



Titrage d'un mélange



- Réaliser un suivi potentiométrique.
- Utiliser une résine échangeuse d'ions.
- Mettre en œuvre la méthode des ajouts dosés en spectrophotométrie.

Ce TP vise à déterminer la composition d'une solution aqueuse, notée (S), contenant du chlorure du nickel(II), du chlorure de potassium et de l'iodure de potassium. La composition indicative de la solution (S) est la suivante :

Chlorure de nickel (II)	$c_1 \sim 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Chlorure de potassium	$c_2 \sim 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Iodure de potassium	$c_3 \sim 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour déterminer les valeurs des concentrations c_1 , c_2 et c_3 , plusieurs solutions, espèces chimiques et indicateurs colorés sont à votre disposition :

- Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration connue avec précision : $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration approximative : $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Solution aqueuse de chlorure de nickel(II) de concentration connue précisément : $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
- Solution aqueuse de chromate de potassium,
- Chlorure de sodium solide.

Les techniques mises en œuvre pendant cette séance sont la potentiométrie, la colorimétrie et la spectrophotométrie. D'autre part, deux méthodes nouvelles sont proposées en vue d'élargir le spectre des méthodes de dosage utilisées en chimie des solutions : l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions et la méthode des ajouts dosés.

1- Données

Potentiel de l'électrode au calomel saturée en KCl : $E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V}$

Masse molaire : $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conductivités ioniques limites (extrapolées à dilution infinie) à 25°C dans l'eau

	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	$\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})$
$\lambda_i^0 \text{ (mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	6,2	7,7	7,6	7,1



Constantes de solubilité (présentées sous forme de $\text{p}K_s$) à 25 °C et couleur de solides ioniques

	AgCl	Ag_2CrO_4	AgI	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
$\text{p}K_s$ (couleur)	9,8 (blanc)	12 (rouge)	16 (blanc)	15,2 (blanc)

Zones de virage d'indicateurs colorés acido-basiques

	zone de virage	teinte acide – teinte basique
hélianthine	3,1 – 4,4	rouge - jaune
bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	jaune - bleu
phénolphaléine	8,0 – 10,0	incolore - rose
bleu de thymol	8,0 – 9,6	jaune - bleu

Données sécurité

Soude		H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. P280 - Porter des gants / une blouse / des lunettes.
Solution de nitrate d'argent		H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. P273 - Éviter le rejet dans l'environnement P391 - Recueillir le produit répandu P501 - Éliminer vers une usine d'élimination des déchets homologuée

Évaluation des incertitudes

Les concentrations des solutions préparées par le laboratoire seront réputées appartenir à un intervalle dont la demi-étendue est égale à 1% de la concentration annoncée.

En l'absence de répétition des mesures (évaluation de type B), les incertitudes-types pourront être évaluées soit à l'aide des relations ci-dessous, soit à l'aide d'un script de type Monte-Carlo.

Incertitude-type associée à une distribution uniforme de demi-étendue a	$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Composition des incertitudes-types	
Si deux sources d'incertitude peuvent être identifiées pour la grandeur mesurée X	$u(X) = \sqrt{u_{\text{source 1}}^2 + u_{\text{source 2}}^2}$
Propagation des incertitudes-types	
Grandeur calculée par produit (α cte) $A = \alpha \cdot \frac{B \cdot C}{D}$	$\frac{u(A)}{a} = \sqrt{\left(\frac{u(B)}{b}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{c}\right)^2 + \left(\frac{u(D)}{d}\right)^2}$
Grandeur calculée par somme (β, χ, δ cte) $A = \beta \cdot B - \chi \cdot C + \delta \cdot D$	$u(A) = \sqrt{\beta \cdot (u(B))^2 + \chi \cdot (u(C))^2 + \delta \cdot (u(D))^2}$

2- Titration des ions chlorure et iodure dans la solution (S)

Étalonnage de la solution de nitrate d'argent

Pour procéder à une vérification rapide de la concentration de la solution de nitrate d'argent préparée par le laboratoire, on procède à un titrage selon la méthode de Mohr. Le repérage de l'équivalence est assuré par colorimétrie. L'indicateur de fin de titrage mis en œuvre est l'ion chromate, de formule CrO_4^{2-} , qui forme avec l'ion argent(I), un précipité de chromate d'argent de couleur rouge. Du chlorure de sodium solide sera utilisé.



Appel 1

Proposer un protocole (équation de réaction, quantités mises en œuvre, mode de repérage de l'équivalence) pour étalonner la solution de nitrate d'argent (concentration approximative $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).



