

TPG 09 : Résines échangeuses d'ions - Complexométrie

Dosage d'un mélange chlorure de sodium et chlorure de magnésium

1. PRINCIPE

- Par passage de la solution à doser sur une résine échangeuse de cations, les ions Na^+ et Mg^{2+} sont échangés quantitativement contre les ions H^+ . Les ions H^+ libérés sont ensuite titrés par une solution de soude.
- Les ions Mg^{2+} sont titrés par complexométrie.

2. TECHNIQUE

2.1 Dosage des ions Na^+ et Mg^{2+} par résines échangeuses d'ions

a) Mise sous forme H^+ de la résine

- Vérifier que la colonne est recouverte par le liquide et vérifier l'absence de bulles d'air.
- Faire passer environ 200 mL de solution d'acide chlorhydrique à 2 mol.L^{-1} dans la colonne avec un débit de 5 mL par minute.
- Rincer ensuite la colonne avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un effluent neutre.

b) Dosage des ions Na^+ et Mg^{2+}

- Introduire $E_1 = 10,00 \text{ mL}$ de solution à doser dans la colonne.
- Ouvrir le robinet afin de recueillir l'effluent avec un débit de 2 mL par minute. Fermer le robinet lorsque le niveau de liquide se trouve à environ 1 cm au-dessus de la résine.
- Laver la colonne trois fois avec chaque fois 35 mL d'eau déminéralisée et recueillir les eaux de lavage, en respectant le même débit que précédemment. Vérifier sur les dernières gouttes d'effluent de rinçage que le pH est neutre sinon procéder à un autre rinçage.
- Titrer par suivi pH-métrique l'effluent avec la solution de soude à env. $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$: soit V_1 le volume équivalent.

c) Régénération de la résine

- La remettre sous forme H^+ (voir a).

2.2 Etalonnage d'une solution de soude env. $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ par $\text{KH}(\text{IO}_3)_2 \text{ RP}$ ($M = 389,95 \text{ g.mol}^{-1}$)

Faire 2 essais concordants. Calculer c_{HO^-} : précision 0,6 %

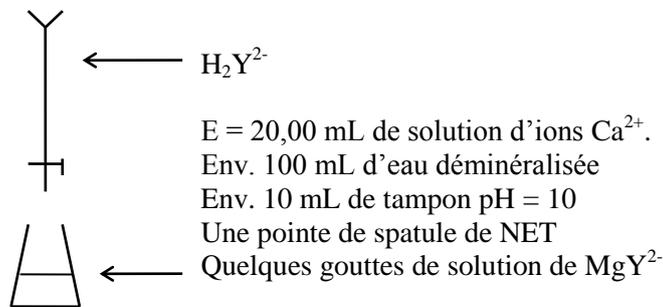
2.3 Etalonnage d'une solution d'EDTA disodique env. $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

L'étalonnage de l'EDTA se fait selon le principe du dosage par substitution. Le protocole est donné ci-

dessous. En revanche, l'interprétation et l'explication devra être faite dans le compte-rendu.

L'étalonnage se fait par pesées de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 147,02 \text{ g.mol}^{-1}$). Faire deux essais concordants à 0,8 %.

Titration par substitution



Titrer jusqu'au bleu franc.

Le NET est un indicateur coloré spécifique de Mg^{2+} : il donne un complexe peu stable avec Ca^{2+} .

2.4 Dosage des ions Mg^{2+} par complexométrie (EDTA disodique à env. $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$)

- Opérer sur $E_2 = 10,00 \text{ mL}$ de solution à doser.
- Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée, 10 mL de tampon pH = 10.

Ajouter l'indicateur NET et titrer ; soient V_2 et V'_2 les volumes équivalents

3. COMPTE-RENDU

3.1 Etalonnage de la solution de soude

Donner l'équation de réaction, la relation à l'équivalence, l'ordre de grandeur de la masse à peser et justifier le choix de l'indicateur coloré.

