

Chimie dans la ville :
Traitement de la corrosion
L'aluminium – Le laiton

L'ensemble du travail réalisé (réflexion, manipulations faites, résultats expérimentaux, etc.) sera consigné dans un cahier de laboratoire. Ce cahier de laboratoire sera à utiliser pour les 4 TP de préparation, ainsi que lors du TP concours.



Les objectifs de ce TP seront de :

- Protéger une plaque d'aluminium par anodisation
- Déterminer le pourcentage de cuivre dans une pièce de laiton par deux techniques différentes :
 - Dosage indirect par iodométrie
 - Dosage par spectrophotométrie (loi de Beer-Lambert)

Consulter la fiche de sécurité, lire les phrases de danger (H) et les conseils de prudence (P) avant de commencer à manipuler.

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire pendant toute la séance. Le port de lentilles de contact est INTERDIT. Le port des gants est laissé à votre appréciation, mais devra être systématiquement justifié.

1. Protection de l'aluminium par anodisation

L'aluminium $\text{Al}_{(s)}$, métal très réducteur, s'oxyde très facilement à l'air : la couche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ainsi formée, d'une épaisseur de quelques nanomètres, protège le métal contre la corrosion. Cependant, cette couche naturelle, vu sa très faible épaisseur, est sujette à détérioration par diverses agressions chimiques ou mécaniques. Afin d'obtenir une couche plus épaisse, plus régulière et éventuellement teintée, on procède à une anodisation électrochimique de l'aluminium. L'aluminium ainsi traité est connu sous le nom d'aluminium anodisé.

Document 1 : Principe de l'électrolyse

Une électrolyse s'effectue dans un électrolyseur comportant deux électrodes au contact d'un électrolyte (solution ionique).

Une électrolyse est une réaction d'oxydoréduction forcée par un générateur de tension continue. Le sens du courant électrique, et donc celui des électrons, est imposé par le générateur.

Lorsque la tension aux bornes de l'électrolyseur est suffisante, il se produit des réactions électrochimiques aux électrodes.

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée **anode** ; elle est reliée à la borne positive du générateur. L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée **cathode** ; elle est reliée à la borne négative du générateur.

Selon la valeur de la tension aux bornes de l'électrolyseur, il est possible d'observer plusieurs réactions électrochimiques aux électrodes.

Document 2 : Charge électrique mise en jeu au cours d'une électrolyse

Au cours d'une électrolyse, lorsque le générateur débite un courant d'intensité constante I (en ampères A) pendant une durée Δt (en secondes s), une charge électrique (ou quantité d'électricité) Q (en coulombs C) traverse l'électrolyseur. Cette charge électrique est donnée par la relation :

$$Q = I \times \Delta t$$

Cette charge électrique Q est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés aux électrodes.

Si, pendant la durée Δt , il est échangé une quantité de matière (en moles) $n(e^-)$ d'électrons, alors :

$$Q = n(e^-) \times N_A \times e = n(e^-) \times F$$

- le nombre d'Avogadro est $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- la charge électrique élémentaire est $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- le Faraday (valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons) est $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 3 : Quantité de matière mise en jeu au cours d'une électrolyse

La quantité de matière mise en jeu au cours d'une électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électrons échangés par les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes.

Document 4 : Coloration de l'alumine

L'alumine formée à l'anode donne, en présence d'eau, des cristaux qui croissent à la surface du métal. Des pigments apportés par une solution colorante viennent combler les interstices du réseau cristallin, puis se forment, en présence d'eau bouillante, des cristaux de böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) qui combler ces interstices.

La masse volumique de l'alumine est $\mu(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Plaques d'aluminium anodisé ci-contre :
(a) sans traitement à gauche
(b) traitée au rouge d'alizarine au milieu
(c) traitée au bleu de méthylène à droite



On souhaite protéger l'aluminium par anodisation. On va donc réaliser une électrolyse dans laquelle la cathode sera une électrode de graphite, l'anode une lame d'aluminium $\text{Al}_{(s)}$ décapée et l'électrolyte une solution d'acide sulfurique ($2 \text{H}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Un générateur de tension continue réglable permet de fixer l'intensité à une valeur voisine de $0,20 \text{ A}$.

