

T.P. de Chimie – Série II – Deuxième partie

Thibault Fogeron / thibault.fogeron@ens-lyon.fr

Programme

- Manip 1** : Détermination du potentiel standard du couple $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}/\text{Mg}(s)$
.....p3
- Manip 2** : Étude de la solubilité de l'acide benzoïque
.....p5
- Manip 3** : Expérience de la frontière mobile
.....p7
- Manip 4** : Détermination de la teneur en iode d'un sel de table
.....p11
- Manip 5** : Séparation des ions nickel et cobalt sur résine échangeuse d'ions
.....p13

Rappels sécurité

Respecter les consignes élémentaires de sécurité rappelées lors de la première séance :

- *port en permanence de la blouse et des lunettes ;*
- *rationnaliser l'usage des gants ;*
- *défense de manger en salle de TP ;*
- *manipuler sur les paillasse et lorsque nécessaire sous les bottes ;*
- *ne pas forcer sur les pièces en verre (outre leur prix généralement élevé, cela peut être très dangereux ; prévenir l'enseignant) ;*
- *après usage, rincer la verrerie à l'eau ou, si nécessaire, à l'acétone ou à l'éthanol puis à l'eau ;*
- *faire bon usage des flacons de récupération des solvants organiques et solutions de sels toxiques (ions cyanures, acides dans l'organique)*

Détermination du potentiel standard du couple $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}/\text{Mg}_{(s)}$

Thème en lien avec la manipulation :

Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques
(Conversion d'énergie)

Références

J. Sarrazin, M. Verdaguer « L'oxydoréduction : concepts et expériences », p 76

Danielle Cachau-Herreillat « Des expériences de la famille Réd-Ox réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie », p 216

Autre manipulation sur le même principe

Dosage calorimétrique de l'acide phosphorique :

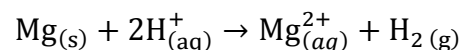
Souil. « *TP de Chimie* », p 73.

B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, C. Mingotaud, « *Chimie physique expérimentale* », p 82.

D. Cachau-Herreillat, « Des expériences de la famille Acide-Base » (LMD), p. 190

Principe de la mesure

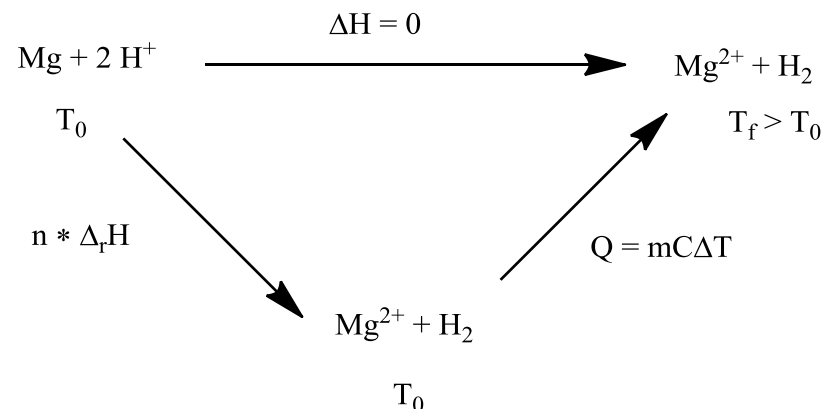
Dans cette manipulation on va mesurer l'enthalpie de la réaction d'oxydation du magnésium par H^+ :



En effet, le couple H^+/H_2 étant celui qui définit le potentiel de référence nous pourrions remonter à la valeur de potentiel standard du couple du magnésium.

Cette réaction est fortement exothermique ce qui va nous permettre de mesurer son enthalpie de réaction par calorimétrie.

En effet, la calorimètre étant une enceinte adiabatique à pression constante l'enthalpie du système sera constante. On a l'évolution suivante : On considère que la réaction a lieu à T_0 puis il y a échauffement du milieu réactionnel :



$$\text{On a donc } \Delta_r H = -\frac{Q}{n_{\text{Mg}}} = -\frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \Delta T}{m_{\text{Mg}}} * M_{\text{Mg}}.$$

(On approxime que la capacité massique de la solution est à égale celle de l'eau pure, de plus on ajoutera à la masse de la solution la masse en eau du calorimètre).

On peut calculer $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ = -40,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ en prenant les valeurs tabulées. De plus en assimilant $\Delta_r H^\circ$ à $\Delta_r H$ on a alors :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 2\mathcal{F} \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 \right) = -2\mathcal{F} E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0$$

Remarques :

- Cette réaction est utilisée par les soldats américains pour chauffer leur ration de survie.

