

CONDUCTIMETRIE

CONDUCTIMETRIE

ETUDE DES ELECTROLYTES

DETERMINATION D'UNE CONSTANTE D'ACIDITE

DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

INTRODUCTION :

Certaines solutions sont conductrices du courant électrique. Pour éviter l'électrolyse, on fait appel au courant alternatif que l'on fait passer par la solution. On peut déterminer la résistance de cette solution comme pour un conducteur métallique.

Nous considérons dans cette manipulation l'étude des solutions aqueuses, bien que d'autres solutions puissent être électrolysables.

DEFINITION :

La résistance R d'une solution peut s'exprimer ainsi ;

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad R \text{ en ohms}$$

ρ est la résistivité relative de la solution ; elle dépend de la composition de cette solution et de la température. Elle s'exprime en ohm \times cm.

l et s sont respectivement la longueur et la section de solution traversée par la solution et s'expriment en cm et cm².

Le rapport l/s, dépendant de la géométrie de la cellule est caractéristique de celle-ci. C'est la constante de cellule.

$$K = l/s \quad \text{en cm}^{-1} \quad \text{donc } R = \rho \cdot K$$

Soit χ la conductivité spécifique, inverse de la résistivité, on a aussi

$$R = K/\chi \quad \chi = K/R$$

La mesure de K peut être faite, pour une cellule, par étalonnage préalable. Il suffit donc de mesurer R pour obtenir χ .

Si on rapporte la conductivité spécifique d'une solution à 1 eq gramme par cm³ on obtient la conductivité équivalente

$$\Lambda = 1000\chi/N \quad N : \text{normalité}$$

donc : N/1000 d'équivalent gr/cm³

Λ : conductivité équivalente

ETUDE DES ELECTROLYTES :

On définit la conductivité équivalente limite Λ_0 d'une solution comme la limite vers laquelle tend la valeur de Λ pour N tendant vers 0 (solution infiniment diluée).

Λ_0 ne dépend plus de la concentration.

Pour les électrolytes forts en solution moyennement concentrée, une relation empirique établit pour

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{N}$$

La conductivité équivalente provient du transport de courant par les ions positifs et négatifs. Elle est la somme de deux contributions :

$$\Lambda = \Lambda^+ + \Lambda^-$$

Pour les électrolytes forts, on peut déterminer Λ_0 en mesurant la résistance de solutions dont on fait varier N . A partir de R on déduit χ , puis Λ , le tracé de la droite $\Lambda = f(\sqrt{N})$ conduit à la détermination de Λ_0 .

Pour les électrolytes faibles, la loi n'est pas vérifiée. On pourra déterminer Λ_0 de l'électrolyte par la somme des Λ_0 de ses ions, les conductivités équivalentes étant additives.

DOSAGES CONDUCTIMETRIQUES :

La conductivité électrique peut être utilisée comme indicateur dans un dosage. Supposons que nous ayons à doser une solution A par une solution B.

Au départ, la solution A présente une conductivité qui lui est propre et qui est la somme des conductivités de ses ions. Dès les premières additions de B, il y aura réaction et variation du nombre et de la nature des ions en solution. Cette variation pourra, en première approximation, être considérée comme linéaire en fonction du volume de B ajouté.

Tant qu'il restera un excès de la solution A, la pente de la droite ne variera pas, mais dès que le point d'équivalence sera dépassé, le produit B deviendra un excès et la droite changera brusquement de pente.

Le point de concours des deux droites donnera le point d'équivalence. On donne les conductivités équivalentes à 25° C des ions suivants

$$\begin{array}{l} \text{H}^+ : 350 \quad \text{Na}^+ : 50 \quad \text{NH}_4^+ : 73 \quad \text{OH}^- : 198 \quad \text{Cl}^- : 76 \\ \text{SO}_4^{2-} : 80 \end{array}$$

APPAREILLAGE :

Le conductimètre est constitué d'un pont de Wheastone alimenté en courant alternatif, la résistance inconnue de la solution étant mesurée en l'introduisant dans une branche du pont et en équilibrant celui-ci en résistance et en capacité, selon un principe bien connu (réglage à courant nul dans la branche centrale).

Cf notice de l'appareil.

MANIPULATION :

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE LA CELLULE

On a $R = K\rho$

La relation précédente permet de déterminer K en mesurant la valeur de R pour une solution donnée dont on connaît ρ (par exemple pour le KCl N/50).

Il suffit de repérer la température à laquelle on mesure R et de se reporter au tableau suivant pour la valeur de ρ correspondante (pour le KCl N/50).

T °C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\rho_{\text{ohm.cm}}$	446	436	426	417	408	400	392	384	376	369	362

ETUDE DES ELECTROLYTES :

Conductivité d'un électrolyte fort.

Effectuer les mesures de résistance sur des solutions de chlorure sodium N/10 ; N/25 ; N/50 ; N/100 ; N/250.

Préparer 100 cm³ de ces solutions par dilution d'une solution mère de NaCl N/10.

Conductivité d'un électrolyte faible.

A partir d'une solution d'acide acétique N/10, préparer par dilution, comme précédemment, des solutions N/25 ; N/50 ; N/100 ; N/250 ; N/500. Effectuer des mesures de résistance sur chacune de ces solutions.

DOSAGES CONDUCTIMÉTRIQUES :

Nous étudierons successivement le titrage d'une solution inconnue de H_2SO_4 par $NaOH$ 0, 1N, puis, celui d'une solution de HCl par NH_3 , H_2O 0,1 N. Introduire dans un bécher le volume d'acide nécessaire pour que l'électrode trempe (50 cc). Ce volume sera mesuré avec précision à la pipette.

Immerger la cellule et mesurer la résistance après addition de solution titrée. Bien agiter la solution du bécher avant chaque mesure.

COMPTE RENDU :1) Constante de la cellule

Donner la valeur de K à la température de l'expérience. $T \rightarrow P$ on mesure $R \rightarrow K$

2) Conductivité de $NaCl$

Construire la courbe $\Lambda = f(\sqrt{N})$ et déterminer $\Lambda_0(NaCl)$

3) Conductivité de CH_3CO_2H

Connaissant à $25^\circ C$ $\Lambda_0(H^+) = 350$ $\Lambda_0(CH_3CO_2^-) = 41$, construire la courbe $\Lambda = f(\sqrt{\alpha N})$ et la comparer avec la précédente.

α : degré d'ionisation.

On démontre que $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$

4) Déterminer la constante d'acidité K_a de l'acide acétique en utilisant la loi de dilution d'OSWALD. $K_a \approx c\alpha^2$ $\alpha \ll 1$

5) Dosages conductimétriques :

En traçant les courbes $\chi = f(v)$, donner les normalités de H_2SO_4 et de HCl , et les molarités. Comparer et discuter les 2 types de dosages.

NB : La cellule de mesure devra être rincée et essuyée délicatement avec du papier filtre entre 2 mesures. La plonger dans l'eau distillée à la fin de la manipulation.

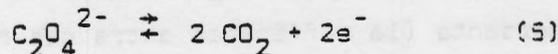
MANGANIMETRIE B

Dosage d'une solution de permanganate de potassium

Dosage d'une solution de Fer (II) et de l'eau oxygénée

I - DETERMINATION DU TITRE D'UNE SOLUTION ETALON DE KMnO_4

Le composé qui convient le mieux pour cette détermination est l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (sel de sodium de l'acide oxalique HOOC-COOH). L'oxydation de l'ion oxalate a lieu selon l'équation :



Par conséquent, l'équivalent-gramme de réduction de l'oxalate de sodium sera :

$$\frac{134,00}{2} = 67 \text{ g}$$

1) Préparation d'une solution d'oxalate

L'oxalate de sodium utilisé est très pur (la purification est aisée par recristallisation de ce sel dans l'eau, et séchage vers 250°). Il n'est pas hygroscopique, ne contient pas d'eau de cristallisation et ne se modifie pas au cours de sa conservation.

Prélever en utilisant la balance SARTORIUS une prise d'essai précise d'environ $67 \times 0,02 \times 0,2 \approx 0,27 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, et la transférer, sans en perdre (peser dans un verre de montre propre et sec), dans un matras jaugé de 200 cm^3 de capacité, la dissoudre dans de l'eau distillée, mélanger soigneusement et diluer cette solution jusqu'à ce que le contenu atteigne le repère.

Calculer la normalité de la solution d'oxalate. Donner l'incertitude sur cette valeur.

$$n = CV = \frac{m}{M} \quad C = \frac{m}{M \cdot V} \quad T = C \cdot n$$

$$134 \text{ g mol}^{-1} \quad T = 2c$$

$$T \approx 0,02 \text{ N}$$

2) Titrage de la solution de permanganate

Prélever à l'aide d'une pipette 10 cm^3 de la solution d'oxalate que l'on placera dans un erlenmeyer. Ajouter 2 à 10 cm^3 de solution 2N d'acide sulfurique. Chauffer

le liquide jusqu'à 75° (ne pas faire bouillir étant donné que l'acide oxalique se décompose dans l'eau en ébullition).