Réalisation 1

Mettre en œuvre le protocole proposé ou celui qui vous sera fourni.



Compte-rendu

Déterminer la concentration de la solution de nitrate d'argent et l'incertitude-type associée.

Titration des halogénures dans la solution (S)

Les concentrations des ions chlorure et iodure sont déterminées par potentiométrie. Le réactif titrant est l'ion argent, apporté par la solution aqueuse de nitrate d'argent préalablement étalonnée. Cette solution est d'abord diluée par un facteur 2 pour minimiser le coût et les déchets contenant l'ion argent.



Réalisation 2

Préparer 100 mL de solution de nitrate d'argent par dilution d'un facteur 2 de la solution étalonnée.

Conditionner la burette graduée avec cette solution (attention à bien la rincer si elle a été utilisée lors du titrage précédent).

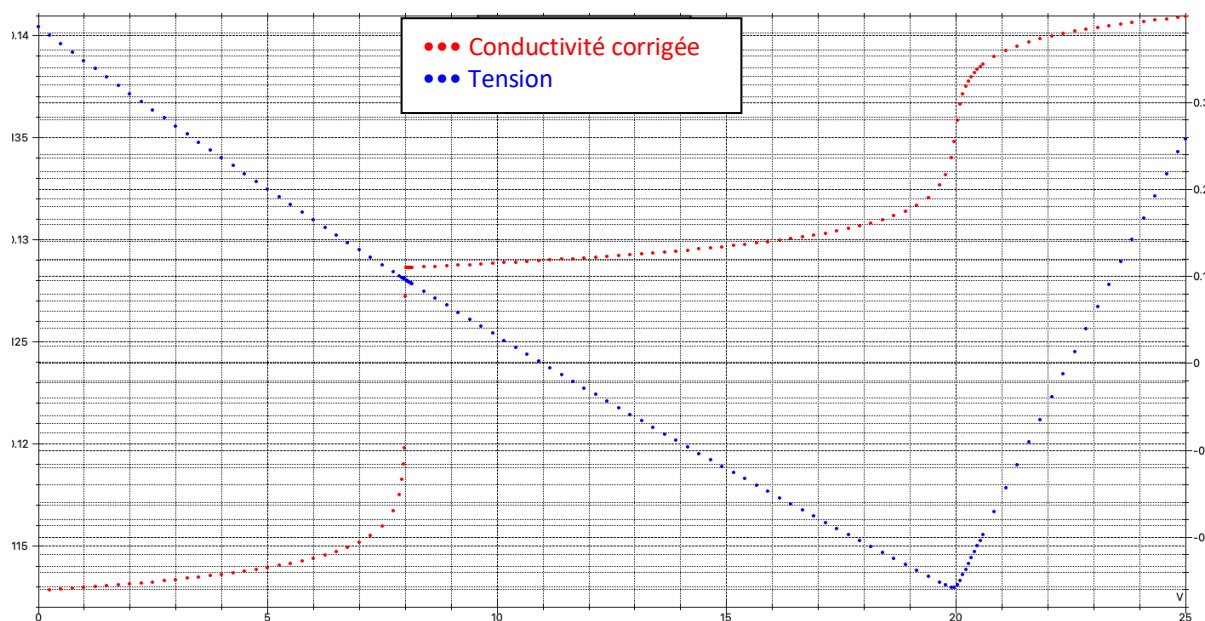


Appel 2

En vous aidant du logiciel Dozzaqueux ou de la simulation fournie ci-dessous (volumes mis en jeu volontairement non précisés), indiquer l'intérêt de la potentiométrie comme technique de suivi du titrage. Identifier l'ordre des titrages.

Proposer des électrodes permettant le suivi potentiométrique du titrage.

Proposer un volume pour la prise d'essai de la solution à titrer.



Réalisation 3

Mettre en œuvre le protocole proposé ou celui qui vous sera fourni.



Compte-rendu

Justifier l'incapacité de la conductimétrie à détecter la première équivalence.

Déterminer les concentrations des ions halogénures dans la solution (S) et les incertitudes-types associées.

S'il reste du temps, évaluer les valeurs des constantes de solubilité du chlorure d'argent et de l'iodure d'argent à partir de la courbe de suivi potentiométrique.