- On fait deux approximations pour obtenir cette valeur :

- On considère que $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$ or cela est rigoureusement vrai dans le cas où $a_{\text{H}_2} = 1$ et $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.
- On assimile $\Delta_r H^\circ$ à $\Delta_r H$. Avec les mains on peut dire que $\Delta_r H$ varie peu avec l'avancement et peu ou pas (gaz) avec la pression.

De manière plus rigoureuse il faut revenir au lien entre enthalpie et potentiel chimique (relation de Gibbs-Helmoltz). En effet, on a :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

De plus,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right)}{\delta T} \right)_{p, x_i} &= - \frac{H_i(T, P, x_i)}{T^2} = \left(\frac{\delta \left(\frac{\mu_i^*}{T} + R \ln(x_i) \right)}{\delta T} \right)_{p, x_i} \\ &= \left(\frac{\delta \left(\frac{\mu_i^*}{T} \right)}{\delta T} \right)_{p, x_i} = - \frac{H_i^*(T, P)}{T^2} \end{aligned}$$

On a donc $H_i(T, P, x_i) = H_i^*(T, P, pur)$ (enthalpies molaires partielles)

De plus l'enthalpie varie peu ou pas (gaz) avec la pression. Donc,

$$H_i(T, P, x_i) = H_i^*(T, P, pur) \approx H_i^*(T, P^o, pur) = H_i^o(T)$$

Enfin on a,

$$\Delta_r H = \sum_i H_i(T, P, x_i) \approx \sum_i H_i^o(T) = \Delta_r H^o$$

N.B : Cette approximation est beaucoup moins légitime dans le cas de $\Delta_r S$ (et donc de $\Delta_r G$). Avec les mains l'entropie étant en lien avec le « désordre » on peut intuitivement qu'elle varie considérablement selon qu'on considère le corps pur ou un mélange. Plus rigoureusement on peut retrouver la dépendance de $S_i(T, P, x_i)$ à (entropie molaire partielle) à partir des potentiels chimiques puisque $S_i(T, P, x_i) = \frac{\delta \mu_i}{\delta T}$.

Manipulation

Détermination de la masse en eau du calorimètre

Ajouter environ exactement 60 mL d'eau à température ambiante (je vous conseil de mesurer ce volume par pesée) dans le calorimètre.

Mesurer T de la solution

Ajouter environ exactement 60 mL d'eau chaude (T = ... , V_{exact pesé} = ...)

Mesurer T_{finale} après le mélange.

$$\text{On a } m_{calo} = m_{chaud} * \frac{T_{chaud} - T_f}{T_f - T_{froid}} - m_{froid}.$$

Refaire la mesure 2 fois en séchant bien le dewar entre deux mesure (ou plus si vous voulez faire une incertidues de type A ...).

Secher le calorimètre et verser 125 mL de HCl à 1 M.

Mesurer la température dans le vase et la noté lorsqu'elle est stable.

Mesurer une masse connue de Mg (environ 400 mg) et l'introduire en une fois rapidement dans le dewar

Agiter et relever la température finale stabilisée. (On fera attention à ne pas agiter trop vigoureusement pour ne pas apporter un travail extérieur trop important).

Questions

- Calculer $\Delta_r H$ et E^o et comparer avec les valeurs tabulées de -467 kJ.mol^{-1} et -2.37 V vs. ESH .
- Discuter des sources d'incertitudes éventuelle de cette manipulation

Étude de la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau en fonction de la température et de la salinité : introduction expérimentale du coefficient d'activité et de la relation de Van't Hoff

Thème en lien avec la manipulation :

Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques
Séparations (solubilité)

Références

S. Mathé, Actualité chimique, **2003**, p 31-35
B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, C. Mingotaud, « *Chimie physique expérimentale* », p 106.

Autre manipulation sur le même principe

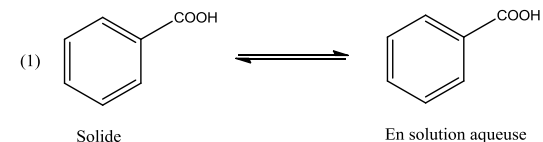
Influence de la température sur la fem d'une pile

J. Mesplède et J. Randon « 100 Manipulations de Chimie » Bréal 2004, p 144.

Principe de la mesure

La solubilité dans l'eau pure

Le but de cette manipulation est de déterminer, à différentes températures, la solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau. Ces résultats permettent d'accéder à la constante de solubilité $K_s(T)$ caractéristique de l'équilibre (1) étudié à différentes températures.