Pendant ce temps, placer la solution de permanganate de potassium dans une burette (voir Page 20 "Technique d'un dosage volumétrique").

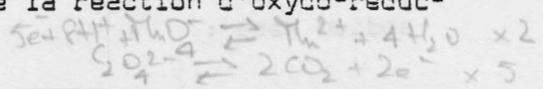
Procéder au dosage de la manière suivante.

Ajouter la solution de $KMnO_4$ goutte à goutte à la solution chaude d'oxalate en milieu sulfurique. Les premières gouttes de $KMnO_4$ sont assez lentement décolorées, mais dès qu'il se forme quelques ions Mn^{2+} , qui catalysent la réaction d'oxydo-réduction (1), la décoloration devient instantanée.

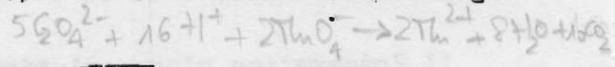
Il faut déceler l'instant où une goutte de $KMnO_4$ colore toute la solution contenue dans l'erlenmeyer en rose pâle qui ne disparaît pas pendant 1 à 2 minutes (2).

- Procéder à trois dosages précis et prendre la moyenne des résultats concordants (la différence entre ces résultats ne peut être supérieure à 0,1 cm3).

- Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu au cours de ce titrage.



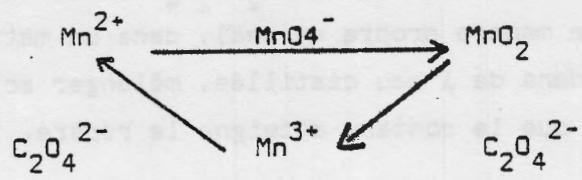
- D'après les volumes des solutions ayant réagi et la normalité de la solution d'oxalate, trouver la normalité de la solution de permanganate de potassium.



Déterminer l'incertitude sur cette normalité.

Cette solution de permanganate de potassium servira à faire les dosages suivants : dosage du Fer (II) et de l'eau oxygénée.

(1) Il s'agit d'une autocatalyse de la réaction par les ions Mn^{2+} selon le schéma :

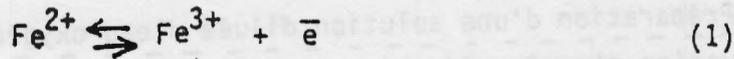


(2) La coloration diminue progressivement car $KMnO_4$ en excès réagit avec le sulfate de manganèse - (II) qui s'est formé :



II. DOSAGE DU FER II

L'un des dosages les plus importants en manganimétrie est le dosage volumétrique du fer II par KMnO_4 . Il est oxydé en fer III d'après l'équation :



But : Vous allez doser une solution de fer ferreux, préparée à partir d'un sulfate double de formule suivante : $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Vous déterminerez le nombre de molécules d'eau cristallisées avec ce sel.

Manipulation

- Peser précisément 2 g environ de sel. Verser la prise d'essai dans une fiole jaugée de 200 ml. Ajouter à l'aide d'une éprouvette 100 ml d'acide sulfurique 2N. Compléter à 200 ml avec de l'eau distillée ou déminéralisée.
- Passer ensuite au titrage qui, contrairement à ce qui se passe avec l'acide oxalique, doit être exécuté à froid étant donné qu'à chaud les sels ferreux sont oxydés par l'oxygène de l'air.
- Placer KMnO_4 précédemment titré par l'oxalate dans la burette.
- Verser dans l'erlenmeyer 10 ml de solution de fer ferreux
- Titrer jusqu'à ce qu'apparaisse une coloration rose persistante traduisant un léger excès de moins d'une goutte de KMnO_4 .

Résultats

- 1) Calculer le titre de la solution de fer ferreux. Ecrire et équilibrer l'équation d'oxydo-réduction mise en jeu au cours de ce dosage.
- 2) Donner la masse molaire du sel utilisé et le nombre de moles d'eau n cristallisées par mole de ce sel.

$$m = CV = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{CV}$$

III - Dosage de l'eau oxygénée

1°) Solution commerciale

On se propose de doser une solution commerciale de H_2O_2 à environ "10 volumes"

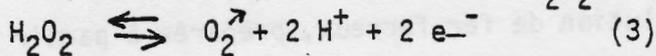
Définition : Une solution d'eau oxygénée est à "x volume" lorsque 1 l de cette solution peut libérer x litres d'oxygène gazeux (x étant mesuré à pression et température normales) selon la réaction $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2 \uparrow$ (2)

Quel volume (en litre) d'oxygène gazeux, une mole d'eau oxygénée peut-elle libérer ?

D'après l'équation 2 déterminer le nombre de moles de H_2O_2 présentes dans 1 l de solution commerciale supposée à "10 volumes".

2°) Préparation d'une solution diluée d'eau oxygénée 0,02 N

L'équation d'oxydo-réduction de H_2O_2 s'écrit



Déterminer la normalité de la solution commerciale. Quel volume de solution commerciale doit-on prélever pour obtenir 200 cm³ d'une solution 0,02 N ?

Réaliser cette opération de dilution.

3°) Dosage de la solution diluée d'eau oxygénée

Prélever 10 cm³ de la solution diluée préparée ; l'aciduler par 5 cm³ environ d'acide sulfurique et la titrer par la solution étalon de $KMnO_4$.

Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu au cours du dosage.

Déterminer la normalité exacte de cette solution diluée. Incertitude.

4°) Retour à la solution commerciale

A partir du titre de la solution diluée, et compte-tenu de la dilution effectuée en 2° déterminer le titre de la solution commerciale. Incertitude.

Quel volume d'oxygène gazeux peut libérer un litre de cette solution ?

Calculer le pourcentage massique en H_2O_2 de la solution commerciale.

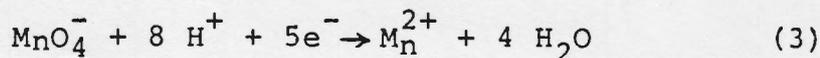
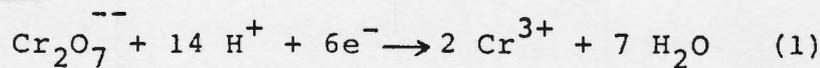
$T = c \cdot v = 2c$
 $n = 0,2 \times 0,01 = 2 \cdot 10^{-3}$ moles
 $n = \frac{c}{v} \Rightarrow v = \frac{c}{n} = \frac{c}{2 \cdot 10^{-3}}$ moles

DOSAGE EN RETOUR DU DICHROMATE DE POTASSIUM

PRINCIPE :

Le dosage direct du dichromate de K par un réducteur n'étant pas très net, on va faire agir en excès une solution de FeSO_4 , de titre connu, sur une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à doser. Cet excès de FeSO_4 sera dosé par une solution de KMnO_4 de titre connu.

REACTIONS :



MODE OPERATOIRE :

Verser 20 cm^3 de la solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans un bécher de 150 cm^3 . Puis, 30 cm^3 de FeSO_4 $0,1 \text{ N}$ + $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 2N , une coloration verte de sel de chrome (III) remplace la couleur jaune du dichromate. Il y a eu réduction par le sel ferreux.

Verser peu à peu à la burette la solution de KMnO_4 $0,1 \text{ N}$ jusqu'à l'apparition d'une couleur "oeillet" (violet du KMnO_4 + vert du sel de Cr^{3+}).

CALCULS :

Les équivalents gramme de réducteur (FeSO_4) qui n'ont pas réagi sur la solution de dichromate, ont réagi ensuite sur la deuxième solution oxydante (le permanganate) jusqu'à l'équivalence.

Donner le titre en normalités du dichromate de K.

Sur le vu de la réaction (1), en déduire la concentration de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en moles/litre, puis en grammes/litre.

IODOMETRIE A :

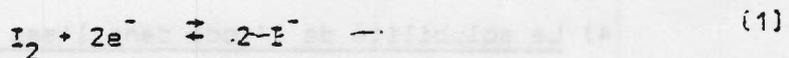
préparation d'une solution d'iode et dosage d'une solution
de thiosulfate de sodium

IODOMETRIE .A. PREPARATION D'UNE SOLUTION ETALON D'IODE ET DOSAGE D'UNE SOLUTION
DE THIOSULFATE DE SODIUM

I - PRINCIPE

L'iode libre, comme les autres halogènes, est capable d'enlever des électrons aux corps qui les cèdent facilement (réducteurs) et, pour cette raison, est un oxydant. Les ions I^- cèdent des électrons sous l'influence de substances susceptibles de les gagner (oxydants), et sont des réducteurs.

La méthode iodométrique est basée sur des phénomènes d'oxydo-réduction liés à l'équilibre :



Le potentiel normal d'oxydation de ce couple est relativement faible (+0,54 V), et sa position dans le tableau des potentiels d'oxydation (voir le cours) montre qu'il existe :

- une série de réducteurs susceptibles d'être oxydés par l'iode libre ($E_0 < + 0,54 \text{ V}$) ;
- une série d'oxydants susceptibles d'être réduits par les ions I^- ($E_0 > + 0,54 \text{ V}$).

