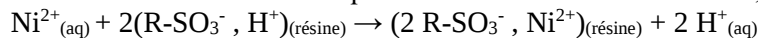


## Analyse de protocole expérimental : dosage des ions nickel d'un effluent industriel E

### Principe :

On dispose d'une résine échangeuse de cations, de type  $\text{R-SO}_3^-\text{H}^+$  : il s'agit d'un polymère à chaîne carbonée présentant de nombreux groupements sulfonate  $\text{SO}_3^-$  tels que sur chacun d'eux est fixé un ion  $\text{H}^+$  lorsque la résine est correctement préparée.

Si on fait passer sur cette résine l'effluent E qui est une solution de cations  $\text{Ni}^{2+}$ , on réalise la réaction d'équation :



L'échange est quantitatif : si l'on verse  $n$  mole d'ions  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$  par le haut de la colonne de résine, on récupère en sortie (en bas de la colonne de résine)  $2n$  mol d'ions  $\text{H}^+$  qui pourront s'associer à l'eau de la solution et former  $2n$  mol d'ions oxonium.

Ces ions oxonium sont ensuite dosés par une solution de soude de concentration précisément connue.

**Le résultat de ce dosage permettra de déterminer la concentration en  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$  dans E.**

### Le dispositif :

Pour qu'il y ait un maximum de groupes sulfonate en contact avec les espèces chimiques présentes dans les solutions que l'on va faire couler sur la résine, celle-ci se présente sous la forme de petites billes que l'on place dans une colonne de verre positionnée verticalement. Le haut de la colonne est ouvert (pour y verser des liquides). Au bas de la colonne on trouve une grille (pour arrêter les billes de résines) et un robinet (pour contrôler le liquide qui peut sortir).

Le liquide qui s'écoule en bas de la colonne de résine et que l'on collecte est appelé éluat.

### Présentation du protocole expérimental :

#### **Préparation de la résine.**

- La résine a été traitée par une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  dans laquelle elle baigne encore.
- Repérer le pH de l'eau déminéralisée grâce à un papier pH.
- Faire s'écouler le liquide surnageant au-dessus de la résine. Rincer la résine avec de l'eau déminéralisée jusqu'à « neutralité » de l'éluat (papier pH). La résine ne doit cependant jamais être en contact de l'air.
- Vérifier que l'éluat ne contient plus non plus d'ions chlorure grâce à un test au nitrate d'argent.

#### **Échange d'ions.**

- Faire s'écouler le liquide au-dessus de la résine (La résine ne doit cependant jamais être en contact de l'air dans toute la procédure qui suit)

Prélever  $V_E = 5 \text{ mL}$  de l'effluent (E) à doser et les faire passer à travers la résine en faisant couler le liquide le long de la paroi de la colonne.

- Éluer avec de l'eau déminéralisée en faisant couler le liquide le long de la paroi de la colonne.

On utilisera entre 30 à 50 mL d'eau déminéralisée versée par fraction de 5 mL en utilisant un pipeton en plastique.

Régler le débit de la colonne afin que l'écoulement se fasse lentement (1 goutte toute les 2 s). Récupérer dans un bécher de 150 mL la totalité de l'éluat : le volume total ne doit pas dépasser 100 mL. On vérifiera que la totalité de la solution (E) est bien passée à travers la colonne en utilisant le papier pH.