La solubilité de l'acide benzoïque est assurée essentiellement par des liaisons hydrogène et de par la polarité de la molécule.

En solution aqueuse, l'acide benzoïque est un acide faible ($pK_a = 4,19$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$). La solubilité représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale d'acide benzoïque sous toutes ses formes que l'on peut dissoudre dans un volume donné de solvant.

Par définition : $s = [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}} + [\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}}$

La constante de solubilité

La constante thermodynamique $K_s(T)$ s'exprime en fonction des activités des composés et ne dépend, dans un solvant donné, que de la température.

- Pour un solide pur, l'activité est égale à l'unité, donc :

$$a_{\text{PhCOOH solide}} = 1 \text{ et } K_s(T) = a_{\text{PhCOOH aqueux}}$$

- Pour une solution idéale (faible concentration du soluté dans le solvant quasiment pur), l'activité est donnée par :

$a_{\text{PhCOOH aqueux}} = \frac{[\text{PhCOOH}]}{c^\circ}$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$, concentration de l'état de référence.

Dans ces conditions, on considère que l'acide benzoïque n'interagit qu'avec l'eau. Cette approximation est raisonnable si la concentration totale en soluté est faible. En effet, l'acide benzoïque peut former des dimères par formation de liaisons hydrogènes. En faible concentration les interactions avec l'eau sont privilégiées par rapport aux interactions entre molécules.

A l'équilibre, la solution aqueuse d'acide benzoïque est saturée puisque l'acide benzoïque solide est présent.

De plus, dans les conditions de l'expérience $[\text{PhCOO}^-]_{\text{aqueux}} \ll [\text{PhCOOH}]_{\text{aqueux}}$

Donc $K_s(T) = s$ (en exprimant s en mol/L).

On a de plus,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= -RT \ln(K_s) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -RT \ln(s)\end{aligned}$$

En considérant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T (approximation d'Ellingham) on peut remonter aux enthalpies et entropies standards en traçant $RT \ln(s) = f(T)$.

La quantité d'acide benzoïque dissous sera déterminée par un titrage colorimétrique par la soude de la solution surnageant.

La solubilité dans l'eau en présence de sel

Lorsqu'un soluté est présent en forte concentration, l'activité des espèces dissoutes diffère de leur concentration molaire volumique.

Afin de vérifier expérimentalement cela, la solubilité de l'acide benzoïque sera déterminée, à la même température, dans de l'eau déminéralisée et dans de l'eau déminéralisée contenant du chlorure de sodium en forte concentration.

Dans les deux cas, l'eau est le solvant et il s'agit du même équilibre (1) ; on devrait donc obtenir la même constante $K_s(T)$.

$$K_s(T) = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}} * \gamma_{\text{PhCOOH}}^{\text{eau}}}{C^\circ} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}} * \gamma_{\text{PhCOOH}}^{\text{eau salée}}}{C^\circ}$$

En considérant que $\gamma_{\text{PhCOOH}}^{\text{eau}} = 1$, on a donc :

$$\gamma_{\text{PhCOOH}}^{\text{eau salée}} = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{eau salée}}} = \frac{s_{\text{eau}}}{s_{\text{eau salée}}}$$

Manipulation

Préparer 2 bains marie à des températures d'environ 30 °C et 40 °C.

Peser 0,55 g d'acide benzoïque (0,4 g pour l'étude dans la solution aqueuse de chlorure de sodium).

Placer l'acide benzoïque dans un erlenmeyer et ajouter 50 mL d'eau déminéralisée (ou 50 mL de solution de chlorure de sodium à x g/L). (*3)

Agiter un de ces erlenmeyer à t.a et un dans chaque bain marie pendant 30 min environ.

Arrêter l'agitation et laisser le solide se déposer. En prenant soin de ne pas aspirer de solide un volume de 20,0 mL de solution pour le dosage. Si la présence de solide est trop importante on pourra faire un premier prélèvement avec une seringue (thermalisée pour ne pas provoquer de précipitation par refroidissement) munie d'un filtre micropore. Dans tous les cas si du solide se forme lors du prélèvement il faut le récupérer par dissolution dans l'eau pour ne pas fausser le résultat.

Doser par la soude :

Solution à 0.1 M de soude en présence de BBT.

Si besoin la soude devra être étalonner avec de l'acide oxalique.

Questions

- Retrouver les valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour la dissolution de l'acide benzoïque. Commenter les signes de ces grandeurs.
- Comment exploiter ces résultats pour réaliser une recristallisation de l'acide benzoïque.
- Comment évolue la solubilité en présence de sel ? Cela vous semble-t-il cohérent ? Faire un lien avec une technique classique d'extraction en chimie organique.