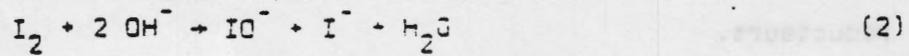
Cela crée la possibilité d'une double utilisation des propriétés du couple $I_2/2I^-$ au cours de l'analyse volumétrique.

II - CONDITIONS DE REALISATION DES DOSAGES IODOMETRIQUES

1) Il est indispensable de rappeler que le potentiel du couple $I_2/2I^-$ n'est pas élevé ; pour cette raison, beaucoup de réactions iodométriques sont réversibles et incomplètes. C'est seulement au cas où l'on crée des conditions convenables que ces réactions se poursuivent pratiquement jusqu'à la fin, et peuvent être utilisées pour une analyse quantitative.

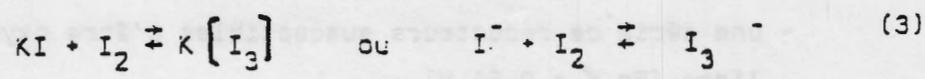
2) Etant donné que l'iode est un corps volatil, on procède au titrage à froid. Cela est également indispensable à cause de la diminution de la sensibilité de l'indicateur de ces réactions (amidon) à chaud.

3) Il est impossible de procéder au titrage iodométrique en milieu fortement alcalin vu que l'iode réagit sur les alcalis :



La présence d'hypocloure (IO^-) ne peut être tolérée, ce corps étant un oxydant plus fort que I_2 .

4) La solubilité de l'iode dans l'eau est faible. Il est indispensable d'utiliser un excédent notable de KI lors des dosages iodométriques des oxydants, pour favoriser la dissolution de l'iode qui se forme lors de la réaction, donnant avec KI un sel complexe $K [I_3]$ instable :



La formation de ce composé ne gêne pas le titrage car au fur et à mesure de la réaction de l'iode, l'équilibre (3) est déplacé vers la gauche.

III - PREPARATION D'UNE SOLUTION ETALON D'IODE

L'iode est volatil et ses vapeurs provoquent la corrosion des parties métalliques des appareils. Par conséquent, il est interdit de peser l'iode à la balance SARTORIUS.

On réalisera donc la pesée approximative (+ 1 cg) à la balance à plateau extérieur dans un verre de montre, d'une prise d'essai d'iode pur (bisubliné) nécessaire à l'obtention de 200 cm³ d'une solution 0,02N. D'après l'équation (1), l'équivalent-gramme d'oxydation de l'iode a pour valeur :

$$\frac{126,9 \times 2}{2} = 126,9 \text{ g}$$

Peser sur la balance METTLER environ 3 g d'iodure de potassium cristallisé dans un vase à tarer et les dissoudre dans la quantité d'eau la plus faible possible. Dès que la solution a pris la température ambiante (la dissolution de KI est endothermique), fermer le vase à tarer par son couvercle et peser le tout avec précision à la balance SARTORIUS.

Verser ensuite dans ce vase contenant la solution de KI, la quantité d'iode contenue dans le verre de montre et, après avoir immédiatement refermé le couvercle, peser à nouveau exactement le vase à tarer. En déduire le poids précis de l'iode en solution.

Obtenir une dissolution complète des cristaux d'iode en mélangeant avec précaution (sans projections sur le couvercle ou le rodage) la solution dans le vase à tarer fermé. S'il ne se produit pas une dissolution complète ajouter encore un peu de KI.

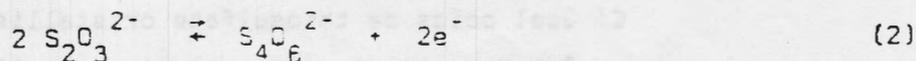
Verser cette solution par un entonnoir dans une fiole jaugée de 200 cm³. Rincer le vase à tarer et l'entonnoir à l'eau distillée et diluer la solution jusqu'au repère. Boucher le matras avec un bouchon de verre et mélanger soigneusement.

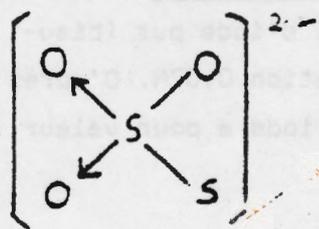
Calculer le titre de la solution d'iode ainsi préparée.

IV - TITRAGE D'UNE SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM

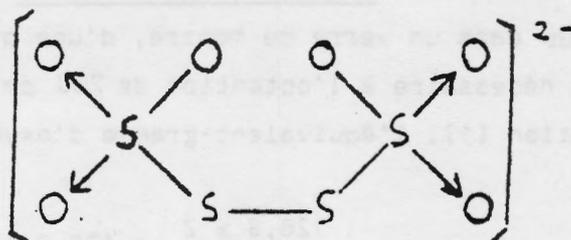
1) Principe

Parmi les réducteurs, l'ion thiosulfate agit sur l'iode libre pour donner l'ion tétrathionate :





ion thiosulfate



ion tétrathionate

L'équivalent-gramme de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est égal à :

$$\frac{248,2 \times 2}{2} = 248,2 \text{ g}$$

Connaissant la normalité de la solution d'iode utilisée pour le titrage, on peut trouver la normalité du thiosulfate, ou inversement.

On détermine de manière analogue une série d'autres réducteurs capables de réduire I_2 en ions I^- . Tels sont les sels de H_2SO_3 , H_3AsO_3 et HSbO_3 , H_2S , libre, SnCl_2 et d'autres corps.

2) Technique

Lors du titrage d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ par une solution d'iode, il convient de placer le thiosulfate dans la burette, et 10 cm^3 de solution d'iode étalon dans l'erlenmeyer.

Il est commode d'utiliser en indicateur, l'amidon, car la décoloration de l'iode à la fin du dosage n'est pas très nettement observée. Verser quelques gouttes d'empois d'amidon dans la solution d'iode qui vire au bleu. La décoloration complète par le thiosulfate marque la fin du dosage.

3) Calculs

a) Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu au cours de ce dosage.

b) Calculer le titre de la solution de thiosulfate.
Quelle est l'incertitude sur ce titre ?

c) Quel poids de thiosulfate cristallisé $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ contient cette solution par litre ?

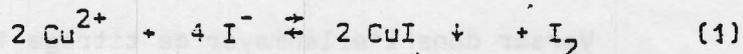
IODOMETRIE B : DOSAGE DU CUIVRE

ET DE L'ACIDE ASCORBIQUE

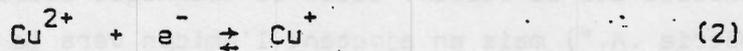
I O D O M E T R I E - 8I - DOSAGE DU CUIVRE DANS LE SULFATE DE CUIVRE1) Principe

L'un des domaines importants de l'application de l'iodométrie est le dosage volumétrique du cuivre, couramment employé lors de l'analyse des alliages, des minerais, etc.

Ce dosage est basé sur la réaction :



D'après cette équation on voit que les ions cuivriques Cu^{2+} recevant un électron des ions I^{-} sont réduits en ions cuivreux Cu^{+} (qui passent dans le précipité sous forme d'iodure cuivreux CuI peu soluble, $K_s = 10^{-12}$) :



Par conséquent, l'équivalent-gramme d'oxydation du sulfate de cuivre $\text{Cu SO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ est égal à 1 mole, soit 249,7 g.

QUESTION

Le sens d'évolution, vers la droite, de la réaction (1) est-il en accord avec la valeur des potentiels normaux d'oxydation des couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ ($E_0 = + 0,17 \text{ V}$) et $\text{I}_2/2\text{I}^{-}$ ($E_0 = + 0,54 \text{ V}$) ?

Expliquer le phénomène observé.

10
2

Pour que la réaction (1) réversible se produise d'une manière suffisamment complète dans le sens voulu, il est indispensable qu'il existe un grand excès d'ions iodures dans la solution (excès de KI). Plus cet excès sera important, plus faible sera la concentration des ions Cu^{2+} , et plus élevé le potentiel d'oxydation du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$.

Bien que les ions H^{+} ne participent pas à cette réaction, il est utile de créer un milieu faiblement acide pour contre carter l'hydrolyse des sels cuivriques, qui diminue le potentiel d'oxydation du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ et ralentit la réaction.

2) Technique

Prélever 10 cm^3 de la solution de sulfate de cuivre à doser, la placer dans un erlenmeyer et y ajouter 5 cm^3 environ d'une solution d'acide acétique 2N.

Verser dans l'erlenmeyer de titrege 15 cm^3 de solution de KI à 25 g/l

Laisser reposer le mélange dans un endroit sombre pendant 5 à 10 mn, afin que la réaction puisse se terminer.

Titrer ensuite l'iode libéré par la solution étalon de thiosulfate de sodium, selon la technique décrite précédemment ("Iodométrie .A.") mais en ajoutant l'amidon vers la fin du dosage, lorsque la solution contenant en suspension le précipité aura une coloration jaune paille.

S'efforcer d'obtenir que la coloration bleue de la solution amidonnée disparaisse par suite de l'addition d'une seule goutte de thiosulfate, et ne réapparaisse pas avant plusieurs minutes.

Répérer 2 à 3 fois ce titrage et prendre la moyenne des résultats concordants.