3.2 Etalonnage de la solution d'EDTA disodique

Expliquer le principe de ce dosage : donner les équations de réaction, la relation à l'équivalence, l'ordre de grandeur de la masse à peser. Justifier l'utilisation du complexe MgY^{2-} (on s'aidera des constantes de complexation).

3.3 Dosage du mélange

Ecrire toutes les équations de réactions ; justifier les conditions opératoires ; pour le titrage complexométrique, on expliquera le fonctionnement de l'indicateur.

Donner les relations utilisées pour calculer c_{NaCl} et c_{MgCl_2} ; précision 1,2 %.

Proposer une méthode de dosage permettant de vérifier la valeur obtenue à la manipulation 2.1.

Faire une feuille de résultats.

DONNEES

Constantes d'acidité

EDTA :

$$pK_{A1} = 1,0 \quad pK_{A2} = 1,5 \quad pK_{A3} = 2,0 \quad pK_{A4} = 2,7 \quad pK_{A5} = 6,2 \quad pK_{A6} = 10,3$$

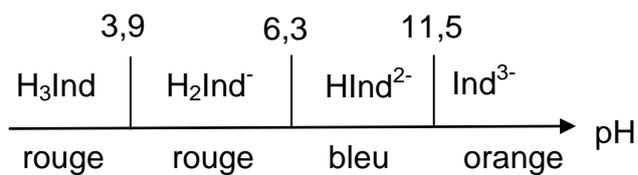
$$NH_4^+ / NH_3 : \quad pK_a = 9,2$$

Constantes de formation de complexes

Complexe	[CaY] ²⁻	[Ca-NET]	[MgY] ²⁻	[Mg-NET]
log (β)	10,7	5,4	8,7	7

Indicateurs complexométriques

- Le NET est un triacide noté H₃Ind. Sa forme et sa couleur libre varient avec le pH :



Le NET forme avec les ions **calcium, zinc et magnésium** un complexe de couleur **rouge foncé**.

Une résine échangeuse d'ions est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution. Cette propriété d'échanger les ions était reconnue depuis longtemps aux *zéolithes* : aluminosilicates naturels formant un réseau polymère anionique, dans les cavités duquel sont logés des cations alcalins ou alcalino-terreux, qui peuvent être échangés avec d'autres cations lors du contact avec une solution. Le développement des polymères synthétiques a permis l'apparition d'échangeurs d'ions de nature organique, dont les applications se sont développées de façon considérable.

1- DEFINITIONS

- **Echange d'ions**

C'est un échange réversible d'ions entre une phase stationnaire (Ps) et une solution. Il nécessite l'emploi d'un matériau susceptible d'échanger des ions avec une relative facilité : la résine échangeuse d'ions. Si on met en contact un liquide contenant des ions avec une résine de ce type, les ions de la résine sont échangés avec ceux de la solution.

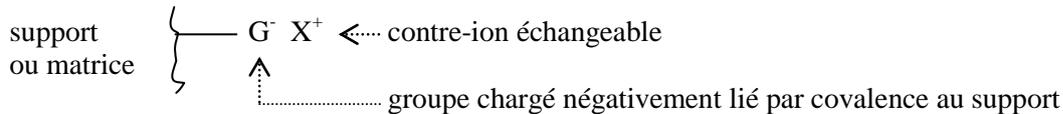
- **Résine échangeuse d'ions**

C'est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau, constitué :

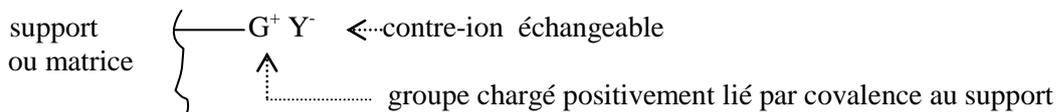
- d'un squelette de base : matrice ou support.
- de groupes fonctionnels ionisables au niveau desquels se fait l'échange d'ions ; cet échange est *réversible et quantitatif* avec les ions provenant d'une solution avec lesquels on les met en contact.