#### **Dosage colorimétrique par la soude étalonnée.**

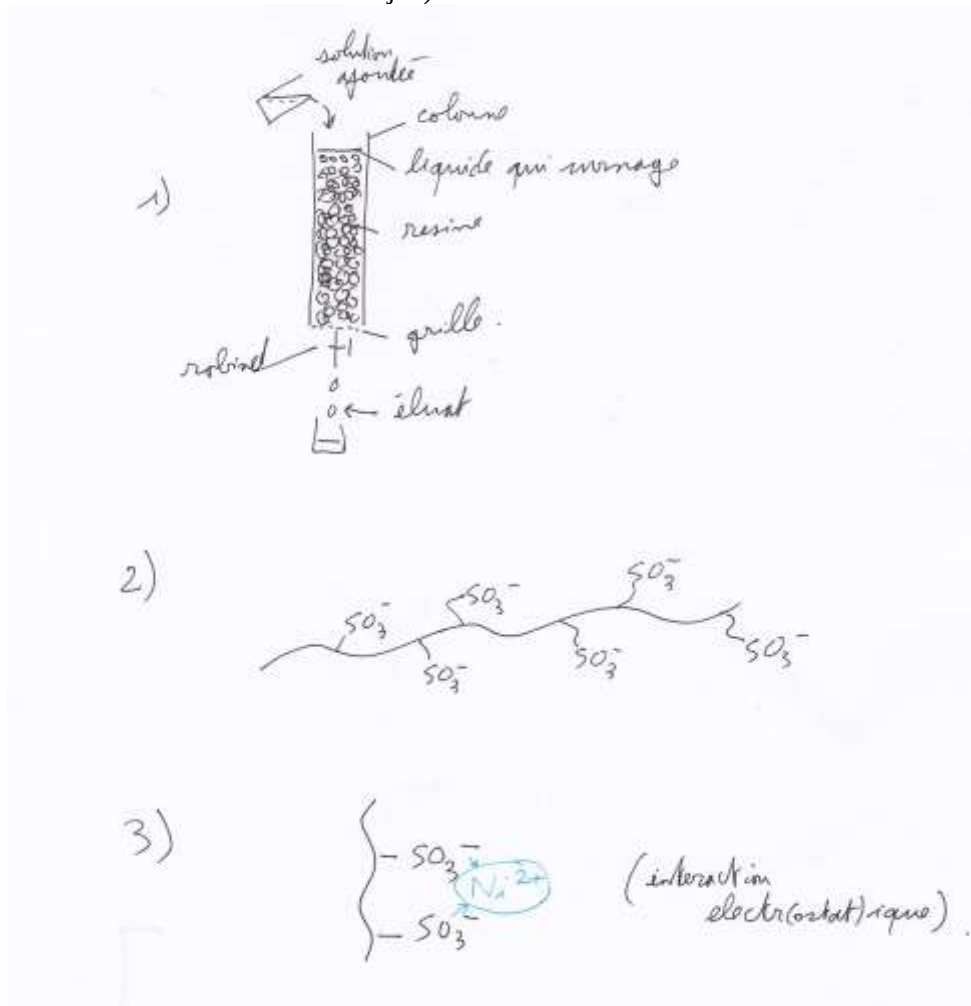
- Doser les ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  libérés par la résine, à l'aide de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré. On appelle  $V_{BE}$  le volume de soude versé à l'équivalence.  $V_{BE} = 11,4 \text{ mL}$ .

#### **Régénération de la résine.**

- Régénérer la résine en utilisant une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Verser cette solution par fraction de volume égale à 5 mL et interrompre l'éluat lorsque le pH de l'éluat convient.

## Questions

- 1) Proposer un schéma du dispositif.
- 2) Proposer un schéma simplifié d'une chaîne du polymère constituant la résine.
- 3) Proposer un schéma de l'interaction permettant de fixer un ion  $\text{Ni}^{2+}$  sur la résine (on justifiera en identifiant la nature des interactions mises en jeu).



- 4) Indiquer le rôle des rinçages à l'eau déminéralisée. Quel serait le type d'erreur sur le dosage en l'absence de ces rinçages ?

**La résine est initialement immergée dans de l'acide chlorhydrique, il y a donc dans la colonne des ions  $\text{H}^+$  fixés sur la résine mais aussi des ions  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$  dans la solution qui l'entoure. Ce sont ces derniers qu'il faut évacuer par rinçage avant d'ajouter la solution E, sinon ils seront dosés eux aussi (avec les ions  $\text{H}^+$  décrochés de la résine lors de l'apport d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ ) et cela faussera le résultat.**

- 5) Lors de la description de la préparation de la résine, pourquoi a-t-on écrit le mot « neutralité » (de l'éluat) entre guillemets ?

**Il faut en fait que l'éluat ait le même pH que l'eau déminéralisée utilisée. Si celle-ci a, par exemple un pH égal à 6, on saura que l'on peut arrêter de rincer lorsque le pH de l'éluat est égal à 6.**

- 6) Qu'observerait-on s'il restait des ions chlorures ? Ecrire l'équation de réaction correspondante.