3) Calculs

a) Etablir l'équation du dosage de l'iode par le thiosulfate

de sodium (voir "Iodométrie .A.").

b) A l'aide des équations générales de l'iodométrie (voir "Iodométrie A' des équations (1) et (2) ci-dessus et des résultats volumétriques précédents, calculer la normalité de la solution de sulfate de cuivre. Quelle incertitude a-t-on sur cette normalité ?

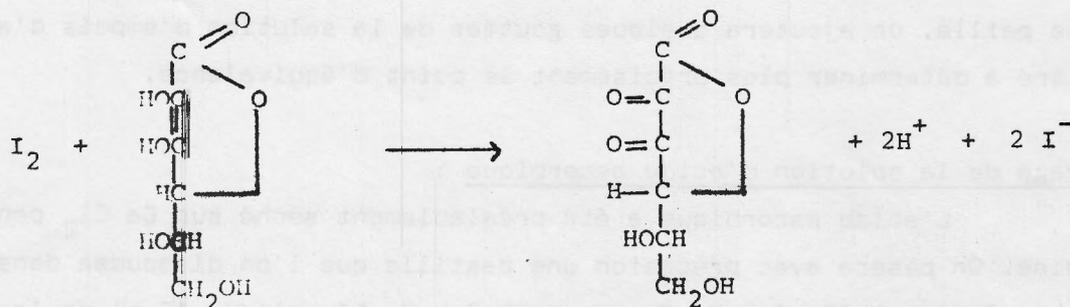
c) Quelle masse de sulfate de cuivre hydraté $Cu SO_4 \cdot 5H_2O$ a-t-on introduit par litre de solution d'analyse ? Donner l'incertitude sur cette masse.

d) Vérifier que KI était bien en excès au départ du dosage. (la densité de la solution est indiquée sur l'étiquette du flacon).

II - DOSAGE DE L'ACIDE ASCORBIQUE

1) Principe :

L'acide ascorbique est oxydé rapidement et quantitativement par l'iode en milieu acide. L'équation de la réaction s'écrit :



La méthode standard de dosage de l'acide ascorbique met en jeu le titrage direct par une solution standard d'iode en milieu acide. Les solutions standard d'iode sont peu stables ; on préférera former "in situ" une quantité connue d'iode en excès et réaliser le titrage de l'iode en excès par une solution de thiosulfate de normalité connue.

Au cours de la première opération, la réduction de KIO_3 libère une certaine quantité d'iode I_2 qui est réduite en I^- par un volume V_1 de $Na_2S_2O_3$

Au cours de la deuxième opération, la réduction de KIO_3 libère la même quantité d'iode dont une partie sert à oxyder l'acide ascorbique et l'autre nécessite pour sa disparition d'un volume V_2 de thiosulfate.

1ère opération $\xrightarrow{V_1}$ 10 ml de KIO_3 + 2g de KI dosés par le thiosulfate.

2ème opération $\xrightarrow{V_2}$ 10 ml de KIO_3 + 2g de KI + acide ascorbique dosés par le thiosulfate.

2) Mode opératoire :

Préparer 100 ml de solution 0,004M de KIO_3

Le titre de la solution de KIO_3 doit être connu avec une précision d'au moins $2 \cdot 10^{-3}$.

Dans un erlenmeyer placer 10 ml de la solution de KIO_3 ; ajouter 2 g de KI solide et 5 cm³ de la solution H_2SO_4 0,5 M. A l'aide de la burette, verser la solution de thiosulfate dans l'erlenmeyer. Lorsque la solution devient jaune paille, on ajoutera quelques gouttes de la solution d'empois d'amidon de manière à déterminer plus précisément le point d'équivalence.

Titration de la solution d'acide ascorbique :

L'acide ascorbique a été préalablement séché sur CaCl_2 pendant une semaine. On pèsera avec précision une pastille que l'on dissoudra dans 60 ml d'une solution H_2SO_4 0,5 M. On ajoutera 2 g de KI solide, 10 ml de la solution de KIO_3 , à 5 cm³ du mélange H_2SO_4 + acide ascorbique. L'excès d'iode qui apparaît est immédiatement titré par un volume V_2 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Questions :

1) Indiquer comment vous avez préparé les solutions demandées, écrire l'équation d'oxydo-réduction entre les couples IO_3^-/I_2 et $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

2) Quel est le nombre d'équivalent d'iode qui a été réduit au cours de la deuxième opération par l'acide ascorbique ?

Quel est le nombre d'équivalent d'acide ascorbique mis en jeu ?

Quel est le nombre de moles d'acide ascorbique contenues dans la pastille ?

3) Quel est le pourcentage d'acide ascorbique dans l'échantillon ?

123

OXYDO-REDUCTION

Vérification de la formule de Nernst

OXYDO-REDUCTIONVERIFICATION DE L'EQUATION DE NERNSTI - BUT DE LA MANIPULATION

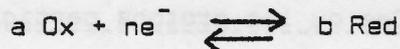
On se propose de réaliser le titrage potentiométrique d'une solution de sulfate ferreux par le bichromate de potassium.

En comparant les forces électromotrices mesurées à celles déterminées par le calcul, à partir de l'équation de Nernst, on pourra juger de la validité de cette équation.

II - RAPPELS THEORIQUES1) Potentiels d'électrodes

Une électrode de platine plongeant dans un système oxydo-réducteur en solution est le siège d'une réaction électrochimique. Considérons deux cas selon que les protons interviennent ou non dans l'équilibre électrochimique.

a) Cas où les protons n'interviennent pas : pour le couple redox Ox/Red nous aurons :



Ox forme oxydée du couple.

Red forme réduite du couple.

a, b, n coefficients de l'équation.

L'électrode plongeant dans une telle solution, par suite d'un échange incessant d'électrons avec les corps dissous, prend un potentiel

qui est en fonction du caractère oxydo-réducteur de la solution ;
ce potentiel est donné par la formule de Nerrst.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

E° : potentiel standard du système oxydo-réducteur considéré

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : le Faraday (96 500 coulombs)

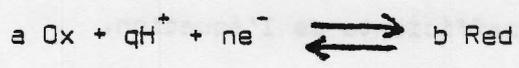
$[\text{Ox}]$ et $[\text{Red}]$ représentent l'activité de la solution en oxydant et en réducteur. En solution diluée, on confond l'activité et la concentration : c'est ce que nous ferons tout au long de cette manipulation.

A 20°C en transformant le logarithme népérien en logarithme décimal on obtient :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \text{log} \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

b) Cas ou les protons participent à l'équilibre électrochimique

La réaction peut être symbolisée par l'équation suivante



Le potentiel d'électrode devient alors égal à

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{[\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^q}{[\text{Red}]^b}$$

Soit en utilisant les logarithmes décimaux, à 20°C

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[Ox]^a [H^+]^q}{[Red]^b}$$

$$\text{ou encore } E = E^{\circ} - 0,058 \frac{q}{n} \text{ pH} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

2) Piles à oxydo-réduction

D'une manière générale, une pile consiste en 2 compartiments (appelés également demi-piles, cellules, éléments...) tels que si on les relie par un conducteur extérieur, ce dernier est parcouru par un courant.

Chaque compartiment est constitué par un conducteur métallique, l'électrode, en contact avec la solution d'électrolyte. On ferme le circuit par un pont liquide de jonction, conducteur du courant, qui réunit les deux compartiments (figure 1). Pour réaliser ce pont liquide on utilise souvent une solution saturée de KCl qui n'introduit pas de d.d.p. de jonction.

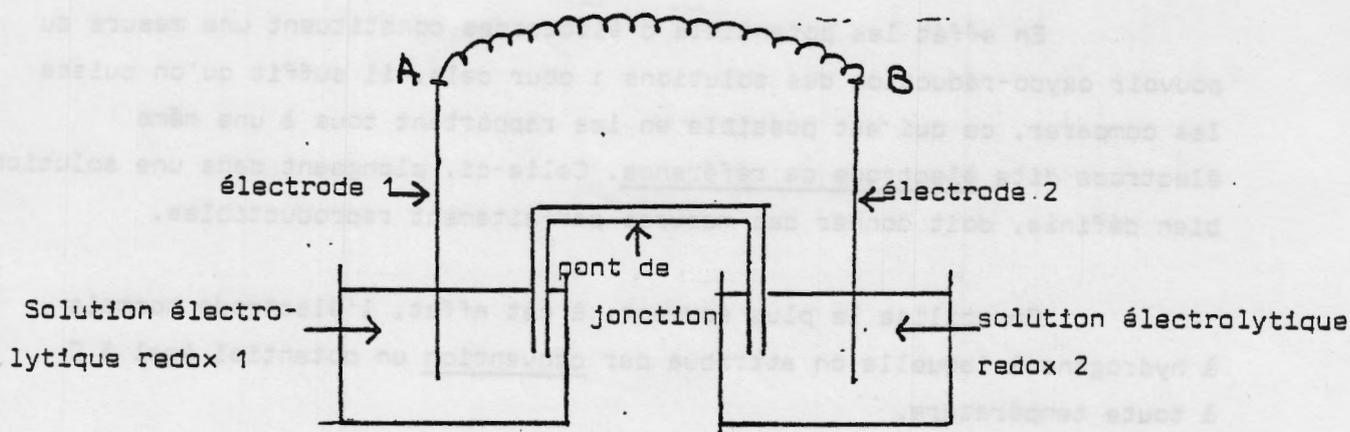


Figure 1

L'électrode 1 au contact de la solution 1 prend un potentiel E_1 . Il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel E_1 ; il en est de même pour E_2 (potentiel de l'électrode 2 plongeant dans la solution 2).