Expérience de la Frontière Mobile

Thème en lien avec la manipulation :

Électrochimie (conductivité)

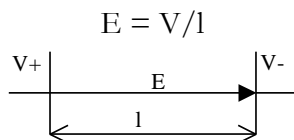
Références

- 1) Atkins, *Physical Chemistry* (Théorie)
- 2) M. Defranchesci *144 manipulations de chimie générale et minérale*, p 35.
- 3) Wilson, p 212
- 4) B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson, C. Mingotaud, *Chimie physique expérimentale*, p. 363
- 5) Girault *Electrochimie Physique et Analytique*

Théorie (pour plus de détails se référer à Atkins)

Mobilité des ions

Lorsque l'on impose une différence de potentiel $V = V^+ - V^-$ entre deux électrodes séparées d'une distance l , le champ électrique entre ces deux électrodes vaut numériquement :



Dans ce champ, un ion de charge ze va subir une force F de norme :

$$F = z \times e \times E = z \times e \times \frac{V}{l}$$

Un ion en mouvement dans la solution subit aussi une force de friction F_f (force de Stokes) opposée et proportionnelle à sa vitesse v , de norme :

$$F_f = K v$$

où s est la vitesse de l'ion et $K = 6\pi\eta a$, avec a le rayon de l'ion, η la viscosité de la solution.

Les deux forces étant de sens opposé, l'ion atteint en régime stationnaire une vitesse limite :

$$v = ze \times \frac{E}{K}$$

La vitesse atteinte par un ion est donc proportionnelle au champ électrique appliqué. Cette constante de proportionnalité est dépendante de l'ion considéré, on la note u , la **mobilité** de l'ion. On a donc :

$$v = u \cdot E, \text{ où } u = \frac{z \times e}{K} = \frac{ze}{\pi\eta 6a}$$

Le tableau ci dessous donne quelques exemples de mobilité :

Ion	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻
Mobilité, u/(10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹ V ⁻¹)	36,23	20,64	5,19	7,62	5,56	7,91	8,09	8,29

Mobilité et conductivité

On a l'habitude de travailler avec les conductivités des ions, celles-ci sont liés à la mobilité par la relation :

$$\lambda_{\pm} = z_{\pm} \cdot u_{\pm} \cdot F$$

Pour la solution en globalité, la conductivité molaire limite vaut donc :

$$\Lambda_m^{\circ} = (z_{+} \cdot u_{+} \cdot v_{+} + z_{-} \cdot u_{-} \cdot v_{-}) \cdot F$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de conductivités limites molaires :

ions	H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻
λ_{\pm} , en mS m ² mol ⁻¹	34,96	19,9 1	5,01	7,35	10,72	7,64	7,81	16,00

Nombre de transport

Le nombre de transport t_i d'un ion donné est la fraction du courant total porté par cet ion :

$$t_i = I_i/I ; \sum t_i = 1$$

Le nombre de transport limite correspond à la limite concentration nulle de l'électrolyte :

$$t^{\circ}_{\pm} = z_{\pm} v_{\pm} \frac{u_{\pm}}{z_{+} v_{+} u_{+} + z_{-} v_{-} u_{-}}$$

Dans le cas particulier où l'électrolyte est symétrique (i.e. $v_{+}=v_{-}$ et $z_{+}=z_{-}$ comme pour CuSO₄),

$$t^{\circ}_{\pm} = u_{\pm}/(u_{+} + u_{-}) = v_{\pm} \lambda_{\pm} / \Lambda^{\circ}_m$$

Mise en œuvre expérimentale

Mise en œuvre expérimentale

Fabrication de l'électrode Ag/AgCl

La cathode utilisé dans le montage est une électrode Ag/AgCl que l'on va faire au préalable. Pour cela :

- Décaper une électrode d'Ag (avec du papier verre et si besoin une solution concentrée en HNO₃).
- Faire une électrolyse dans une solution de HCl 1 M en imposant un courant de 5 mA pendant 10 min.
- Avant de lancer l'électrolyse vérifier les branchements au générateur sachant que l'on veut réaliser l'oxydation de l'Ag.

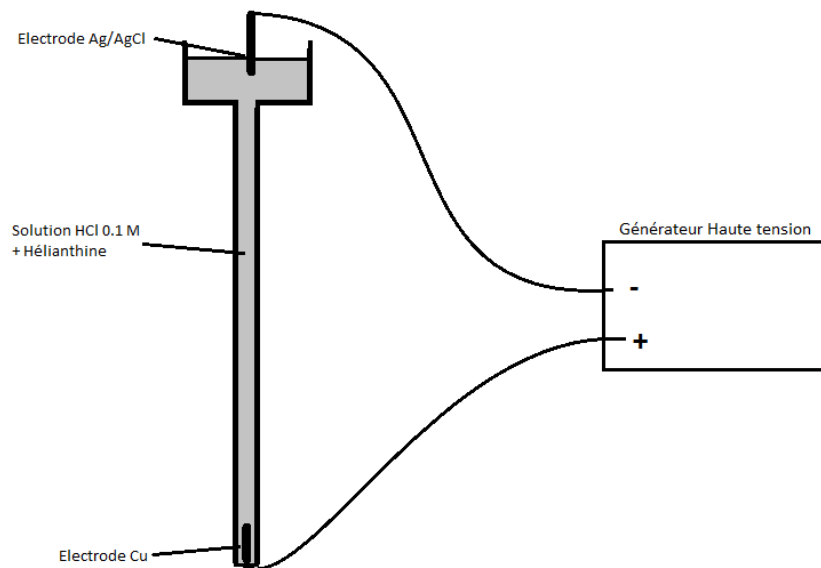
Frontière mobile

Préparer une solution de HCl 0,1 M et ajouter quelques gouttes d'hélianthine.

Mettre en place le dispositif schématisé ci-dessous et le remplir avec la solution précédente en prenant soin qu'il n'y ait pas de bulle d'air dans aucune partie de l'électrolyseur ni fuite au niveau de l'électrode de Cu.

Seuls les protons vont donc migrer vers le haut du tube. Lors de cette migration, le pH de la solution va baisser, et l'indicateur coloré change de couleur. On peut donc aisément suivre cette migration.

Régler une différence de potentielle de 150 V environ pour avoir un courant de 5 mA environ (on fera donc attention à ne pas tenir les fils avec le générateur branché ...). On utilisera le générateur à électrophorèse pour atteindre de telles tensions.



Calcul du nombre de transport

Lorsqu'on impose un courant I pendant un temps t , la frontière va se déplacer d'un volume V .

$$\text{On a } t_{H^+} = \frac{\text{charge déplacé pendant}}{\text{charge totale déplacé}} = \frac{\text{nombre de moles déplacées}}{I \cdot t} = \frac{\widehat{V} \cdot \widehat{C}}{I \cdot t \cdot F \cdot z_{H^+}}$$

avec c la concentration initiale en protons.

Questions

- Quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes ?
- Quels ions assurent la conduction ? Pourquoi peut-on négliger le rôle des ions cuivre (II) en première approximation ?
- Quel est le problème posé par les bulles d'air ?
- Pourquoi prendre une électrode Ag/AgCl ?
- Comparer le nombre de transport mesuré et celui calculé de manière théorique
- Pourquoi doit-on appliquer une ddp aussi importante ?

Détermination de la teneur en iode d'un sel de table

Méthode des ajouts dosés, utilisation d'électrodes spécifiques, théorie de Debye-Hückel

Thème en lien avec la manipulation :

Analyse quantitative (méthode de l'ajout dosé)

Électrochimie (méthode électrochimique d'analyse)

Références

Protocole : BUP978 p1421, *Électrodes sélectives*, R. Grüber *et al.*

Compléments : BUP965 p931, *Méthode des ajouts dosés*, J. Piard *et al.*

Autour des électrodes spécifiques

Un cas connu d'**électrode dite spécifique** est l'électrode de verre : sensible aux ions H_3O^+ , elle fournira une réponse potentiométrique reliée à l'activité de ces ions en solution. On mesure cette réponse en comparant le potentiel de l'électrode de verre au potentiel d'une électrode de référence : un pH-mètre n'est ainsi en réalité qu'un potentiomètre convertissant directement les volts en unités de pH.

Il existe actuellement un grand nombre d'électrodes spécifiques pouvant réagir à la présence d'ions précis (F^- , Na^+ , I^- , K^+ , NO_3^- ...). On se propose ici d'employer des **électrodes sélectives aux ions iodure**. Celles-ci sont constituées d'une membrane polycristalline contenant des sulfures et de l'iodure d'argent. À l'intérieur, une solution contenant des ions iodure reliée au reste du circuit par un fil d'argent sert de référence interne et permet d'estimer la différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de la membrane.