Décapage de la plaque d'aluminium

- Décaper une lame d'aluminium en lui faisant subir le traitement suivant : Dégraissage à l'aide d'un chiffon imbibé de propanone (ou acétone CH_3COCH_3). Essuyer avec un chiffon sec. Noter sur le haut de la plaque votre numéro de groupe.
- Premier lavage (une minute environ) par immersion dans une solution concentrée de soude de formule ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) et de concentration $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Premier rinçage à l'eau courante.
- Second lavage (quelques secondes) dans une solution concentrée d'acide nitrique (HNO_3) de concentration $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Second rinçage abondant à l'eau courante.

Cahier de laboratoire	En observant les pictogrammes des réactifs utilisés, rechercher les risques que présente leur utilisation pour le manipulateur et l'environnement. Indiquer les précautions à prendre lors de cette étape de décapage et les observations.
------------------------------	--

Anodisation par électrolyse

Cahier de laboratoire	Faire un schéma annoté du montage pour réaliser l'anodisation de la plaque d'aluminium en précisant les bornes du générateur et le sens du courant dans le circuit.
------------------------------	---

- Réaliser le montage représenté sur le schéma précédent.
- Mettre en route l'électrolyse et la laisser se dérouler pendant une vingtaine de minutes.
- Noter la durée effective de l'électrolyse Δt ainsi que la valeur de l'intensité I du courant maintenue constante.
- Repérer la limite supérieure d'immersion de la lame d'aluminium.
- À la cathode se dégage du dihydrogène. Écrire l'équation électrochimique correspondante. Écrire de même l'équation électrochimique de la réaction ayant lieu à l'anode. En déduire l'équation-bilan globale de la réaction d'électrolyse.
- L'alumine est un isolant électrique. Quelle mesure simple permettrait de vérifier qu'un dépôt d'alumine s'est bel et bien déposé sur la lame d'aluminium au cours de cette électrolyse ?

Cahier de laboratoire	En supposant que le dépôt soit de l'alumine pure, déterminer - par le calcul - son épaisseur maximale sur la partie effectivement immergée.
------------------------------	---

Coloration de l'alumine et colmatage

- Récupérer la lame d'aluminium, la laver à l'eau afin d'enlever les traces d'acide. Noter sa couleur.
- Plonger alors complètement la lame dans une solution de colorant bleu pendant quelques secondes et repérer la partie de la plaque qui a été colorée.
- Terminer la manipulation en plongeant la plaque quelques minutes dans l'eau bouillante. (colmatage).

Cahier de laboratoire	Réaliser un ou plusieurs schémas annotés décrivant le processus de coloration de la couche d'alumine. Comment vérifier l'opération de colmatage ?
------------------------------	--

Conclusion

L'aluminium est protégé contre la corrosion grâce à la formation de son oxyde, l'alumine, de formule brute Al_2O_3 en surface. Tous les métaux possèdent-ils des oxydes? Sont-ils tous protecteurs face à la corrosion ?

2. Dosage du cuivre dans le laiton

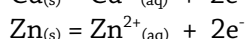
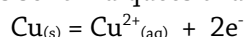
Le laiton, encore appelé « cuivre jaune » est largement utilisé en décoration pour fabriquer des chandeliers, lampes, vases, lustres, tringles et poignées de porte. Il est omniprésent dans la décoration intérieure. C'est un alliage de cuivre (environ 60% en masse) et de zinc (40% en masse).

Il s'agit de réaliser un dosage chimique du cuivre dans la tournure de laiton.