Par contre on peut connaître la f.e.m de la pile qui débite dans le conducteur AB (on détermine la différence de potentiel V aux bornes de cette résistance)

$$V = E_1 - E_2$$

De sorte que $E_1 = V + E_2$

E_1 ne pourrait être connu que dans la mesure où la valeur de E_2 serait déterminée ce qui n'est pas le cas, en général, pour une électrode 2 quelconque.

La détermination absolue d'un potentiel tel que E_1 n'est pas accessible mais cela importe peu.

En effet les potentiels d'électrodes constituent une mesure du pouvoir oxydo-réduction des solutions : pour cela, il suffit qu'on puisse les comparer, ce qui est possible en les rapportant tous à une même électrode dite électrode de référence. Celle-ci, plongeant dans une solution bien définie, doit donner des mesures parfaitement reproductibles.

On utilise le plus souvent, à cet effet, l'électrode normale à hydrogène à laquelle on attribue par convention un potentiel égal à 0 à toute température.

Si on réalise la pile représentée sur la figure 2 on peut mesurer la f.e.m. $V' = E_1 - E_R$, E_R étant le potentiel de l'électrode de référence.

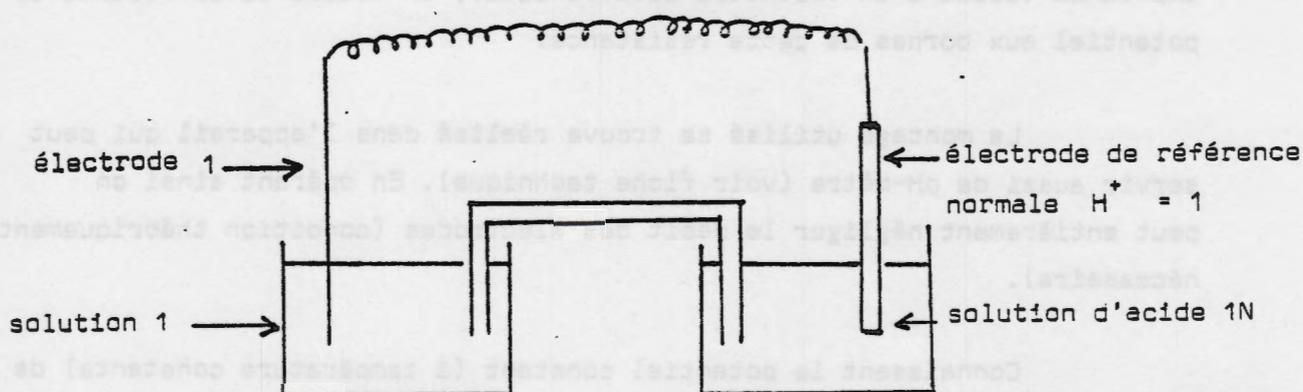


Figure 2

Nous aurons par convention $E_R = 0$ dans ce cas
donc $V' = E_1$

La force électromotrice mesurée dans ces conditions représente la valeur du potentiel par rapport à l'électrode de référence. Elle

est égale à

$$E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[ox]^a}{[Red]^b}$$
 (dans le cas où les protons n'interviennent pas) E°_1 s'appelle : potentiel standard du couple oxydo-réducteur par rapport à l'électrode de référence.

Remarque : Dans les montages pratiques, l'électrode à hydrogène est peu commode, en raison des difficultés de montage et des potentiels de jonctions élevés, aussi lui préfère-t-on une électrode de type calomel dont le potentiel, si elle est saturée en KCl, vaut 0,250 V par rapport à l'électrode à H_2 . De sorte que si une électrode présente un potentiel E_x par rapport à une électrode au calomel, comparée à une électrode à hydrogène ce potentiel vaudra $(E_x + 0,250)$ V.

III - PRINCIPE DE LA MANIPULATION

1) Mesures

On utilise une pile composée d'une électrode au calomel et d'une électrode de platine plongeant dans une solution de sulfate ferreux. On mesure la force électromotrice de cette pile par la méthode potentiométrique : la pile à étudier débite un très faible courant dans une forte

impédance (celle d'un voltmètre électronique); on mesure la différence de potentiel aux bornes de cette résistance.

Le montage utilisé se trouve réalisé dans l'appareil qui peut servir aussi de pH-mètre (voir fiche technique). En opérant ainsi on peut entièrement négliger le débit des électrodes (condition théoriquement nécessaire).

Connaissant le potentiel constant (à température constante) de l'électrode au calomel, on peut en déduire le potentiel de l'électrode indicatrice (électrode de Pt) sur laquelle se font les réactions électrochimiques, par rapport à l'électrode à H_2 .

2) Le dosage d'oxydo-réduction

Pour doser la solution de sulfate ferreux on va ajouter à l'aide d'une burette les ions oxydants $Cr_2O_7^{2-}$ qui vont oxyder le fer ferreux en fer ferrique, faisant ainsi varier les concentrations respectives de Fe^{2+} et Fe^{3+} .

On suivra les variations de potentiels de l'électrode de Pt au cours de ces transformations.

La réaction électrochimique qui permet de suivre le dosage est représentée par l'équation (1)



Le tableau suivant résume les diverses molarités des ions de cet équilibre à divers instants du dosage. x représente la fraction de fer ferreux qui a subi l'oxydation.

	Fe^{2+}	Fe^{3+}
molarité avant le début du dosage $t = 0$	C	$= 0$ ()
molarité à l'instant t du dosage	$C(1-x)$	Cx

IV - APPAREILLAGE UTILISE

1) Le millivoltmètre

Il s'agit du pH mètre électronique. Lire attentivement la notice d'utilisation.

Ne pas oublier une fois la mesure terminée de ramener le commutateur de fonction (S2) sur la position ZERO avant de retirer les électrodes.

2) Les électrodes

L'électrode de platine doit être très propre.

S'assurer que le pont de l'électrode au calomel (figure 3) est suffisamment rempli de solution KCl.

Après les mesures, laisser l'électrode de platine immergée dans de l'eau distillée, l'électrode au calomel plongeant dans un tube contenant une solution saturée de KCl.

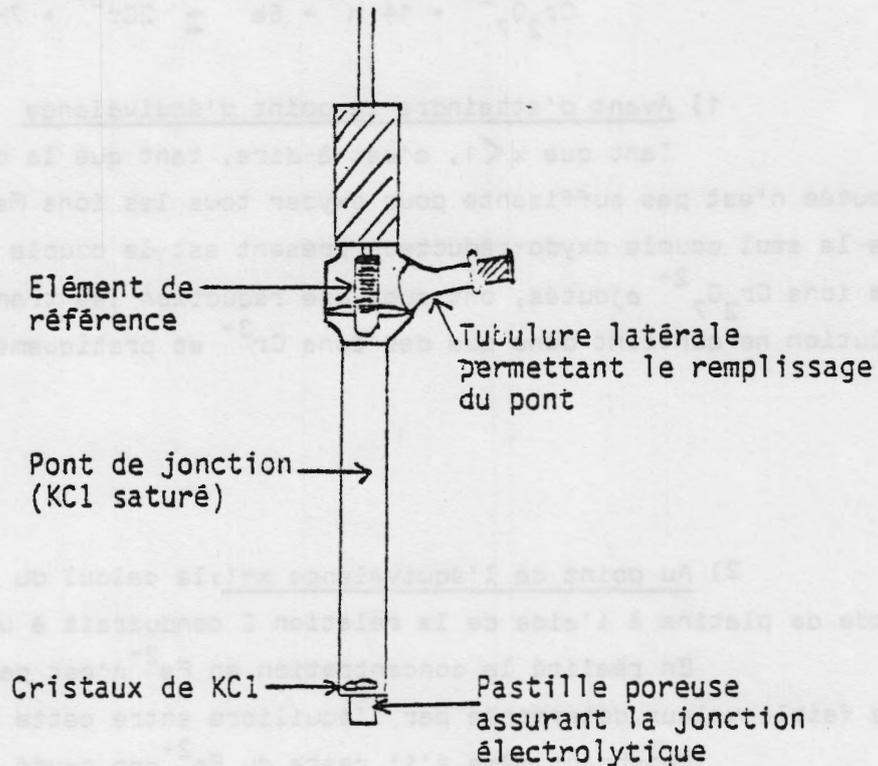


Figure 3 - Electrode au calomel

A l'instant t, le potentiel de l'électrode de platine plongeant dans la solution doit être donné par :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0,058 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ étant le potentiel standard du système Fe^{2+}/Fe^{3+} .

Par rapport à l'électrode à hydrogène $E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0,75$ V.