Une électrode sélective à un certain type d'ion voit son potentiel suivre une loi proche de la relation de Nernst : la loi de Nikolski.

$$E = K + \frac{RT}{zF} \ln(a_x)$$

Questions (cf. TD avec Bruno Secordel)

- Comparer avec la relation de Nernst.
- Quels sont les avantages et inconvénients des électrodes sélectives ?
- Quels problèmes peut-on rencontrer en utilisant des électrodes sélectives ?
- Quel amendement peut-on proposer à la loi de Nikolski pour s'appliquer à un cadre plus général et plus adapté à des situations concrètes ?

Autour de l'activité d'une solution

Il n'est pas toujours possible de confondre l'activité d'une espèce en solution et sa concentration comme on souhaiterait le faire pour simplifier les expressions. Il faut moduler cette dernière avec un coefficient, le coefficient d'activité.

$$a_i = \gamma c_i$$

Dans le cas d'espèces ioniques, on va se placer dans le cadre de la théorie de Debye-Hückel. Celle-ci fournit une loi aidant à exprimer le coefficient d'activité :

$$\log(\gamma) = -A\sqrt{I}$$

avec A une constante et I la force ionique de la solution exprimée par $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$

Manipulation 1 : vérification du domaine de validité de la loi de Nikolski

- Préparer 500 mL d'une solution à 1 mol.L^{-1} de chlorure de sodium (correspondant à 29,22 g de NaCl) dans une fiole jaugée.
- Préparer 50 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'iodure de sodium (correspondant à 749 mg de NaI) **dans la solution de NaCl précédente**.

- Prélever 5 mL de cette solution pour préparer 50 mL d'une solution à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de NaI **dans NaCl 1 mol.L⁻¹**, avec une fiole jaugée. Répéter pour obtenir les solutions de NaI de 10^{-3} à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Mesurer la ddp entre l'électrode sélective et l'électrode de référence. Reporter dans un tableau et traiter numériquement.

Questions

- Quelles sont les hypothèses de la théorie de Debye-Hückel ?
- Quel intérêt joue ici la solution de NaCl ?
- Quelle simplification peut-on alors apporter à la relation de Nikolski ?
- Peut-on se placer dans les mêmes conditions pour toutes les électrodes ?
- Donner le domaine de validité de la loi de Nikolski. Discuter des incertitudes.

Autour de la méthode des ajouts dosés

La méthode des ajouts dosés est une **méthode de dosage** applicable à de nombreuses techniques de quantification (potentiométrie, spectrophotométrie, chromatographie, fluorescence, techniques électrochimiques...). Elle consiste à supposer une réponse linéaire entre le signal mesuré S (la réponse) et la concentration en espèce C dans le milieu étudié.

Par **des ajouts successifs de quantités précisément connues** de l'espèce qu'on cherche à doser dans le milieu étudié, on mesure la réponse qu'on reporte sur un graphique. Dans le domaine de linéarité, la courbe obtenue est une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses fournit directement la concentration recherchée.

En effet, on a :

$$E = K - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln([I^-]_{sol}) \text{ avec } [I^-]_{sol} = n_{ajouté}$$

En ajoutant n volume V_a de concentration c_a connu on a donc :

$$E = K - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln\left(\frac{C_0 V_0 + n c_a V_a}{V_0 + V_a}\right) \text{ soit } \exp\left(-E * \frac{\mathcal{F}}{RT}\right) = K' * \frac{+}{V_0 + V_a}$$

En traçant $\exp\left(-E * \frac{\mathcal{F}}{RT}\right)$ en fonction de n on a donc une droite coupant l'axe des abscisses en $n_0 = -\frac{C_0 V_0}{c_a V_a}$.

Manipulation 2 : Détermination de la teneur en iode d'un sel de table

- Introduire 10,0 g de sel iodé dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge **avec de l'eau distillée**.
- Mesurer la ddp entre l'électrode de référence et l'électrode spécifique pour la solution, puis après chaque ajout de 20 μL (utiliser la micropipette) de solution d'iodure à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ préparée dans la manip 1.
- Reporter sur un graphe.

Questions

- Pourquoi les ajouts dosés sont-ils couramment employés pour doser des espèces composées en industrie ? (vin, présence de colorants...)
- Pourquoi n'utilise-t-on pas ici les techniques usuelles ?
- Retrouver la fraction massique en iode du sel de table (en ppm). Comparer avec la valeur attendue de 15 à 20 ppm.
- Discuter sur la validité et la cohérence du résultat

Séparation d'ions Ni^{2+} et Co^{2+} sur résine échangeuse d'ions

Thème en lien avec la manipulation :

Séparations (chromatographie, extraction d'ions métalliques)

Références

Chimie tout: expériences commentées" - S. Haurat-Bentolila, E. Lecorgne et O. Leduc, 1995, ISBN : 978-2-9502444-6-8, p. 97.