On peut classer les résines échangeuses d'ions en deux groupes :

- les résines échangeuses de cations : résines cationiques



- les résines échangeuses d'anions : résines anioniques



- **Groupes fonctionnels**

Ils sont constitués :

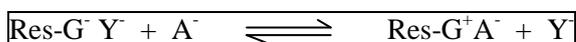
- d'ions fortement liés au squelette de base par covalence (G)
- d'ions mobiles complémentaires, facilement échangeables (X^+ ou Y^-) appelés « contre-ions ».

- **Résines cationiques, résines anioniques**

- Les résines cationiques échantent réversiblement des cations :



- Les résines anioniques échantent réversiblement des anions :



2- CONSTITUTION ET PROPRIETES DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

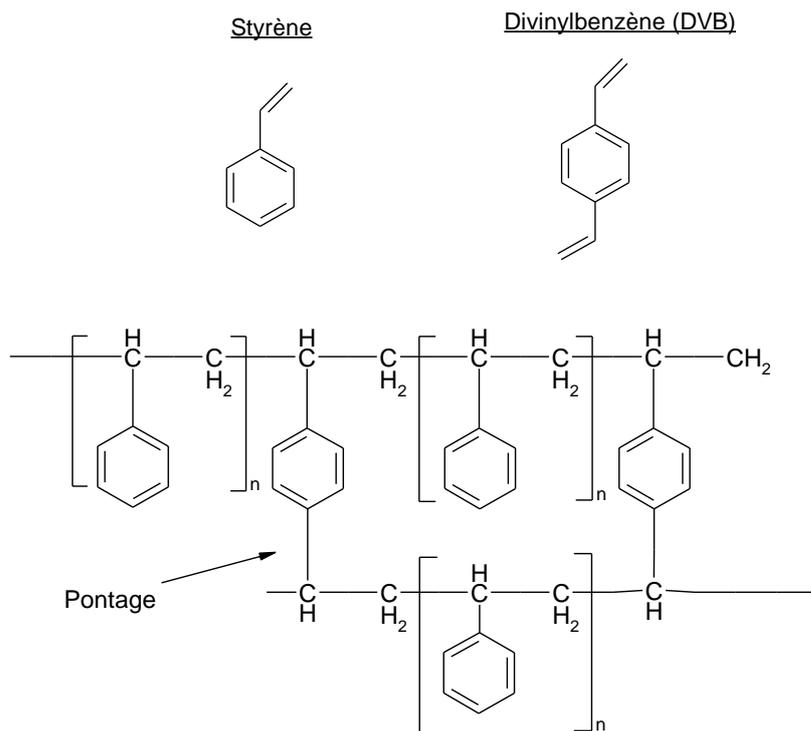
2.1- Support

La constitution conditionne les propriétés mécaniques et chimiques de l'échangeur d'ions. D'autre part, sa porosité détermine l'accessibilité des solutés de l'échantillon aux groupes fonctionnels.

Sa nature peut être :

- minérale : zéolithes, silices greffées ...
- organique : copolymères de synthèse

On utilise principalement des copolymères réticulés *polystyrène / divinylbenzène*, capables de résister à l'écrasement dans la colonne et se présentant sous forme de petites billes sphériques d'un diamètre de quelques micromètres.



Remarques

- Pontage
Dans le cas des résines obtenues par copolymérisation de styrène et de DVB, c'est le DVB qui crée la réticulation du polymère ; le nombre de ponts varie en changeant le rapport DVB / styrène, appelé taux de pontage. Ce rapport varie de 1 à 30 %.
- Dimension des pores
Elle dépend du taux de pontage ; leur diamètre varie de 3,5 à 5 nm.
Pour de petits ions, on choisit un taux de pontage de 8 à 10 % et pour les ions les plus importants un taux de 1 à 4 %.