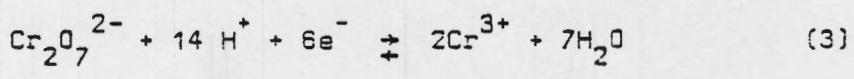
Compte tenu des notations proposées, on obtient :

$$E = 0,75 + 0,058 \log \frac{Cx}{C(1-x)}$$

Soit :

$$E = 0,75 + 0,058 \log \frac{x}{1-x} \tag{2}$$

Parallèlement, l'ion bichromate est réduit selon l'équation :



1) Avant d'atteindre le point d'équivalence

Tant que $x < 1$, c'est-à-dire, tant que la quantité de bichromate ajoutée n'est pas suffisante pour oxyder tous les ions Fe^{2+} , on peut considérer que le seul couple oxydo-réducteur présent est le couple Fe^{2+}/Fe^{3+} (en effet, les ions $Cr_2O_7^{2-}$ ajoutés, ont subi une réduction les transformant en Cr^{3+} . La solution ne contient donc que des ions Cr^{3+} et pratiquement pas d'ions $Cr_2O_7^{2-}$).

2) Au point de l'équivalence $x=1$; le calcul du potentiel de l'électrode de platine à l'aide de la relation 2 conduirait à un potentiel infini.

En réalité la concentration en Fe^{2+} n'est pas nulle; elle possède une faible valeur, déterminée par l'équilibre entre cette substance et les autres.

Cependant, même s'il reste du Fe^{2+} non oxydé au point d'équivalence, il doit y avoir dans la solution une quantité équivalente de $Cr_2O_7^{2-}$ non réduit.

3) Après le point d'équivalence

$x > 1$. On peut alors considérer que le seul couple en présence est le couple $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ car tous les ions Fe^{2+} ont été oxydés.

V - MODE OPERATOIRE

Préparer une solution de 200 ml de bichromate de potassium 0,2N et 200 ml de sulfate de fer 0,1M (on pèsera la masse de sel nécessaire et on placera les cristaux dans la fiole jaugée de 200 cc). Avant de compléter à 200 ml avec de l'eau distillée, on ajoutera 10 ml de H_2SO_4 0,1N pour la solution de $FeSO_4$. Déterminer l'incertitude sur les titres des deux solutions.

On lave complètement les électrodes avec de l'eau distillée ; après les avoir séchées avec du papier Joseph, on les plonge dans un béccher de 250 ml contenant 25 ml de la solution de sulfate ferreux 0,1M, 50 ml d'acide sulfurique dilué et 50 ml d'eau distillée.

On effectuera un titrage préliminaire avec la solution de bichromate de potassium, 0,2N pour déterminer la région dans laquelle la force électromotrice de la pile varie le plus rapidement. Pour les autres titrages, on fera des lectures plus rapprochées dans cette région. On arrêtera les additions lorsqu'on aura versé deux fois la quantité de bichromate de potassium nécessaire pour atteindre le point d'équivalence.

On recommencera le dosage en remplaçant dans le béccher les 50 ml d'eau distillée par 50 ml d'acide sulfurique dilué.

VI - RESULTATS

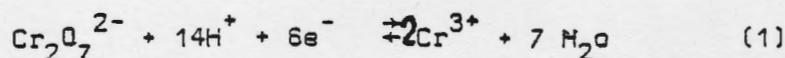
- 1) Tracer la courbe E mesurée = $f(v)$. v étant le volume de solution de bichromate ajouté pour les deux dosages.
- 2) A l'aide des courbes, déterminer le volume v au point d'équivalence ; vous comparerez cette valeur à la valeur théorique.
- 3) Ecrire les équations d'oxydo-réduction mises en jeu lors du dosage. Quelle est l'influence du pH sur le dosage ?
- 4) Donner les formules permettant de calculer le potentiel pour les différentes parties de la courbe.

CHROMATOMETRIE : ANALYSE D'UN MINERAI FERRIFERE

CHROMATOMETRIE. ANALYSE D'UN MINERAL FERRIFERE

I - PRINCIPE

La base de la chromatométrie est la réaction d'oxydation par l'ion dichromate, due au passage du chrome -(VI) de l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ au chrome -(III) du cation Cr^{3+} :



L'équivalent-gramme de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sera égal à :

$$\frac{294,2}{6} = 49,03 \text{ g}$$

Etant donné que la réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions Cr^{3+} se produit avec dépense d'ions H^+ , le titrage chromatométrique doit avoir lieu en milieu acide.

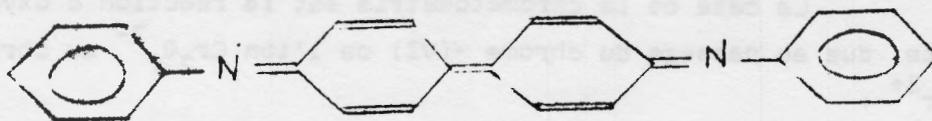
Le potentiel normal d'oxydation du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (+ 1,36V) est un peu plus faible que celui du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (+ 1,51 V). Par conséquent, on pourra titrer à l'aide du dichromate en milieu acide chlorhydrique sans craindre l'oxydation des ions Cl^- , car le potentiel d'oxydation du couple $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (+ 1,36 V) est pratiquement égal au potentiel du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Toutefois, pour des concentrations en HCl supérieures à 2N, ainsi que lors de l'ébullition, le dichromate oxyde les ions Cl^- en Cl_2 .

Le dichromate de potassium a encore, par rapport au permanganate, les avantages suivants :

- Il est facile d'obtenir un corps chimiquement pur par recristallisation à partir d'une solution aqueuse, suivie d'un séchage à 200°. Pour cette raison, la solution étalon de dichromate est préparée très simplement en dissolvant une prise d'essai.

- La solution de dichromate de potassium, conservée dans un récipient fermé, est extrêmement stable. Elle peut être utilisée sans décomposition à chaud dans un milieu acide.

Par contre, le défaut de cet oxydant est dû à la coloration verte des ions Cr^{3+} issus de la réduction qui rend difficile la détermination du point équivalent. Il est nécessaire d'utiliser un indicateur redox, par exemple la dyphénylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. Cette molécule, dont les solutions sont incolores, est oxydée en diphenylbenzidine violette. (*)



II - PREPARATION D'UNE SOLUTION TITREE $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Peser à la balance SARTORIUS avec précision une prise d'essai de dichromate de potassium pur d'environ 0,55g et la transférer dans une fiole jaugée 250 cm^3 . Après dissolution dans l'eau distillée, diluer la solution jusqu'au repère. Mélanger soigneusement.

Calculer le titre de cette solution et la verser dans un flacon propre et sec.

III - DETERMINATION DE LA TENEUR EN FER D'UN MINERAL FERRIFERE

1) Principe

Une application importante de la chromatométrie est le dosage d'un fer dans les minerais, les laitiers, les alliages Lors de la dissolution de ces corps, le fer est obtenu dans la plupart des cas sous forme d'ions Fe^{3+} qui doivent être réduits avant le titrage.

On procède à cette réduction de diverses manières, par exemple par action des métaux ou de leurs amalgames. Dans ce but, le plus commode est d'utiliser le zinc métallique qui réagit avec les ions Fe^{3+} d'après l'équation :

(*) La diphenylamine est en réalité un réactif qui indique un potentiel déterminé, de la même façon que les indicateurs des dosages acido-basiques signalent un pH déterminé.



Lors du titrage par les ions dichromate, les ions Fe^{2+} sont de nouveau oxydés :



2) Technique

a) Peser une prise d'essai avec précision du minéral étudié d'environ 1g dans un verre de montre propre et sec. La verser avec précaution dans un erlenmeyer de 100 cm³ par un entonnoir sec. **TRAVAILLER SOUS LA HOTTE JUSQU'AU PARAGRAPHE b)** Traiter la prise d'essai par 10 à 15 cm³ de HCl concentré, en s'efforçant de laver entièrement avec HCl les particules du minéral restées dans l'entonnoir.

Chauffer modérément le contenu de l'erlenmeyer dans un chauffe-ballon jusqu'à ce que les particules foncées du minéral se trouvant sur le fond du matras disparaissent et qu'il ne reste qu'un précipité blanchâtre d'acide silicique. Ne pas laisser bouillir le contenu du matras à cause de la volatilisation partielle de FeCl_3 .

Quand la dissolution sera terminée, réduire les Fe^{3+} en Fe^{2+} . Pour cela, après avoir incliné le matras, y déposer avec précaution quelques fragments de zinc pur granulé. Placer un entonnoir dans le col du matras (pour éviter les projections de gouttelettes) et faire bouillir la solution jusqu'à disparition complète de la coloration jaune, ce qui est l'indice de la réduction totale des ions Fe^{3+} . Si le zinc est entièrement dissous, la coloration jaune n'ayant pas disparu, ajouter encore du zinc.

b) Après décoloration, refroidir la solution sous un robinet, entraîner les gouttelettes de liquide qui se trouvent dans l'entonnoir et l'enlever. Placer dans ce dernier (sans la serrer) une petite boule de ouate et filtrer à travers cette ouate la solution dans une fiole de 500 cm³. Laver plusieurs fois soigneusement le petit matras, l'entonnoir et l'ouate avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la solution atteigne un volume de 400 cm³ environ.

