertitude ?

Remarques

- le choix des récipients et des méthodes est à déterminer par l'expérimentateur ; on indiquera donc bien comment ont été mesurés les différents volumes et quelle balance a été utilisée pour les pesées.
- il est évident qu'il faut doser TOUT l'échantillon.
- HF attaque le verre, on jettera donc le contenu des récipients immédiatement après usage.

Questions complémentaires pour 5/2

- Rechercher les types de réseaux dans lesquelles cristallisent le cuivre et le zinc.
- Rechercher les masses volumiques de ces deux métaux.
- En déduire les rayons atomiques r_{Cu} et r_{Zn} (le rapport c/a dans le cas du zinc vaut 1,86 ; l'empilement est-il compact ?)
- On trouve dans le commerce un laiton de composition massique, 49% de Cu et 51% de Zn. Calculer sa composition molaire. S'agit-il d'un alliage de substitution ou d'insertion ?
- Le diagramme binaire Cu/Zn est donné ci-dessous. Pouvez-vous indiquer la nature des différentes phases présentes.