2.2- Groupes fonctionnels des résines : exemples

Quand le réseau de la résine est constitué, on introduit les groupes fonctionnels G^- ou G^+ . Les groupes fonctionnels chargés sont fixés par covalence sur le support ; par exemple par sulfonation de noyaux aromatiques, on fixe des groupes $-SO_3H$ et on obtient une phase stationnaire cationique forte ; on peut aussi fixer sur des noyaux aromatiques des groupes $-CH_2Cl$, puis faire réagir ces groupes avec une amine tertiaire, on obtient ainsi une phase stationnaire avec groupes ammonium quaternaire.

Résines	Groupes fonctionnels
Cationiques	<u>anion</u>
- fortes	acide fort : groupe sulfonique Res – SO ₃ ⁻ H ⁺
- faibles	acide faible : groupe carboxylique Res – COOH (plus ou moins ionisé selon l'électrolyte en présence et selon le pH)
- très faibles	acide très faible : groupe phénolique Res – O ⁻ Na ⁺ (uniquement ionisé en milieu alcalin)
Anioniques	<u>cation</u>
- fortes	base forte : groupe ammonium quaternaire Res – N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻> sous forme chlorure ou OH ⁻> sous forme OH ⁻
- faibles	base faible : groupe amine primaire ou secondaire Res – N(CH ₃) ₂ ou Res – NH ₂ plus ou moins ionisé en Res – NH(CH ₃) ₂ ⁺ ou Res – NH ₃ ⁺
Mixtes ou amphotères	Elles portent à la fois des sites échangeurs d'anions et des sites échangeurs de cations.

2.3- Capacité de rétention d'un échangeur d'ions

C'est le nombre de moles de charge d'ions (« équivalents » d'ions) que la résine peut échanger par unité de masse (ce qui correspond au nombre de moles de groupes actifs). Elle est exprimée par kg de résine sèche (ou par dm³ de résine humide). Elle varie approximativement de 3 à 6 eq / kg suivant le type de résine.

3- REACTIONS D'ÉCHANGE D'IONS

3.1- Exemples

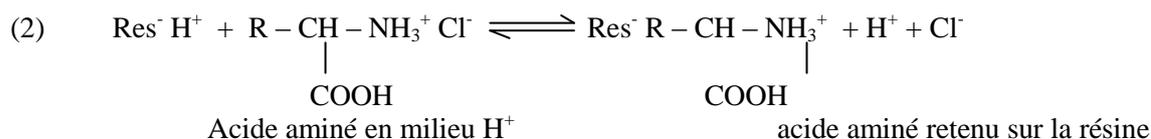
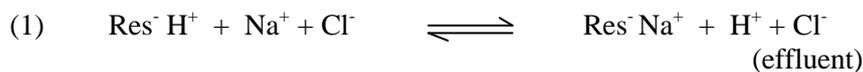
Les composés à séparer sont des électrolytes, donc dissociés en anions et cations. Ces composés vont se distribuer entre :

- une phase stationnaire Ps
- une phase mobile Pm (solvant des composés à étudier et à séparer). Ps est insoluble dans Pm.

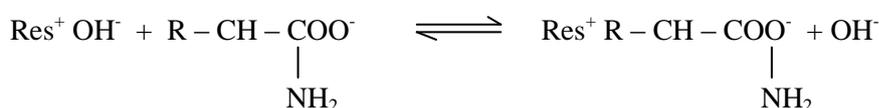
Si l'affinité de la résine pour les différents composés est suffisamment différente, les ions migreront à des vitesses différentes et ils se sépareront.