Ajouter 25 cm³ du mélange acide spécial (H_3PO_4 et H_2SO_4). Compléter le volume de la solution à 500 cm³.

Réaliser le dosage de cette solution de fer - (II) sur des prises de 50 cm^3 , auxquelles on ajoute 2 à 3 gouttes de diphenylamine à l'aide de la solution étalon de dichromate précédemment préparée, jusqu'à l'apparition d'une coloration bleu-violet stable (**).

Reprendre le dosage après avoir convenablement dilué la solution de dichromate.

3) CALCULS

a) Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu dans ce dosage.

b) Calculer le titre de la solution de chlorure ferreux préparée. Quelle est l'incertitude sur ce titre ?

c) En déduire la teneur en fer, exprimée en pourcentage. Donner l'incertitude sur ce résultat.

(*) On dissout avec précaution 150 cm^3 de H_2SO_4 (densité 1,84) dans 500 cm^3 d'eau distillée. Après refroidissement, on ajoute 150 cm^3 d'acide orthophosphorique H_3PO_4 (densité 1,70) et on dilue jusqu'à l'obtention d'une solution d'un litre.

***) S'il se produit une coloration verte à la place de la teinte bleu-violet, recommencer le dosage sur une nouvelle prise d'essai de 50 cm^3 .

RESINE ECHANGEUSE D'IONS

Dosage du calcium dans une tablette diététique

Etude des caractéristiques d'une résine cationique

RESINES ECHANGEUSES D'IONS

DOSAGE DU CALCIUM DANS UNE TABLETTE DIETETIQUE
ETUDE DES CARACTERISTIQUES D'UNE RESINE CATIONIQUE

RESINES ECHANGEUSES D'IONS

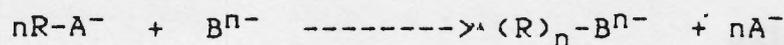
Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles comportant dans leur structure des radicaux acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux contre des ions de même signe se trouvant en solution dans le liquide en contact.

Ces résines sont de deux types selon la nature des ions échangés:

-résines cationiques échangent des cations selon le processus suivant



-résines anioniques échangent des anions selon le processus suivant



Les résines les plus couramment utilisées sont des polymères organiques (polystyrène réticulé avec du divinyl benzène)

Constante d'équilibre

Comme tout équilibre ces équilibres sont régis par la loi d'action de masse

$$K = \frac{(B^{n+})_r}{(A^+)_r^n} \cdot \frac{(A^+)_s^n}{(B^{n+})_s}$$

r:résine
s:solution

la constante d'équilibre traduit l'affinité de la résine pour le cation B par rapport à A. Plus K sera élevé, plus la résine sera apte à fixer de préférence B à A :K est aussi appelé coefficient de sélectivité.

Coefficient de partage

La répartition d'un ion B^{n+} entre la résine et une phase aqueuse s'exprime par un coefficient de partage D_m défini par l'équation:

$$D_m = \frac{(B^{n+})_r}{(B^{n+})_s}$$

$(B^{n+})_r$ concentration de B^{n+} dans la résine

$(B^{n+})_s$ concentration de B^{n+} dans la solution

Pour une résine préalablement chargée par des ions H^+

$$D_m = \frac{(B^{n+})_r}{(B^{n+})_s} = \left(\frac{(H^+)_r}{(H^+)_s} \right)^n K \frac{B^{n+}}{nH^+}$$

Le coefficient de partage ne suffit pas à lui seul pour donner des renseignements sur la proportion de cations adsorbés ou non sur la résine.

Pour déterminer cette proportion, il faut tenir compte du volume de résine v et du volume de la solution V .

$$P = \frac{(B^{n+})_r * v}{(B^{n+})_s * V} = \frac{\text{quantité de cation contenu dans la résine}}{\text{quantité de cation contenu dans la solution}} = D_m * \frac{v}{V}$$

Facteur de séparation

Lorsqu'on désire séparer deux cations, le rapport de leurs coefficients de partage permet de déterminer si la séparation sera possible.

Ce rapport est appelé facteur de séparation S :

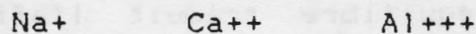
$$S = \frac{D_m^{B_1}}{D_m^{B_2}} = \frac{(B_1)_r}{(B_1)_s} * \frac{(B_2)_s}{(B_2)_r}$$

Plus S sera grand plus B_1 sera retenu sur la résine au dépend de B_2 ; donc la séparation de B_1 et B_2 sera facile à effectuer.

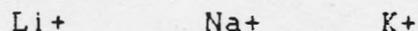
Règles de sélectivité:

Les coefficients de sélectivité permettent de définir les affinités sélectives des ions pour un type de résine donnée.

- Influence de la charge: les ions sont d'autant mieux retenus que leur charge est plus élevée.



- Influence de la nature des ions: l'affinité des ions augmente avec le numéro atomique



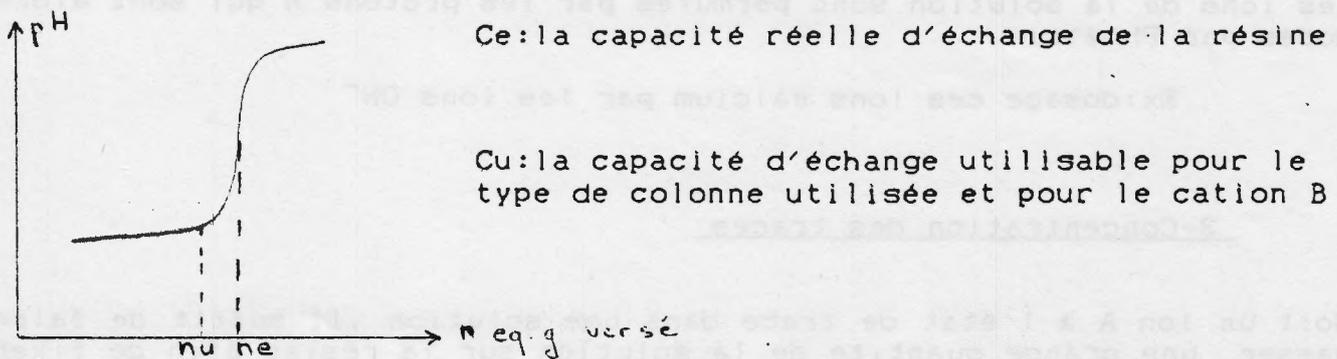
Nous pouvons donc noter que l'ion H^+ présente l'affinité la plus faible pour une résine cationique ; par contre pour une résine anionique l'ion hydroxyde OH^- présente l'affinité la plus faible.

Capacité d'échange:

la capacité d'échange d'une résine indique le nombre d'équivalent-gramme fixés par unité de masse ou de volume de résine. Pour déterminer la capacité d'échange d'une résine cationique, il suffit de faire passer sur une colonne contenant une masse M de résine sous forme R-H une solution contenant des ions B⁺ afin de permuter les ions H⁺ et B⁺.

Le pH de la solution ainsi éluee est suivi en fonction du nombre d'équivalents grammes versés.

La courbe obtenue permet de déterminer:



$n < n_u$ l'échange est total: le pH est acide
 $RH^+ + B^+ \rightarrow R-B^+ + H^+$

$n_u < n < n_e$ l'échange est partiel; une partie de la résine située en haut de la colonne est saturée.

$n > n_e$ la résine est entièrement saturée. Il n'y a plus d'échange.

A partir de la courbe on peut déterminer:

$$C_e = \frac{n_e}{M} \quad (\text{m eqg/gramme de résine}) \quad \text{ou} \quad \frac{n_e}{v} \quad (\text{m eqg/cm}^3 \text{ de résine})$$

$$C_u = \frac{n_u}{M} \quad (\text{m eqg/gramme de résine}) \quad \text{ou} \quad \frac{n_u}{v} \quad (\text{m eqg/cm}^3 \text{ de résine})$$

Granulométrie:

La granulométrie définit le diamètre des grains de résine: elle s'exprime en MESH

ex: résine 80-100 mesh est une résine qui est passée au travers d'un tamis possédant 80 mailles par inch² et a été retenue par un tamis possédant 100 mailles par inch²

APPLICATIONS

1- Démonéralisation d'une eau:

Démonéraliser une eau consiste à éliminer de l'eau les ions (cations ou anions) susceptibles d'être contenus par celle-ci.

Pour effectuer cette opération il suffira de faire traverser à l'eau une résine cationique afin de fixer tous les cations ensuite de lui faire traverser une résine anionique afin de fixer tous les anions; les ions H⁺ et OH⁻ libérés étant en concentrations égales réagiront ensemble pour donner des molécules d'eau.

La déminéralisation d'une eau peut se faire en une seule opération par passage sur un lit mélangé de résines .

Une eau déminéralisée sera utilisée :

- au laboratoire pour la préparation des solutions étalons
- dans les chaudières afin d'éviter les risques d'entartrage
- pour un usage domestique : fer à repasser, lave vaisselle, batteries...

2-Remplacement d'un ion en vue de son dosage:

Les ions de la solution sont permutés par les protons H qui sont alors dosés par Phmétrie

Ex: dosage des ions calcium par les ions OH⁻

3-Concentration des traces

Soit un ion A à l'état de trace dans une solution ,il suffit de faire passer une grande quantité de la solution sur la résine afin de fixer A,ensuite de faire passer sur la résine une solution en forte concentration en ion B présentant une plus grande affinité vis à vis de la résine que l'ion A ;l'ion A se retrouve donc en forte concentration dans la solution ainsi éluee et pourra donc etre dosé .

EXPERIENCE

I-DETERMINATION DU CALCIUM DANS UNE TABLETTE DIETETIQUE:

Le but de la manipulation consiste à doser le calcium présent dans une tablette diététique ;la solution contenant le calcium sera passée sur une résine échangeuse d'ion ;les ions H⁺ libérés seront dosés par PH métrie .

A-Préparation de la colonne:

L'échangeur de cation sera contenu dans une burette de 25 ml .

Protocole de préparation de la colonne (la colonne que vous utilisez est déjà prete à l'emploi et a été préparée selon le protocole suivant) :

- Introduire un morceau de laine de verre qui retiendra la résine .
- Remplir la colonne d'eau déminéralisée
- Ajouter environ 10 cm³ de résine (Dowex 50 W-8X-20-50 mesh)
- Faire passer sur la résine environ 75 ml de solution acide chlorhydrique 3M de telle facon à obtenir la résine sous la forme R-H⁺.
- Rincer la colonne avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer l'excès d'acide.

LA COLONNE FOURNIE EST DEJA REGENEREES : Il suffit de faire passer de l'eau déminéralisée pour éliminer l'excès d'acide. (200 à 250cc) . Le pH de l'eau en fin de lavage doit être identique à celui de l'eau de lavage.

Il faut faire ATTENTION à ce que la résine soit toujours immergée dans la solution aqueuse afin d'éviter des entrées d'air qu'il sera difficile par la suite d'éliminer.

PENDANT CETTE OPERATION DE LAVAGE, COMMENCER LA PREPARATION DE L'ECHANTILLON AU PARAGRAPHE SUIVANT.

B-Préparation de l'échantillon et analyse:

- Faire chauffer 150 à 200 cc d'eau jusqu'à la température de 70°C.
- Broyer dans un mortier un comprimé de lactate de calcium jusqu'à ce qu'il soit réduit en fine poudre.
- Peser 0,30 à 0,50 g de cette poudre et la solubiliser dans 100 ml d'eau environ portée à la température de 70 °C.
- Filtrer la solution au travers d'un papier filtre pour éliminer les traces de particules insolubles ;rincer bécber et filtre à l'eau chaude.
- Ramener cette solution à la température ambiante avant de l'introduire dans une fiole jaugée de 250 ml ,compléter ensuite avec de l'eau déminéralisée jusqu'au trait de jauge (solution S1)
- Faire écouler l'eau déminéralisée au dessus de la résine \approx 3 cm.
- Prélever 25 ml de solution S1 et la faire passer au travers de l'échangeur de cation avec un débit de 2 à 3 ml/mn;recueillir dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Faire passer ensuite de l'eau déminéralisée pour entrainer les ions H^+ ayant permuté avec les ions Calcium selon le processus suivant:



L'éluotion se poursuivra jusqu'à ce que la solution éluée atteigne le trait de jauge de la fiole de 100 ml.

Soit S2 la solution ainsi recueillie .

C-dosage des ions H^+ de la solution S2 par PHmétrie:

- Prélever 20 ml de la solution S2 .Ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré adapté au dosage.
- Doser cette solution par une solution de soude étalon de titre 0,01 N :lors du dosage le pH sera suivi en continu à l'aide du PHmètre :tracer la variation de PH en fonction du volume de soude rajoutée.

RESULTATS

1-Calculer la molarité en ion H^+ de la solution S2

2-Calculer la molarité en ion Ca^{++} de la solution S1

3-En déduire le pourcentage massique de calcium présent dans le comprimé.

4-A partir de la courbe donnée dans la question du II-A déterminer la capacité d'échange utilisable de la résine ;vérifier que la quantité de résine utilisée était suffisante pour retenir la totalité de calcium contenue dans les 25 ml de la solution S1.

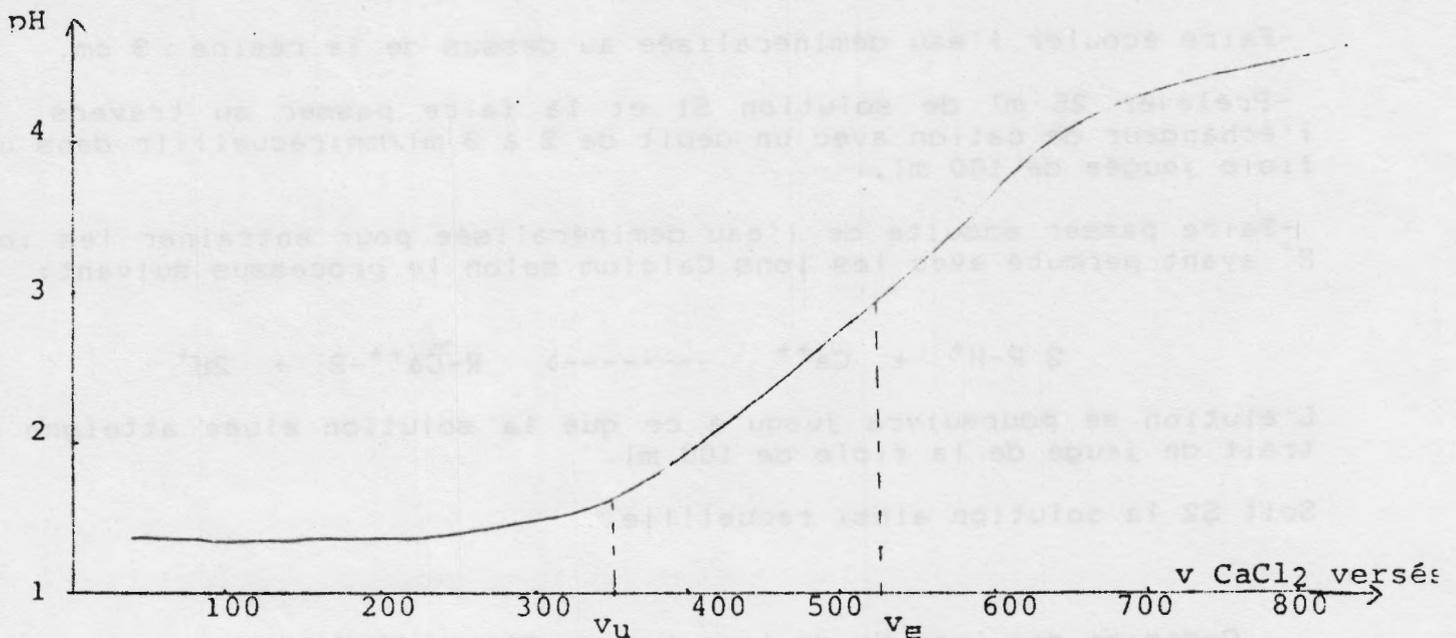
5-Justifier le choix de l'indicateur coloré .

II- ETUDE D'UNE RESINE CATIONIQUE

A-Détermination de la capacité d'échange

Déterminer la capacité d'échange de la résine cationique (Dowex 50W-8X), à partir de la courbe pH de la solution éluée en fonction du volume versé de $CaCl_2$ 0.025 M.

Cette courbe a été obtenue en faisant écouler une solution 0,025 M de $CaCl_2$ au travers d'une colonne contenant un volume v_r de résine cationique.



Déterminer la capacité réelle et utilisable exprimée en meqg/ml de résine.

$$v_r = 22 \text{ ml} \quad v_u = 350 \text{ ml} \quad v_e = 525 \text{ ml}$$

B-Détermination des constantes d'équilibre, des coefficients de partage pour différents cations.

Supposons . différents erlenmeyers contenant chacun un volume de 1 ml de résine cationique Dowex 50W-8X chargée en ion H^+ et 50ml d'une solution en titre B^{n+} (0,1 N).

Pour chacune des solutions, on donne le pH de la solution surnageante.

pour K^+ pH=1,92

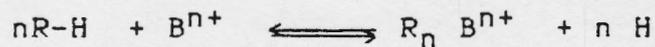
pour Ca^{2+} pH=1,65

Questions:

1-Pour chaque cas étudié déterminer:

*les concentrations des ions H^+ et des ions B^{n+} dans la solution et dans la résine.

*la constante d'équilibre $K \frac{B^{n+}}{nH^+}$ de l'équilibre suivant:



*le coefficient de partage D_m

*la proportion P entre la quantité de cation adsorbé et la quantité de cation contenu dans la solution aqueuse.

2-Justifier le choix de cette résine pour le dosage du calcium.

3-Comparer l'évolution des constantes et des coefficients de partage selon la charge de l'ion.