

TP1 : Détermination de la teneur en oxyde de calcium dans un ciment par iodométrie.

1° Présentation du TP.

La détermination de la teneur en chaux libre (oxyde de calcium de formule CaO) dans un ciment est une analyse essentielle dans le contrôle du ciment. En effet, de grandes quantités d'oxyde de calcium modifient ses propriétés mécaniques : elles provoquent son gonflement en passant sous forme Ca(OH)_2 et diminuent ainsi sa résistance.



La teneur en CaO libre acceptable pour un ciment doit être inférieure à 1,5 %. Le plus souvent, elle est comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

Le TP se déroule en deux étapes.

- 1- Extraction du CaO libre contenu dans un échantillon de ciment avec de l'éthylèneglycol. Filtration sur verre fritté du mélange obtenu.
- 2- Traitement du mélange obtenu par iodométrie (dosage en retour) permettant de retrouver la quantité d'oxyde de calcium libre présente dans l'échantillon de ciment.

2° Protocole expérimental.

La lecture préalable de l'ANNEXE peut être utile avant de manipuler.

1- Extraction de l'oxyde de calcium.

*Peser m (échantillon)= 3,0 g de ciment. Mettre l'échantillon dans un erlenmeyer puis ajouter 30 mL environ d'éthylèneglycol.

**Adapter un réfrigérant à air, agiter manuellement et mettre le mélange obtenu au bain marie, thermostat : 70 °C pendant 20 minutes. Agiter de temps en temps (Utiliser alors le gant thermique).

On peut dans l'attente, passer à la partie 2-a du TP.

***Filtrer ensuite sous vide avec précaution en utilisant le verre frité. Rincer le contenu de l'erlenmeyer et le résidu sur le filtre à l'aide d'environ 15 mL d'éthanol à 96 %.

***Verser le filtrat dans erlenmeyer de 200 mL dans lequel sera réalisé le titrage de la partie 2.

Pour la suite, on considère que le solvant est un mélange d'eau, d'éthanol et d'éthylèneglycol.

2- Dosages.

2-a- Dosage à blanc destiné à déterminer la concentration « précise » de la solution d'acide chlorhydrique.

*Dans la burette , mettre la solution de thiosulfate de sodium de concentration notée C_1 .

**Introduire dans un erlenmeyer de 200 mL environ :

- 30 mL d'éthylèneglycol.
- 15 mL d'éthanol à 96 %.

**Puis :

-Un volume $V_2 = 5,0$ mL d'acide chlorhydrique prélevé à la pipette jaugée de concentration notée C_2 .

***Et enfin environ :

- 20 mL d'une solution d'iodate de potassium.
- 5 mL d'une solution iodure de potassium à 10 %.

Une coloration jaune/orangée apparaît dans le mélange .

***Titrer alors le diiode formé à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium contenue dans la burette jusqu'à l'équivalence (Disparition complète de la coloration). On ajoutera quelques gouttes d'amidon avant l'équivalence pour accentuer la coloration de la solution. On note alors le volume V_1 obtenu.

2-b- Dosage du CaO libre contenu dans le filtrat obtenu au 1-.

*Au filtrat, ajouter :

- $V_3 = 20,0$ mL d'acide chlorhydrique de concentration C_2 .

**Puis environ :

- 20 mL d'iodate de potassium.
- 5 mL d'iodure de potassium à 10 %.

***Doser alors le diiode formé en utilisant la même méthode que précédemment. On restera vigilant à l'approche de l'équivalence car ce dosage ne pourra être renouvelé. On notera V_4 , le volume de thiosulfate de sodium ajouté.

3° Exploitation.

Cette exploitation est composée de quatre parties. Ces parties vont nous permettre d'évaluer la teneur en oxyde de calcium libre dans le ciment et de préparer les questions écrites posées au concours régional écrit de janvier 2018 !

- 1- Analyse du dosage à blanc.
- 2- Analyse de l'extraction et dosage des CaO libres. Aspect qualitatif.
- 3- Calcul de la teneur en CaO libre dans le ciment étudié.
- 4- Un peu de ...cristallographie. Etude du cristal d'oxyde de Calcium.

Un certain nombre d'informations utiles se trouve en ANNEXE.

1- Analyse du dosage à blanc .

A- Formation de diiode.

- 1) A partir des couples : IO_3^-/I_2 , I_2/I^- , écrire l'équation-bilan de la réaction se produisant entre les ions iodate IO_3^- et les ions iodure I^- en milieu acide (présence d'ions hydrogène : H^+).
- 2) Quelle est alors la couleur du mélange réactionnel avant dosage ?
- 3) Quelle en est la raison ?
- 4) En supposant que les ions iodate et iodure sont en excès, donner la relation entre la quantité de matière d'ions H^+ introduits notée $n(\text{H}^+)$ et la quantité de diiode formée : $n(\text{I}_2)$.

B- Le dosage du diiode.

- 1) Ecrire la réaction support du dosage entre les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et le diiode : I_2 .
- 2) Ecrire la relation à l'équivalence entre la quantité de matière de diiode : $n(\text{I}_2)$ et la quantité de matière d'ions thiosulfate : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.
- 3) Dédurre des questions : A-4) et B-2), la relation entre la quantité d'ions $n(\text{H}^+)$ introduite et la quantité d'ions thiosulfate versée notée $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$.
- 4) Exprimer alors cette relation en utilisant les grandeurs : C_1 , C_2 , V_1 et V_2 .

2- Analyse de l'extraction et dosage des CaO libres.

L'oxyde de calcium CaO qui est une base forte réagit avec l'éthylène glycol de façon totale pour former un complexe : le glycolate de calcium ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) Ca^{2+} et de l'eau. **Réaction 1.**

L'ajout d'acide chlorhydrique permet la reformation de l'éthylène glycol et la libération des ions Ca^{2+} . **Réaction 2.**

- 1) Ecrire l'équation de la réaction entre l'oxyde de calcium et l'éthylène glycol. **Réaction 1.**
- 2) Préciser les espèces présentes dans le filtrat avant l'ajout d'acide. En supposant que les ions iodate et iodure sont en excès, quelles sont les espèces présentes dans le filtrat après ajout de l'acide, des ions iodure

et iodate ?

- 3) Quelle est alors la couleur du filtrat, après introduction de l'acide chlorhydrique ? Après ajout des ions iodate et des ions iodure ?
- 4) Ecrire l'équation de la réaction quand on ajoute l'acide chlorhydrique
Réaction 2.
- 5) En déduire une relation entre la quantité de matière en ions H^+ qui ont été consommés lors de cette réaction : $n_1(H^+)$ et la quantité de matière en CaO : $n(CaO)$ que contenait l'échantillon. On considère que pour chaque molécule d'oxyde de calcium qui a réagi, il se forme un ion Ca^{2+} .
- 6) Rappeler l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout des ions iodate et iodure avec les ions H^+ qui n'avaient pas réagi avec CaO .
- 7) En déduire une relation entre la quantité de matière en ions H^+ qui ont été consommés lors de cette réaction : $n_2(H^+)$ et la quantité de matière en diiode formé notée : $n(I_2)$.
- 8) Montrer à partir des question 5) et 7) que $n(H^+)_{total} = 2(nCaO + n(I_2))$.
- 9) Rappeler l'équation de la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate. En déduire une relation entre $n(I_2)$ et $n(S_2O_3^{2-})$, quantité d'ions thiosulfate ajoutée à l'équivalence.
- 10) Montrer que $n(CaO) = (n(H^+)_{total})/2 - n(S_2O_3^{2-})/2$. Puis que

$$n(CaO) = C_1(V_1V_3 - V_2V_4) / 2V_2.$$

- 11) En déduire l'expression de la masse d'oxyde de calcium formé.
- 12) Et enfin celle de sa fraction massique dans le ciment notée : $x(CaO)$ en fonction de $m(CaO)$ et de la masse initiale de ciment appelé échantillon. Sa valeur est $m(\text{échantillon}) = 3,0 \text{ g}$.

3- Calcul de la teneur en CaO libre dans le ciment étudié.

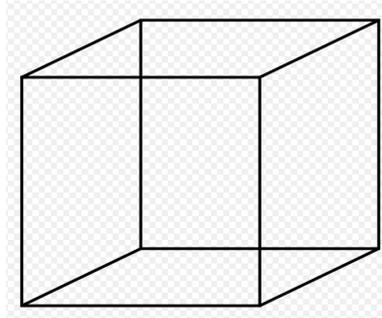
C_1	$1,00, 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
V_2	5,0 mL
V_3	20,0 mL
V_1 (issu du premier dosage)	
V_4 (issu du deuxième dosage)	
m (échantillon)	
$n(CaO)$	
$m(CaO)$	
$x(CaO)$	

Sachant que la teneur en CaO libre acceptable pour un ciment doit être inférieure à 1,5 % (le plus souvent comprise entre 0,5 et 1,5 %), commenter les résultats obtenus.

4- Un peu de ...cristallographie. Etude du cristal d'oxyde de Calcium.

L'oxyde de calcium cristallise dans une structure cubique de type NaCl. Les ions oxyde se situent au sommets de la maille cubique et au centre de chacune des faces. Les ions calcium sont, eux, au milieu des arêtes et au centre du cube.

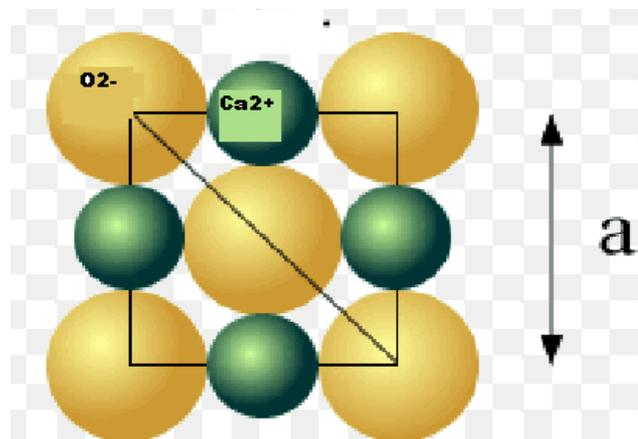
- 1) Représenter la maille cubique d'oxyde de calcium.



- 2) Vérifier qu'il y a bien 4 ions oxyde et 4 ions calcium par maille.

Le paramètre de maille est noté a , c'est la longueur d'une arête du cube.

- 3) A partir de la structure compacte ci-dessous, calculer sa valeur.



On donne : rayon (calcium)=99 pm et rayon (oxyde)=142 pm.

La compacité (ou taux de remplissage) d'un édifice cristallin est le rapport du volume total des sphères d'une maille à celui de la maille qui les contient. C'est le taux d'occupation réel de l'espace.

- 4) Calculer la compacité de l'oxyde de calcium.

La masse volumique est le rapport de la masse d'une maille par son volume.

- 5) Exprimer la masse volumique du cristal en fonction des masses molaires $M(\text{Ca}^{2+})$, $M(\text{O}^{2-})$, de la constante d'Avogadro (N_A), et de a , paramètre de la maille.
- 6) Vérifier que la masse volumique de l'oxyde de calcium est $3,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

ANNEXE.		
Masse Molaire en g.mol⁻¹.		
Hydrogène H : 1,0 Oxygène O : 16,0 Soufre S: 32,1	Iode I : 126,9 Potassium K:39,1	Sodium Na:23,0 Calcium : 40,1
Les réactifs en présence.		
L'éthylèneglycol (ou éthane-1,2-diol). 	Sa formule semi-développée est : HO-CH ₂ -CH ₂ -OH. C'est un liquide visqueux soluble dans l'eau et l'éthanol, nocif en cas d'ingestion. Il bout à 198 °C pour p=1 bar	
L'éthanol. 	Sa formule est C ₂ H ₅ OH, il est facilement inflammable. Il bout à 78 °C pour p=1 bar.	
L'iodate de potassium.	Il a pour formule : KIO ₃ .	
L'iodure de potassium.	Sa formule est KI. Une solution à 10 % est une solution contenant 10 g de KI dans 100 g de solution.	
Le diiode. 	I ₂ est un solide en paillettes nocif par ingestion, irritant pour la peau et les muqueuses. En solution aqueuse (en présence d'ions iodure : I ⁻) ou en solution dans un mélange éthanol/éthylèneglycol, il peut prendre une couleur jaune pâle à marron foncé. L'amidon d'amidon forme un complexe avec le diiode. Il « encage » la molécule et donne une couleur bleue foncée au mélange.	
Le thiosulfate de sodium.	Il est fourni à l'état pentahydraté. Il a pour formule : Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O.	
Couples rédox mis en jeu.		
$\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ I_2 / I^- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		
La constante d'Avogadro N _A est prise égale à 6,02.10 ²³ mol ⁻¹ .		

Matériel nécessaire au TP.

- Lunettes.
- Pissette d'eau distillée.
- 1 propipette + pipettes jaugées de 5,0 et 20,0 mL.
- 1 entonnoir.
- 1 spatule.
- 1 balance + verre de montre.
- Eprouvettes graduées de 10 et 100 mL.
- Fiole à filtrer +joint+verre frité.
- 1 trompe à eau.
- Burette de 25,0 mL.
- 2 erlenmeyer de 200 mL.
- Aimant.
- Agitateur magnétique.
- 3 béchers de 100 mL.
- 1 agitateur en verre.
- 1 dispositif de chauffage au bain mari.
- 1 support de fixation métallique.
- 2 pinces métalliques + noix.
- 1 thermomètre.

Réactifs utilisés.

- Ciment rapide solide de la marque Bostik.
- 1 flacon d'iodure de potassium à 10 %.
- 1 flacon d'iodate de potassium à $5,10^{-3}$ mol.L⁻¹.
- 1 flacon de thiosulfate de sodium de concentration $C_2=1,0.10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 1flacon d'acide chlorhydrique de concentration C_2 à 3.10^{-2} mol.L⁻¹.
- 1 flacon d'éthanol à 96 %.
- Ethylèneglycol.