La phase stationnaire Ps retient les composés grâce à des réactions d'échange d'ions :

- Echange de cations ; exemples :



- Echange d'anions ; exemple avec un acide aminé en milieu OH⁻ :



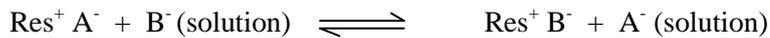
Ces réactions sont réversibles, rendues totales en présence d'un excès de résine. La réaction d'échange est influencée par le degré de dissociation de Ps et des composés à séparer, donc dépend :

- de la force des électrolytes,
- du pH et de la force ionique du milieu.

Par exemple, la réaction (2) ne peut s'effectuer qu'en milieu acide (forme cationique de l'acide aminé) et nécessite une résine acide fort.

3.2- Constante de sélectivité

Soit le système formé par une résine anionique $\text{Res}^+ \text{A}^-$ et l'anion en solution B^- ; l'équilibre d'échange entre les deux anions A^- et B^- s'écrit :



A cet équilibre est associée une constante, appelée *constante de sélectivité* :

$$K_A^B = \frac{[\text{B}^-]_{\text{résine}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{solution}}}{[\text{A}^-]_{\text{résine}} \cdot [\text{B}^-]_{\text{solution}}}$$

Plus cette constante est grande, plus l'affinité de la résine pour l'ion B^- est grande, donc plus cet ion est retenu par la résine. Si $K_A^B \gg 1$, la résine a une affinité préférentielle pour B^- ; si $K_A^B \ll 1$, la résine a une affinité préférentielle pour A^- . L'affinité dépend :

- de la charge des groupes fonctionnels de la résine ;
- de la taille et de la charge de l'ion ;
- de la concentration des ions ;
- de l'accessibilité des groupes fonctionnels.

3.3- Vitesse d'échange

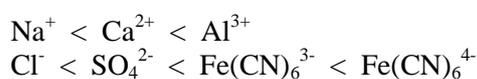
La vitesse d'échange dépend de la vitesse de diffusion des ions à l'intérieur de la résine (le degré de réticulation étant un des facteurs de cette vitesse de diffusion) et de la vitesse de diffusion à l'interface résine-solution (diffusion à travers le film liquide autour de chaque grain).

D'une manière générale, la vitesse d'échange augmente avec la finesse des particules de résine, la mobilité des ions échangés, la concentration et la température de la solution considérée.

4- ORDRE D'AFFINITE DES IONS, pour un type de résine donné.

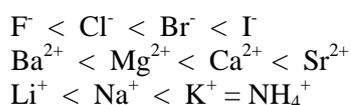
- Influence de la charge

Les ions sont d'autant plus retenus que leur charge est plus élevée, soit dans l'ordre croissant des affinités :



- Influence de la nature de l'ion

L'affinité des ions pour la résine augmente dans une famille d'éléments avec le numéro atomique, soit dans l'ordre croissant des affinités :



- Un exemple : avec une résine anionique de type $\text{Res-N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ (ou OH^-) l'ordre d'affinité croissante est :



Remarques :

- Les ions H^+ ont une affinité plus faible que celle de tous les autres ions, Li^+ excepté.
- Certains complexes se fixent plus facilement que l'ion non complexé : $FeCl_4^-$ se fixe plus facilement que Cl^- .

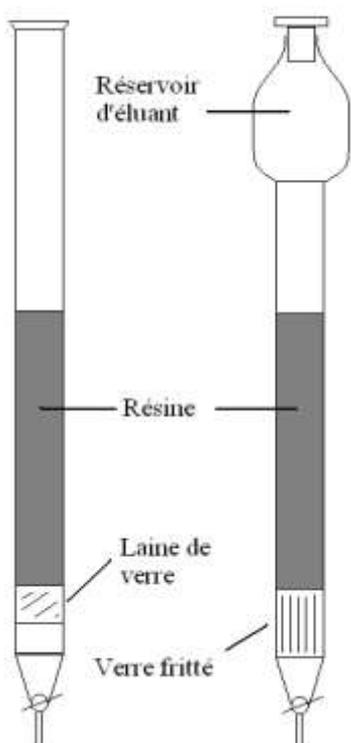
5- LES DIFFERENTES ETAPES D'UNE CHROMATOGRAPHIE SUR ECHANGEURS D'IONS

La chromatographie par échange d'ions se pratique le plus souvent sur colonne, mais la méthode peut être transposée sur couche mince. Du papier échangeur d'ions est également commercialisé.