3- Titrage des cations de la solution (S)

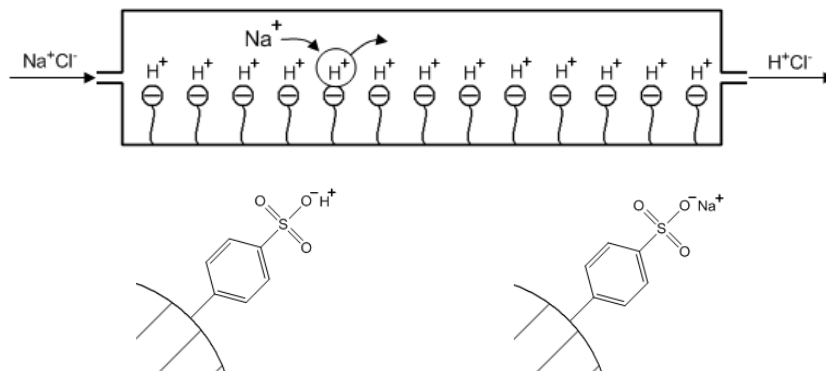
Fonctionnement d'une résine échangeuse de cations

La résine échangeuse de cations utilisée dans ce TP est constituée de billes de polystyrène dont certains cycles benzéniques sont substitués par des groupes sulfonate $-SO_3^-$. Ces groupes sont capables d'interagir fortement avec des cations.

La résine, préalablement conditionnée, est saturée en protons H^+ par fixation sur les groupes sulfonates. La mise en contact de la résine avec la solution à traiter entraîne l'échange d'un certain nombre de protons par les cations de la solution.

La quantité de protons libérés est directement corrélée à la quantité de cations piégés et à leur charge respective. En effet, l'échange de cations par des protons maintient l'électroneutralité de la solution et de la résine. Par conséquent, la fixation d'un cation bichargé par la résine libère deux protons dans la solution.

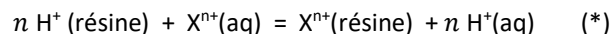
Schéma de fonctionnement de la résine en écoulement



Groupe sulfonate avant échange et après échange d'un proton par un cation sodium

Modélisation de l'échange

L'échange est modélisé par une réaction associée à une constante d'équilibre dont la valeur dépend du cation considéré, en particulier de sa charge. Par exemple : $K(Na^+) < K(Ca^{2+}) < K(Al^{3+})$.



Renversabilité du processus

Après utilisation, la résine est régénérée. Pour ce faire, une solution très concentrée d'acide chlorhydrique est utilisée afin de déplacer dans le sens inverse, l'équilibre associé à la réaction d'équation (*).

Conditions de réalisation

Pour s'assurer que tous les cations sont échangés par des protons, il est nécessaire que :

- La vitesse des échanges soit la plus grande possible : la résine est finement divisée pour augmenter la surface de contact avec la solution. D'autre part, le débit d'écoulement de la solution à travers la résine est contrôlé pour ménager une durée suffisante à la réalisation des échanges.
- Les interactions intermoléculaires établies entre les groupes sulfonate et les cations de la solution doivent être plus intenses que celles entre les groupes sulfonate et les protons déjà en place.

Suivi de la dynamique de l'échange

L'échange de cations conduit à la production d'un éluat acide. Une façon de s'assurer que l'échange est terminé est de mesurer le pH en sortie de la résine : celui-ci redevient égal à celui de l'eau permutée lorsque l'échange est terminé.

Dans le même ordre d'idée, l'utilisation d'une résine dans un but quantitatif suppose que celle-ci ne présente pas de protons non fixés. Par conséquent, la résine est rincée à l'eau permutée après régénération. L'efficacité du rinçage est validée par contrôle du pH en sortie de résine.



Compte-rendu

Écrire les équations des réactions modélisant l'échange des cations de la solution (S) par des protons de la résine.

En déduire l'expression reliant la quantité de matière de protons contenus dans l'éluat, les concentrations c_1 , c_2 et c_3 et le volume de solution (S) mis en œuvre.

Élution de la solution (S)

Après avoir été préalablement régénérée grâce à de l'acide chlorhydrique concentré, la résine est conservée dans une colonne. Un volume d'eau permutée voisin de 5 mL est maintenu au-dessus de la surface supérieure de la résine.

On s'assurera tout au long de la manipulation que le niveau de liquide ne passe jamais en-dessous de la surface supérieure de la résine.



Réalisation 4

Rinçage de la colonne

À l'aide de papier pH, relever le pH de l'eau permutée disponible au laboratoire.

Remplir la colonne avec de l'eau permutée et procéder à son élution en réglant le robinet pour ménager un goutte-à-goutte -d'environ 1 goutte par seconde.

Stopper l'élution lorsque le niveau du liquide affleure la partie supérieure de la résine.

Contrôler le pH en bas de la colonne. Répéter l'opération de rinçage jusqu'à ce que le pH en sortie de colonne soit égal à celui de l'eau permutée.



Élution

À l'aide d'une pipette jaugée dont on positionnera l'extrémité près de la surface supérieure de la résine et le long de la paroi de la colonne, introduire lentement un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution (S).

Placer le bécher (ou mieux, un erlenmeyer) sous la colonne.

Faire s'écouler le liquide jusqu'à ce qu'il affleure la surface supérieure de la colonne.

Ajouter de l'eau permutée au-dessus de la résine (comme précédemment, introduire le liquide lentement et proche de la surface supérieure de la résine pour éviter de l'agiter).

Éluer le contenu de la colonne en réglant le débit en goutte à goutte d'environ 1 goutte par seconde.

Arrêter l'élution lorsque le pH des gouttes en sortie de la colonne est égal à celui de l'eau permutée.

Titration des protons libérés par la résine

Les protons libérés peuvent désormais être titrés grâce à une soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium). L'équivalence est repérée par colorimétrie.



Appel 3

Proposer un indicateur coloré pour détecter l'équivalence du titrage.



Réalisation 5

Conditionner la burette graduée avec la soude fournie.

Titre l'éluat par la soude.



Compte-rendu

Déduire du titrage une nouvelle relation entre les concentrations c_1 , c_2 et c_3 .

Vérifier que les concentrations des ions halogénures déterminées préalablement sont concordantes avec le résultat de ce nouveau titrage.

4- Titration des ions nickel(II) par la méthode des ajouts dosés

Méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés est une méthode qui permet de réaliser des dosages en faisant abstraction du milieu complexe dans lequel se trouve l'espèce à doser. La méthode est particulièrement utile pour l'étude de systèmes réels dans lesquels plusieurs espèces chimiques coexistent et sont susceptibles d'interférer lors de la mesure.

Dans le cas présent, on souhaite doser les ions nickel(II) contenus dans un mélange de chlorure de nickel, chlorure de potassium et iodure de potassium. La méthode spectrophotométrique de référence procède par étalonnage grâce à la réalisation d'une courbe d'étalonnage $A = f([\text{Ni}^{2+}])$. Cette courbe est obtenue en mesurant l'absorbance de solutions de concentrations connues en chlorure de nickel(II), toutes choses égales par ailleurs.

La complexité du mélange étudié ici est susceptible d'induire une différence entre le coefficient d'absorption molaire obtenu à partir de la courbe d'étalonnage et sa valeur particulière dans le mélange complexe. En effet, le coefficient d'absorption molaire dépend de nombreux paramètres parmi lesquels la température, la longueur d'onde qui sont classiquement évoqués, mais également le milieu dans lequel se trouve l'espèce absorbante (on parle d'« effet de matrice » : dans le mélange étudié, on peut imaginer que divers complexes puissent se former en raison de la présence d'ions iodure et chlorure dans le milieu).

Pour s'affranchir de l'« effet de matrice », l'absorbance est mesurée en présence de celle-ci. Pour cela, à des prélèvements identiques de la solution à doser, sont additionnés des incréments connus d'une solution étalon de l'espèce d'intérêt et un volume d'eau pour maintenir constante la contribution de la matrice. L'absorbance de ces solutions est ensuite mesurée et la courbe présentant les variations de l'absorbance en fonction des incréments de concentration en espèce à doser est tracée.



Réalisation 6

Dans cinq fioles jaugées de volume $V_{\text{tot}} = 50 \text{ mL}$, introduire $V_S = 25,0 \text{ mL}$ de la solution (S).

Introduire ensuite, à l'aide d'une burette graduée, des volumes différents de la solution étalon de chlorure de nickel à $C_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans chaque fiole : $V = 0$; $V = 5,0$; $V = 10,0$; $V = 15,0$; $V = 20,0 \text{ mL}$.

Homogénéiser puis compléter au trait de jauge avec de l'eau permutée.

Homogénéiser à nouveau.

Déterminer la longueur d'onde de travail (le spectre d'absorption sera tracé entre 320 et 800 nm).

Mesurer l'absorbance de chaque solution à cette longueur d'onde.



Compte-rendu

Rappeler les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert.

Montrer que, dans l'hypothèse où seul l'ion nickel(II) absorbe à la longueur d'onde de travail, l'absorbance peut se mettre sous la forme suivante :

$$A = \frac{\varepsilon \ell}{V_{\text{tot}}} (C_0 V + c_1 V_S)$$

Déterminer, à partir d'une construction graphique, la valeur de la concentration c_1 .

En déduire les valeurs des concentrations c_2 et c_3 .