Chimie physique expérimentale" B. Fosset, C. Lefrou, A. Masson et C. Mignotaud, 2000, ISBN : 978-2705663926, p. 230.

<https://www.lelementarium.fr>

Les résines échangeuses d'ions

Ce sont de minuscules billes de plastique, d'un diamètre d'environ 0,6 mm. Ces billes sont poreuses et contiennent de l'eau, invisible et inamovible. On mesure la teneur en eau et on l'exprime en "taux d'humidité". La structure de la résine est un polymère sur lequel un **ion fixe** a été fixé de façon permanente. Cet ion ne peut pas être enlevé ou remplacé : il fait partie de la structure. Pour préserver la neutralité électrique de la résine, chacun de ces ions fixes doit être neutralisé par un **contre-ion** de charge opposée. Ce contre-ion est mobile et peut sortir de la résine ou y entrer. La Figure 1 représente schématiquement des billes échangeuses de cations et d'anions. Les lignes représentent le squelette polymère de la résine : il est poreux et contient de l'eau. Les ions fixes de la bille échangeuse de cations sont des sulfonates (SO_3^-) attachés au squelette. Dans cette image, les ions mobiles sont des cations sodium (Na^+). Les résines échangeuses de cations, comme l'Amberjet 1000, sont souvent livrées sous avec de cations sodium.

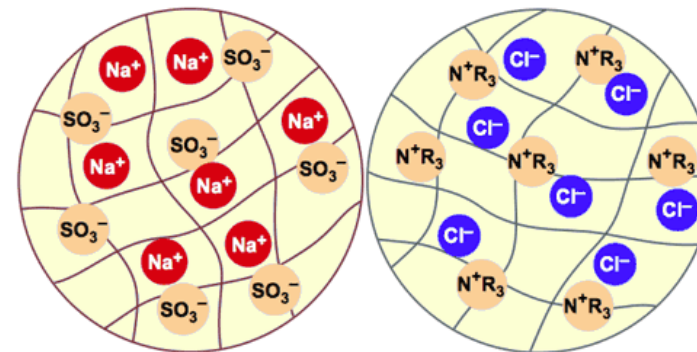


Figure 1. Représentation schématique de billes de résines échangeuses de cations et d'anions

La bille échangeuse d'anions a un squelette très semblable. Les groupes fonctionnels sont ici des ammoniums quaternaires, donc des cations, représentés par la formule N^+R_3 ; une formule plus précise serait $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$. Les ions mobiles présents dans la bille d'échangeur d'anions sont ici des anions chlorure (Cl^-). La forme chlorure est également la forme de livraison de beaucoup d'échangeurs d'anions. Tout ion pénétrant dans la résine produit la sortie d'un ion de même charge pour préserver l'électroneutralité. C'est ce que l'on appelle **l'échange d'ions**. Seuls les ions de même signe sont échangés. On ne peut pas produire une résine qui échangerait à la fois les cations et les anions, car les cations fixes à l'intérieur de la bille neutraliseraient les anions fixes, et aucun échange avec le monde extérieur ne serait possible. Il faut donc fabriquer séparément les résines échangeuses de cations et les résines échangeuses d'anions.

Résines échangeuses d'anions

On utilise principalement des copolymères réticulés polystyrène /divinylbenzène (Figure 2), capables de résister à l'écrasement dans la colonne et se présentant sous forme de petits billes sphériques.

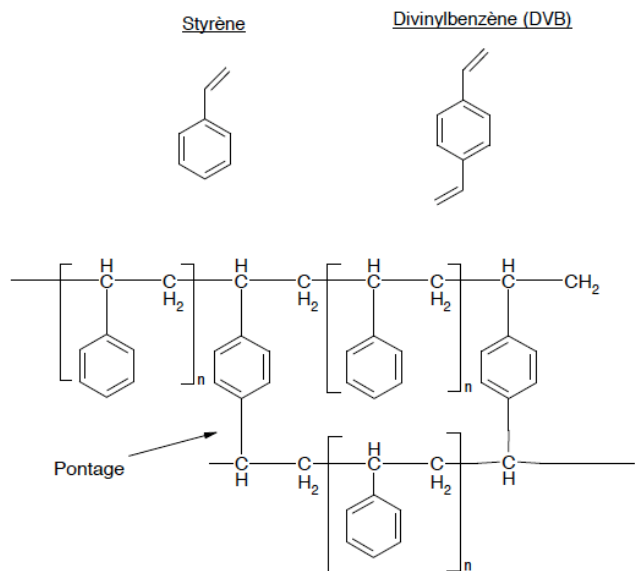


Figure 2. Copolymères réticulés polystyrène / divinylbenzène

Dans le cas de la résine utilisée lors de ce TP (*Amberlite® IRA-400*) ce copolymère est fonctionnalisé par des groupements ammonium quaternaire N^+R_3 et les ions mobiles sont des anions chlorure (Cl^-). La taille des billes est de 20-25 mesh (840-710 μm) et le taux d'humidité 40-47 %.