**Formation d'un précipité de chlorure d'argent selon la réaction d'équation :  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$**

- 7) Avec quelle verrerie doit-on prélever les 5,0 mL de (E) ?

**A valeur donnée avec précision (« 5,0 »), verrerie de précision : pipette jaugée de 5,0 mL.**

- 8) Quel pH doit indiquer le papier lorsque toute la solution E a été élue ?

**Un pH très acide (très faible) dans la mesure où de nombreux ions  $\text{H}^+_{(\text{aq})}$  sont maintenant présents dans la solution élue, ces ions étant libérés de la résine parce que remplacés à la surface de celle-ci par des ions  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ .**

- 9) Si l'on considère à titre d'exemple que l'on a élué environ 50 mL de liquide {échantillon de E + eau}, estimer la durée de l'éluion.
- Une goutte c'est environ 0,05 mL. Nous avons donc élué environ  $50 / 0,05 = 1000$  gouttes. Avec un débit conseillé d' 1 goutte toute les deux secondes, cela va durer 2000 s (33 min 20 s).**
- 10) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$**
- 11) Considérant que la réaction de dosage est très rapide, pourquoi peut-on, à priori, considérer qu'elle est aussi unique ? **Si nous regardons bien les formules développées de Lewis des ions oxonium et hydroxyde (à vous de les reproduire), nous remarquons qu'il ny a pas autre chose que des liaisons O-H à couper ou à former. L'éventualité de la formation d'une liaison O-O est à priori à exclure (ceci pourra être commenté en détail en classe).**
- 12) Avez-vous des informations qui vous permettent de soupçonner que la réaction de dosage est totale ? **La (valeur) constante (caractéristique de l') d'équilibre de cette réaction est  $1/K_e$  soit  $10^{+14}$ . Cette valeur très élevée indique clairement que la réaction peut être considérée comme totale.**
- 13) Choisir judicieusement un indicateur coloré pour ce dosage.
- Nous avons reconnu la réaction de dosage « acide fort par base forte », nous avons repéré que le produit de cette réaction est l'eau, ce qui indique un pH = 7 à l'équivalence (réponse simplifiée). Un indicateur coloré dont la zone de virage contient pH = 7 sera donc approprié : Le BBT, par exemple (bleu de bromothymol)**
- 14) Pourquoi le volume final d'éluat ne doit-il pas être trop important ? **Afin de pouvoir détecter correctement le saut de pH à l'équivalence (réponse simplifiée)**
- 15) Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dosés.
- $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_B V_{BE}$**
- 16) Donner l'expression littérale de la quantité de matière d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  échangés avec la résine.
- $n_{\text{Ni}^{2+}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} / 2 = \frac{c_B V_{BE}}{2}$**
- 17) En déduire la concentration  $C_{\text{Ni}}$  en ions nickel de l'effluent (E).
- $C_{\text{Ni}} = \frac{n_{\text{Ni}^{2+}}}{V_E} = \frac{c_B V_{BE}}{2V_E} = \frac{0,05 \times 11,4}{2 \times 5} = 5,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**
- 18) Expliquer ce qui se produit (chimiquement) lors de la phase de régénération de la résine.
- Des ions  $\text{H}^+$  vont être massivement apportés grâce à la solution acide et vont remplacer les ions  $\text{Ni}^{2+}$  à la surface de la résine.**
- 19) Que vaut le pH « convenable » du liquide qui s'écoule au bas de la colonne une fois la résine régénérée ?
- Très acide, très bas (voir réponses à des questions précédentes, vous devez trouver la proposition cohérente). Pour être certain que la résine est régénérée, c'est-à-dire que tous les sites sulfonate ont fixé leur  $\text{H}^+$ , il faut particulièrement constater que la solution acide versée demeure inchangée, c'est-à-dire qu'elle ne perd plus d'ions  $\text{H}^+$  car il n'y a plus de site disponible sur la résine. Il faut donc plutôt répondre : « le pH de l'éluat doit être le même que celui de l'acide chlorhydrique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ .**