

C20 - Caractérisation et dosage d'ions en solution aqueuse

Prérequis :

Spectrophotométrie, conductimétrie et potentiométrie

Bibliographie :

100 manipulations de chimie (générale et analytique)

La chimie expérimentale (générale), Le Maréchal

Les ions sont des molécules ou atomes portant une charge. On ne les retrouve qu'en solution. En effet, dans le cas d'une solution aqueuse, c'est la polarité de la molécule d'eau qui permet la séparation et la stabilisation des charges positives et négatives.

On distingue deux catégories d'ions : les cations (chargés positivement) et les anions (chargés négativement). Ces ions rentrent en jeu lors de réactions de précipitation et de complexation qui permettent leur caractérisation et leur dosage dans certains cas. De plus ils assurent la conductivité d'une solution permettant aussi une étude conductimétrique.

Nous allons, au cours de cette leçon, étudier quelques ions et monter des méthodes de dosage ainsi que leurs applications.

1. LES IONS CHLORURE Cl^-

On retrouve des ions chlorure dans de nombreux milieux et produits. L'eau de mer en est naturellement riche (32g/L). On va ici s'intéresser à la présence de ces ions dans une eau minérale dégazéifiée.

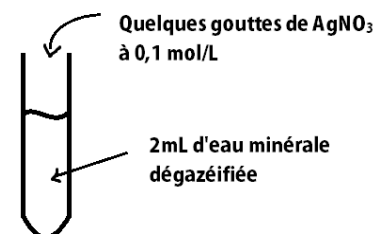
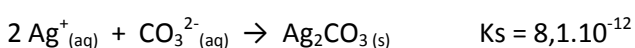
Pour ces expériences, on choisira de préférence une eau minérale contenant une haute concentration en ions chlorures. L'eau de Vichy en est un bon exemple.

1.1. Mise en évidence (Le Maréchal)

Dans un tube à essai, on verse un peu d'eau minérale dégazéifiée que l'on acidifie. L'eau étant parfaitement claire, quand on ajoute quelques gouttes de nitrate d'argent, on constate l'apparition d'un précipité blanc de chlorure d'argent.

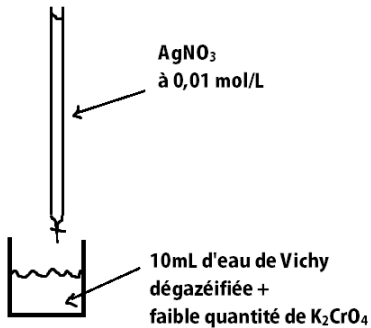


La réaction avec des ions carbonates présents en solution peut concurrencer celle avec les ions chlorure. C'est la raison pour laquelle on doit dégazéifier au préalable l'eau minérale.

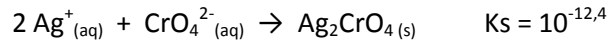


1.2. Dosage par la méthode de Mohr (Le Maréchal)

NB : Les concentrations et volumes sont donnés pour le cas de l'eau de Vichy (riche en ions chlorure). Dans le cas d'autres eaux minérales, il est nécessaire d'adapter l'expérience.



On dose 10mL d'eau minérale avec une solution de nitrate d'argent. Comme on l'a vu ci-dessus, la réaction forme un précipité blanc. Pour repérer l'équivalence, on ajoute quelques gouttes de dichromate de potassium. Les ions chromate forment un complexe rouge avec les ions argent lorsque ceux-ci sont en excès.



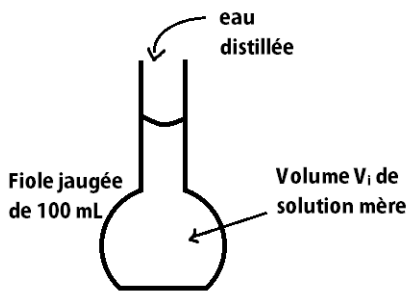
NB : On peut démontrer par le calcul que la solubilité des ions chromates au contact d'ions argent est nettement supérieure à celle des ions chlorure. (voir annexe)

On mesure $V_{\text{eq}} = 6,9\text{mL}$. On a donc $[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{eq}} \cdot C_{\text{Ag}^+}}{10\text{mL}} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Ceci correspond à une concentration massique $[\text{Cl}^-] = 245 \text{ g/L}$. On est très proche de la valeur indiquée sur l'emballage (235mg/L).

2. LES IONS PERMANGANATE MnO_4^- (Le Maréchal)

Les ions MnO_4^- sont caractérisés par leur coloration violette. On les retrouve dans la Liqueur de Dakin, un antiseptique dont le principe actif est l'ion hypochloreux. Ils y jouent un rôle stabilisateur.

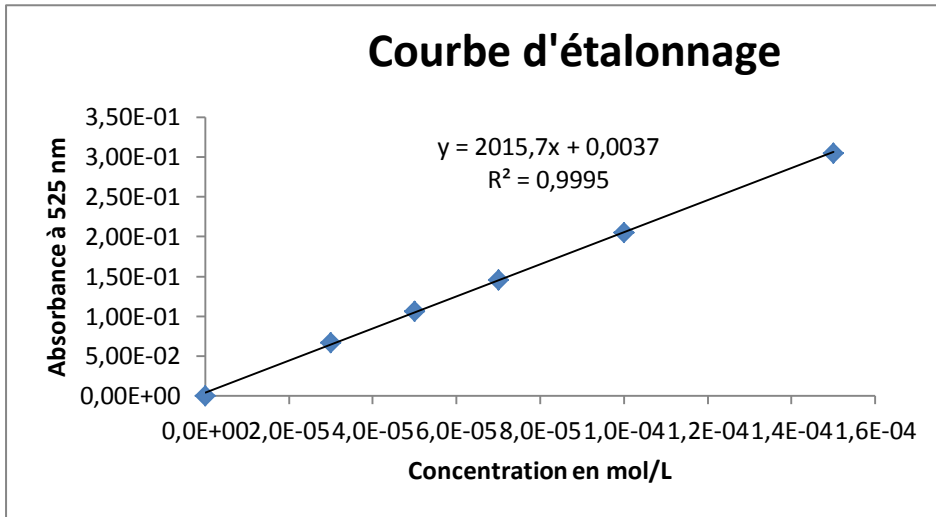


On va réaliser un dosage spectrophotométrique. Celui-ci nécessite la création d'une courbe d'étalonnage à partir de plusieurs solutions de permanganate de potassium à différentes concentrations. On part d'une solution mère de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ pour fabriquer les solutions filles dont on va mesurer l'absorbance. Pour ce faire, on choisit de se placer à 525 nm où l'absorbance est maximale.

V_i (mL)	$[\text{MnO}_4^-]$ (mol/L)	A (525nm)
0	0,0E+00	0,00E+00
3	3,0E-05	0,067
5	5,0E-05	0,106
7	7,0E-05	0,146
10	1,0E-04	0,205
15	1,5E-04	0,304



A partir des mesures, on peut tracer la courbe d'étalonnage suivante. Une régression linéaire permet d'obtenir la relation $A = \frac{A}{2015,7} \cdot C$.



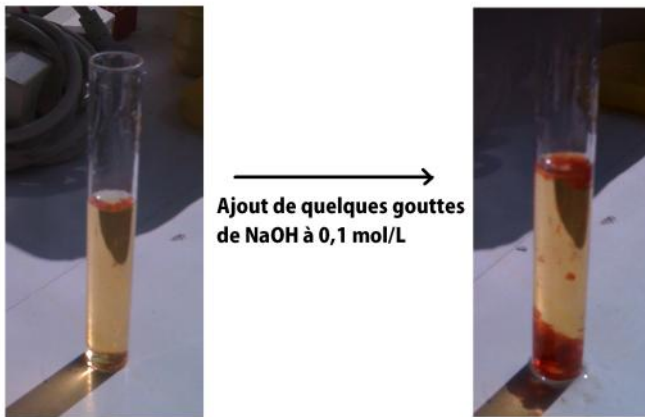
Ensuite on mesure l'absorbance de la liqueur de Dakin. On mesure $A = 0,126$. On en déduit que la concentration de la solution est $C = 5,99 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$.

3. LES IONS FERRIQUES (Fe³⁺) ET FERREUX (Fe²⁺)

3.1. Caractérisation (Le Maréchal)

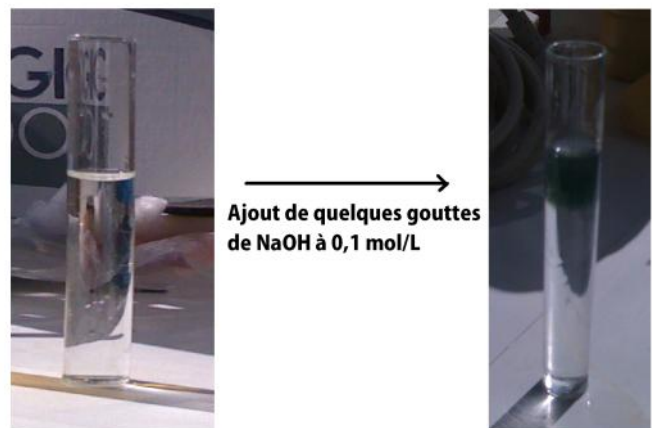
On cherche à mettre en évidence la présence de ces ions dans différentes solutions. Pour cela on utilise une solution de soude de concentration similaire.

Solution de chlorure de fer III



On verse une solution de chlorure de fer dans un tube à essai. Les ions Fe^{3+} forment un précipité orange de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec OH^- . Ceci nous permet de les mettre en évidence.

Solution de sel de Mohr

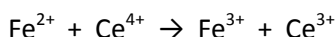


Dans un second tube à essai, on verse une solution de sel de Mohr. Cette solution contient des ions Fe^{2+} . En présence de ces derniers, un précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme.

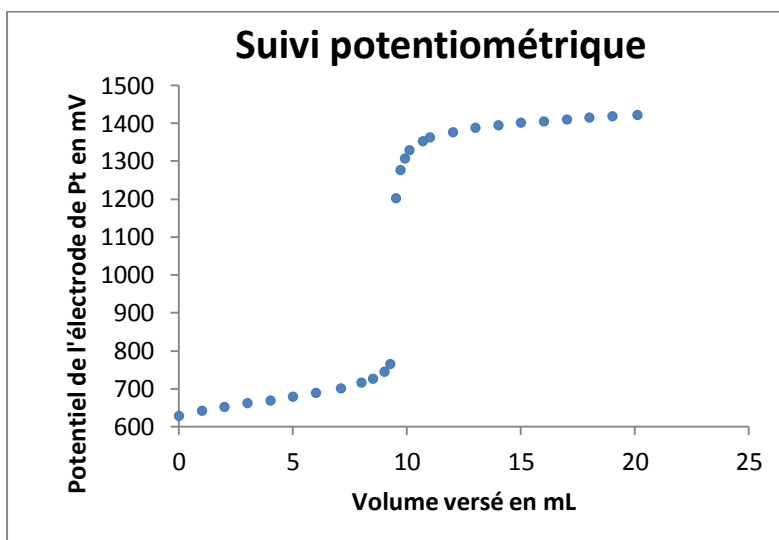
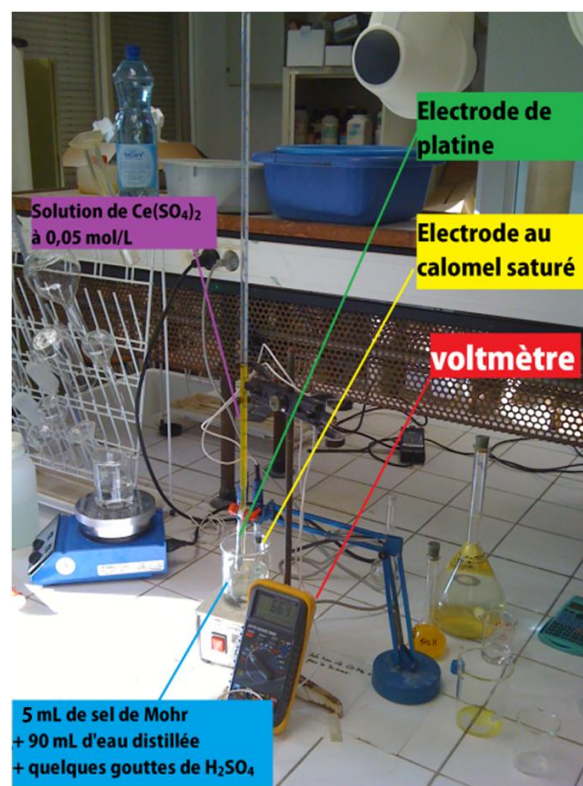
3.2. Dosage par potentiométrie (100 MG)

Les ions ferriques et ferreux forment un couple oxydant-réducteur dont le potentiel standard est $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V. On dose les ions Fe^{2+} d'une solution de sel de Mohr (d'une concentration d'environ 1 mol/L à doser avec précision).

Le dosage est effectué par une solution de sulfate de cérium IV. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction impliquant le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de potentiel standard $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44$ V.



On verse progressivement la solution de sulfate de cérium en notant l'évolution du potentiel mesuré à l'électrode de platine.



Avant l'équivalence, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ détermine le potentiel :

$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Après l'équivalence, le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ détermine le potentiel :

$$E = E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

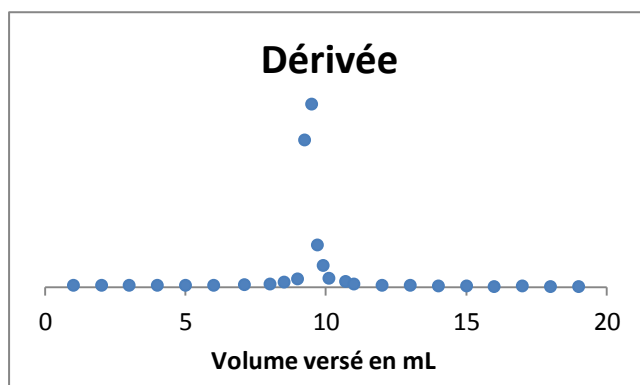
L'équivalence est donc marquée par un brusque saut de potentiel. On repère plus facilement ce changement en traçant la dérivée de la courbe ci-dessus.

On en déduit un volume à l'équivalence $V_{\text{eq}} = 9,5$ mL.

$$\Leftrightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Exploitation complémentaire du graphique :

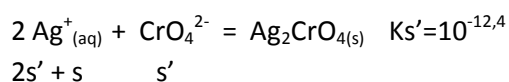
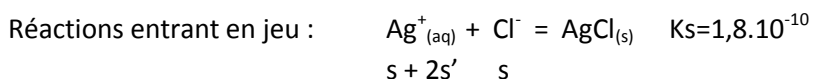
- A la demi-équivalence, les concentrations $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$. En théorie ceci implique de le potentiel mesuré soit $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$. On mesure pourtant ici 0,68 mV. L'écart avec la théorie peut être associé au fait qu'il existe des équilibres de complexation entre les ions ferrique, ferreux et sulfate (introduits avec les ions cériques). Les concentrations ne sont donc plus exactement égales.
- Lorsque le volume versé de solution titrante est deux fois celui de l'équivalence, on a cette fois l'égalité de concentrations $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}^{4+}]$. On mesure un potentiel de 1,42V. Ce résultat est proche de la valeur tabulée du potentiel standard du couple.



CONCLUSION

Les espèces ioniques sont présentes dans de nombreux produits lorsque l'on travaille en solution aqueuse. Il est donc important de savoir les identifier mais aussi de les doser. Nous avons ici vu trois méthodes de dosage différentes (colorimétrie, spectrophotométrie et potentiométrie). Il en existe bien entendu d'autres. Il faut savoir, pour chaque espèce, sélectionner la plus pratique et la mettre en jeu.

Annexe : solubilité des ions chlorure et des ions chromate



On suppose que $s \ll s'$

$$K_s \approx 2ss' \quad \Leftrightarrow \quad s \approx \frac{K_s}{2s'} \quad \Leftrightarrow \quad s' \approx 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$
$$K_s' \approx 4s'^3 \quad s' \approx \sqrt[3]{\frac{K_s'}{4}} \quad s \approx 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

L'hypothèse est vérifiée.