2.1 Minéralisation : préparation de la solution S₀

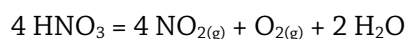
Document 5 : Préparation de l'échantillon : minéralisation

Les dosages en chimie se font sur les solutions, il est donc nécessaire d'attaquer le métal par des espèces oxydantes, en général des acides minéraux, pour obtenir des sels solubles. Les réactions sont des oxydations dont les demi-équations sont indiquées ci-dessous :



Le cuivre est attaqué par un acide oxydant tel que l'acide nitrique HNO₃. Le zinc lui est oxydable par les ions hydronium H₃O⁺_(aq), l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide nitrique (HNO₃) peut le solubiliser. Comme l'ion chlorure Cl⁻ stabilise les formes oxydées en formant des complexes, on utilisera pour l'attaque un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

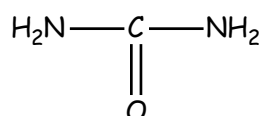
Pour accélérer la réaction, on chauffera le mélange d'acides et le laiton. Une fois que le métal sera complètement dissous, on continuera à chauffer. Ainsi, l'acide nitrique en excès se décompose en vapeur nitreuse :



De même l'acide chlorhydrique se dégage sous forme de gaz HCl_(g).

Les acides mis en excès pour accélérer l'attaque du métal sont aussi en grande partie éliminés.

Les ions nitrite (NO₂⁻) et les ions nitrates (NO₃⁻) seront réduits par l'urée :



On obtient ainsi une solution de cuivre II.

(Réalisé sous la hotte, par l'équipe technique)

- Peser avec précision 0,5 g de laiton environ dans un erlenmeyer de 100 mL.

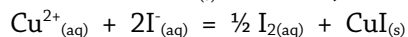
$m_{\text{métal}} =$	$/\text{dans } 100 \text{ mL}$
----------------------	--------------------------------

- Ajouter dans l'ordre suivant : Environ 10 mL d'eau distillée + 10 mL d'acide chlorhydrique concentré HCl + 10 mL d'acide nitrique HNO₃ concentré.
- Sous la hotte, chauffer le mélange sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution complète.
- Porter à ébullition et maintenir le chauffage jusqu'à disparition des vapeurs rousses.
- Ajouter alors 2 g d'urée et maintenir l'ébullition 90 secondes environ. Attention, lors de l'ajout de l'urée.
- Laisser refroidir puis transvaser la solution obtenue dans une fiole de 100 mL. Rincer plusieurs fois l'erlenmeyer à l'eau distillée et transférer dans la fiole. Homogénéiser la fiole.
- Avec précaution, compléter d'eau distillée la fiole jaugée. Homogénéiser. La solution ainsi obtenue est appelée solution S₀. La solution a une couleur bleu-vert.

2.2 Dosage du cuivre par iodométrie

Document 6 : Dosage du cuivre par iodométrie

À la solution de sel cuivrique Cu^{2+} , on ajoute un excès d'iodure de potassium (K^+, I^-). On obtient un ion Cu^+ qui forme avec I^- de l'iodure cuivreux $\text{CuI}_{(s)}$ insoluble, selon l'équation :



Le diiode libéré est alors dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}, 2\text{Na}^+_{(aq)}$).

Les couples intervenant sont $\text{I}_{2(aq)}/\text{I}^-_{(aq)}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$

Le thiodène sert d'indicateur coloré. En présence de diiode, cet indicateur coloré est bleu intense, la décoloration de la solution met en évidence l'absence de diiode.

- Prélever précisément 10 mL de la solution S_0 . Les transférer dans un bécher de 100 mL.
- Placer celui-ci sur un agitateur magnétique et mettre un barreau aimanté à l'intérieur.
- Afin d'obtenir un pH adéquat pour la réaction de dosage, on réalise les opérations suivantes :
- Sous agitation, ajouter goutte à goutte de l'ammoniaque NH_3 concentrée jusqu'à obtenir la couleur bleu outremer du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_{(aq)}$.
- On ajoute alors goutte à goutte de l'acide éthanoïque CH_3COOH jusqu'au retour à la couleur bleu clair. Ajouter deux gouttes d'acide éthanoïque afin d'être en léger excès. La solution est maintenant au bon pH pour réaliser le dosage.
- Ajouter environ 10 mL de solution de KI à $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La couleur brune du diiode apparaît ainsi qu'un précipité de $\text{CuI}_{(s)}$.
- Titrer par une solution de thiosulfate de sodium ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}, 2\text{Na}^+_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et dès que la couleur marron pâlie, ajouter une pointe de spatule de thiodène comme indicateur. La décoloration de la solution permet d'obtenir le point d'équivalence du dosage. On fera deux dosages (un rapide et un précis).

Cahier de laboratoire	Noter les informations fournies concernant la solution S_0 . Noter vos observations tout au long du titrage ainsi que les résultats des 2 dosages. Calculer la concentration en Cu^{2+} dans la solution S_0 , puis en déduire le pourcentage de cuivre dans l'échantillon de laiton.
------------------------------	--

2.3 Dosage du cuivre par spectrophotométrie.

Pour traiter des solutions contenant du cuivre, il faut faire en sorte que la concentration de ces solutions soit de l'ordre de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Il faut utiliser un spectrophotomètre et la méthode de la gamme étalon »

Document 7 : Cuivre et ammoniac

Il faut savoir qu'en présence d'ammoniac, les ions Cu^{2+} forment un complexe très coloré de couleur bleu céleste qui permet de faire un titrage plus précis. Ce complexe a pour formule $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Document 8 : Absorbance et concentration - Méthode de la gamme étalon

Lorsqu'une solution contient une espèce colorée, elle absorbe une partie de la lumière qu'elle reçoit : cette **absorbance** dépend de la **concentration** en espèce colorée et de la **nature** de cette espèce pour une longueur d'onde donnée. On appelle loi de Beer-Lambert l'expression permettant de formaliser ceci :

$$A = \ell \cdot \varepsilon \cdot C$$

- A : absorbance- ℓ : longueur de la cuve

- ε : facteur qui dépend de la nature de l'espèce, de la longueur d'onde et de la température, appelé coefficient d'absorption molaire.

- C : concentration en espèce colorée.

Cette loi n'est valable que pour des concentrations faibles (souvent inférieures à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Pour obtenir des mesures d'absorbances avec un maximum de précision, il est préférable d'utiliser une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption pour la solution étudiée.

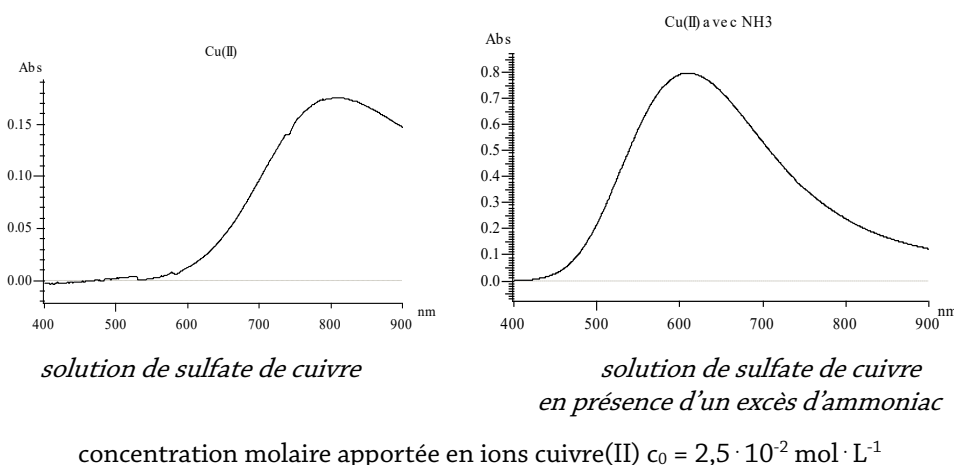
Une absorbance est mesurée avec un spectrophotomètre.