5.1- Choix de la nature de la résine et calcul de la quantité nécessaire.

On tient compte de la capacité de rétention de la résine, du volume et de la concentration de la solution.

5.2- Remplissage de la colonne



- La résine est mise en suspension dans un tampon
- La colonne est remplie sans fissures ni bulles.
(Le rapport diamètre de la colonne / hauteur de résine est d'environ 1/10).
- Ne jamais laisser sécher le contenu de la colonne.

5.3- Mise de la résine sous une forme donnée ou régénération de la résine

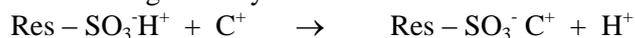
Tous les sites de la résine doivent être occupés par le même ion.

Exemple : résine cationique forte, résine sulfonique sous forme H^+ par passage d'une solution d'acide chlorhydrique.

5.4- Etape de fixation

Exemple : résine cationique forte, résine sulfonique sous forme H^+ :

On dépose le mélange à analyser en haut de la colonne. Les cations se fixent sur la résine.



5.5- Elution

- Par le solvant :

On récupère la solution à analyser dans laquelle tous les cations ont été remplacés par des ions H^+ .

Cette étape est suivie par une étape de régénération de la résine par passage d'une solution d'acide chlorhydrique en grande quantité (déplacement de l'équilibre d'échange) pour l'exemple étudié.

- Par un éluant :

- Analyse par déplacement :

Elle consiste à déplacer les ions fixés par un autre d'affinité plus grande.

Les ions vont apparaître par ordre d'affinité croissante à la sortie de la colonne.

Il faudra ensuite régénérer la résine.

- Analyse par élution :

L'éluant contient un ion présentant moins d'affinité pour la résine que les ions de la solution à analyser (cet ion peut être l'ion primitivement fixé sur la colonne).

Les ions à analyser vont se séparer au cours de leur migration dans la colonne qui a lieu à des vitesses différentes.

C'est le cas de la chromatographie.

Pour rendre les séparations sélectives, on prend en compte différents facteurs :

- choix de la résine,
- choix de l'éluant,
- choix du débit.

6- APPLICATIONS DE LA CHROMATOGRAPHIE PAR ECHANGE D'IONS

- Traitement des eaux

- *L'adoucissement* consiste à remplacer les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} (responsables de la dureté de l'eau) par le cation sodium.

- *La déminéralisation* consiste à éliminer tous les ions présents en faisant passer l'eau à déminéraliser soit successivement sur une résine cationique puis sur une résine anionique, soit sur un mélange de ces deux types de résines.

- Chimie analytique

Les applications sont très nombreuses et variées ; on peut citer :

- séparation des acides aminés d'un mélange,
 - séparation des lanthanides (dont les propriétés sont très voisines),
 - élimination d'impuretés ; exemple : on élimine les ions Fe^{3+} dans une solution contenant des ions sodium en utilisant une résine cationique sous forme sodique,
 - concentration de traces,
 - séparation d'un mélange d'ions avant dosage.

- Chimie industrielle :

- élimination des ions d'un milieu organique (sucrierie et industries alimentaires),
 - récupération d'ions métalliques et régénération des solutions ; par exemple, récupération du cuivre ayant servi à dissoudre la cellulose dans l'industrie de la rayonne ; élimination des impuretés cationiques des bains dans l'industrie du chromage et du nickelage,
 - extraction de l'uranium,
 - traitement des produits radioactifs : concentration avant élimination et séparation d'isotopes radioactifs ou de produits de fission.