Propriétés

Related Categories	Amberlite, Amberlite Strong Anion Exchangers, Analytical/Chromatography, Anion, Anion Exchange Media, Plus...
limit	60 °C max. temp. 77 °C max. temp.
cross-linkage	8%
moisture	40-47%
matrix	styrene/divinylbenzene (gel)
matrix active group	quaternary ammonium functional group
particle size	20-25 mesh

Figure 3. Propriétés de la résine *Amberlite® IRA-400*, chez *Aldrich*.

Contexte de la manipulation (pour plus de précisions voir l'élémentarium)

Le Cobalt est un sous-produit des minerais de Ni. Afin d'obtenir du Ni pur il faut donc les séparer. Par ailleurs, il n'existe pas de mines de Cobalt il est extrait en tant qu'impureté soit des minerais de Ni soit de ceux de Cu.

Les ions Co^{2+} et Ni^{2+} ont des propriétés physico-chimiques (pH de précipitation et E^0) on ne peut donc pas les séparer par précipitation ou des méthodes électrochimiques.

Industriellement, la technique de choix est une extraction liq-liq en présence d'un ligand (*Cyanex®*). Cependant, la chromatographie échangeuse d'ions peut être utilisée en hydrométallurgie notamment pour séparer le Cobalt et le Nickel du Zinc.

Protocole expérimental

- Remplir une colonne fine munie d'un fritté et d'un robinet de résine Amberlite au 2/3 du volume environ.
 - Laver la résine avec :
 - 25 mL de H₂O
 - 25 mL de HO⁻ (1 M)
 - 25 mL de H₂O
 - 25 mL de HCl (9M)
 - Préparer un mélange de Co²⁺ et de Ni²⁺ en versant dans un bécher :
 - 1 mL de NiCl₂ à 1 M
 - 0.5 mL de CoCl₂ à 0.1 M
 - 8 mL de HCl à 9 M
 - Verser cette solution sur la colonne et éluer avec HCl 9M
 - Récupérer une première fraction incolore (10 mL environ) puis lorsque une couleur verte commence à sortir changer de fraction.
 - Eluer avec HCl 9 M tant que NiCl₂ sort (20-30 mL)
 - Eluer alors avec H₂O, récupérer une fraction incolore (environ 10 mL) puis une autre fraction contenant la solution bleue ou rose de Cobalt (la couleur dépend de la présence de HCl résiduel)
 - Verser la solution contenant NiCl₂ dans une fiole de 50 mL et compléter avec de l'eau distillée.
 - Verser la solution contenant CoCl₂ dans une fiole de 50 mL et compléter avec de HCl 9 M.
-
- **Solution de Ni²⁺** : enregistrer le spectre UV-visible entre 300 et 1000 nm et déterminer la quantité de Ni²⁺ récupérée en utilisant une droite d'étalonnage avec 3-4 solutions de NiCl₂ de concentrations adaptées ($\epsilon \sim 5-10 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).
 - **Solution de Co²⁺** : Enregistrer le spectre UV-visible entre 300-1000 nm et déterminer la quantité de Co²⁺ à partir d'une droite d'étalonnage de la solution de CoCl₂ dans HCl 9 mol.L⁻¹ ($\epsilon \sim 400-500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

Questions

1. Faire un schéma de complexes impliqués à chaque étape de l'expérience réalisée.
2. Comparer les spectres UV-visible des complexes [Ni(H₂O)₆]²⁺, [Co(H₂O)₆]²⁺ et [CoCl₄]²⁻. Indiquer la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ pour chaque complexe en utilisant la Loi de Beer-Lambert et interpréter le spectre: position et nombre de bandes observées, structure fine des bandes et valeur de ϵ .
3. Déterminer le rendement de séparation des ions Ni²⁺ et Co²⁺.
4. Comment pourrait-on améliorer la séparation de ces ions?
5. A votre avis pourquoi le complexe [NiCl₄]²⁻ ne se forme pas ?