La méthode de la gamme étalon utilise la linéarité de la loi de Beer-Lambert : une droite d'étalonnage est tracée en utilisant des solutions de **concentrations connues** et en mesurant les absorbances correspondantes. La mesure de l'absorbance de la solution inconnue permet, à l'aide de cette droite, de retrouver sa concentration en espèce colorée.

Lors de la fabrication de cette gamme, il faut faire en sorte que les **concentrations de la gamme encadrent la concentration de la solution à doser**.

Pour avoir une précision suffisante, une courbe d'étalonnage doit comporter au moins quatre points distincts de l'origine.

Document 9 : Spectre d'absorption d'une solution de sulfate de cuivre



Document 10 : Précipitation d'hydroxydes

Lors de l'ajout de soude dans des solutions contenant des cations métalliques (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , etc.), ceux-ci réagissent pour former des précipités ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ag}(\text{OH})$, etc.). Pour des solutions de concentration voisine de $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ apparaît dès que $\text{pH} = 5,2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} = 9,5$ et $12,3$ pour $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'objectif est de déterminer la concentration molaire en ions Cu^{2+} de la solution de sulfate de cuivre.

Pour cela, vous disposez :

- de la solution S_0
- d'un spectrophotomètre et de cuves.
- d'une solution étalon de sulfate de cuivre de concentration molaire exacte $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d'une solution d'ammoniaque (NH_3) à 5%.
- 4 fioles jaugées de 100 mL + Pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL, 15 mL et 20 mL.
- de béchers de 50 mL, 150 mL et 250 mL.

Mise en évidence de l'influence de la solution d'ammoniaque

Dans 2 tubes à essais, introduire environ 2 mL de la solution à doser. Ajouter dans l'un des tubes quelques gouttes de la solution d'ammoniaque.

Cahier de laboratoire	Observer et interpréter les tests. À partir de ces tests, en déduire l'intérêt de travailler sur l'absorbance du complexe de cuivre.
------------------------------	---

Préparation de la gamme d'étalonnage

Cahier de laboratoire	Compléter le tableau ci-dessous pour constituer la gamme d'étalonnage à partir de la solution étalon de sulfate de cuivre. Rédiger un protocole de dilution en précisant la verrerie utilisée. Calculer la concentration correspondante des 4 solutions filles préparées.
------------------------------	---

Numéro de la fiole	0	1	2	3	4
Facteur de dilution		F_1	F_2	F_3	F_4
Volume de solution étalon V_E / mL	0	5	10	15	20
Volume de solution d'ammoniaque à 5% / mL	20	20	20	20	20
Eau	q.s.p. 100 mL				
Concentration en ions cuivre II		C_1	C_2	C_3	C_4

- À l'aide du matériel mis à votre disposition, réaliser la gamme d'étalonnage à partir de la solution étalon de sulfate de cuivre.
- Dans chaque fiole de la gamme, on introduira un volume de 20 mL de solution d'ammoniaque à 5%.
- Mettre en œuvre le protocole, une fois validé par le professeur, pour la préparation des solutions.
- En utilisant la notice du spectrophotomètre réaliser la courbe d'étalonnage.

Cahier de laboratoire	Imprimer la courbe d'étalonnage correctement légendée. Déterminer la dilution à réaliser sur la solution S_0 (dosée précédemment) afin que la concentration en sulfate de cuivre soit bien comprise dans la gamme d'étalonnage.
------------------------------	--

- Mesurer par spectrophotométrie la concentration de la solution diluée.

Cahier de laboratoire	Déterminer la concentration de la solution S_0 , puis en déduire le pourcentage de cuivre dans l'échantillon de laiton. Comparer le résultat avec celui obtenu par iodométrie.
------------------------------	---