Mise en œuvre de l'échange cationique

Préparation de l'expérience

Dans cette expérience, on veut démontrer la présence d'un échange de cations entre les ions calcium Ca^{2+}, présents dans la terre argilo-limoneuse utilisée, et les ions potassium K^{+}, présents dans la solution de chlorure de potassium. Dans le cadre d'une chimie verte, on souhaite limiter l'utilisation de solution nocive ou polluante. C'est pourquoi on utilise une solution de chlorure de potassium ayant pour concentration 0,2 mol/L, cette concentration est suffisante pour obtenir un résultat concluant, et permet d'éviter au maximum la pollution et toxicité. De plus, cette concentration est proche de celle que l'on peut observer dans un sol. Si elle est trop concentrée, la solution ne permettrait pas que tous les ions K^{+} apportés soient retenus sur le système adsorbant.

Préparation de la paillasse :

- Préparer 2 verres frittés, prendre du papier filtre et découper 2 cercles de diamètre équivalent à celui du fond des verres frittés, et les placer à l'intérieur.
- Pour chaque verre fritté, fixer un tuyau de l'extrémité du verre fritté et à la seringue.
- Fixer les verres frittés (taille 4 de préférence) à la potence.
- Pour un verre fritté de taille 4 (diamètre = 5-6 cm ; hauteur = 4-5 cm), remplir le verre fritté de terre argilo-limoneuse sur 2,5 cm de hauteur environ.
- Dans un bécher, verser un peu d'eau distillée, et dans un autre bécher, verser un peu de solution de chlorure de potassium à 0,2 mol/L.
- Prendre 2 autres petits béchers de 50mL pour verser avec les seringues le « filtrat » obtenu, pour pouvoir ensuite effectuer des dilutions à la pipette jaugée.

⚠ S'équiper ! Port des EPI OBLIGATOIRES

⚠ PENSER A BIEN IDENTIFIER LES BECHERS.

PROTOCOLE DE LA MANIPULATION

- Verser de la terre jusqu'à une hauteur approximative de 2,5 cm pour un verre fritté d'un diamètre d'environ 5,5 cm et d'une hauteur d'environ 4,5 cm (correspond à un verre fritté de taille 4).
- Verser l'eau progressivement et en évitant les bords jusqu'à l'humectation complète de la terre dans le verre fritté.
- Attendre une trentaine de secondes, puis aspirer avec la seringue.
- Verser le contenu de la seringue dans le bécher adéquate.
- Avec une pipette Pasteur, verser quelques gouttes dans un verre de montre.

⚠ Si possible, écrire sur la paillasse pour identifier les tests

- Plonger la bandelette dureté dans le liquide du verre de montre, secouer l'excès de liquide et attendre 30 secondes.
- Si la bandelette n'affiche pas 5 carrés rouges, recommencer l'expérience avec la solution de chlorure de potassium pour remplacer l'eau distillée. En effet, plus la bandelette affiche de carrés rouge, 5 étant le maximum pour ce type de bandelettes, plus la concentration en ions Ca^{2+}. Cependant, si l'on obtient 5 carrés rouge, on ne connait pas de façon semi-quantitative la concentration en ions Ca^{2+}. Si l'on obtient au moins 1 carré vert, cela signifie que nous nous trouvons dans l'échelle de concentration précisée sur la boîte. Il n'y a donc pas besoin d'effectuer de dilution
- Sinon, effectuer une dilution au $^{1}/_{5^{e}}$ et recommencer avec la bandelette dureté, car grâce à une dilution, la concentration en ions Ca^{2+} diminue, et on a une chance de se trouver dans l'échelle de concentration précisée sur la boîte.
- Si cela ne suffit pas, faire une dilution au $^{1}/_{10^{e}}$, puis au $^{1}/_{100^{e}}$ si cela ne suffit toujours pas.

⚠ Pour économiser l'utilisation de bandelettes dureté qui ont un coût élevées (75€ les 100 bandelette), le professeur peut utiliser les bandelettes dureté pour montrer la manipulation, et les élèves pourront quant à eux utiliser la méthode par précipitation.

- Pour cela, déposer 3 gouttes du surnageant d'oxalate d'ammonium dans chaque verre de montre, à l'aide d'une pipette Pasteur.

⚠ Le précipité apparait quasi-instantanément. Plus il y a d'ions Ca^{2+}, plus le précipité sera intense. La gamme de témoin de précipitation permet de savoir clairement si nous avons un précipité ou non

⚠ Il est également possible d'obtenir un simple trouble, et non pas un précipité, en raison d'une quantité moins élevé en ions Ca^{2+} (en particulier avec l'eau). Ceci témoigne tout de même d'un résultat positif.

Préparation de la solution chlorure de potassium à 0,2 mol/L :

M_{KCl} = 74,55 g/mol

C_{KCl} = 0,2 mol/L

V_{KCl} = 100 mL

M_{KCl} = MM x C x V = 74,55 x 0,2 x 0,1 = 1,5 g

- ✓ Peser 1,5 g de KCl, et les mettre dans une fiole jaugée de 100 mL.
- ✓ Compléter la fiole jaugée au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ✓ Boucher et retourner plusieurs fois.
- ✓ Verser ensuite dans un nouveau bécher le contenu de la fiole jaugée.

Préparation des solutions de nitrate de calcium : ces solutions permettront de mettre en évidence la présence d'ions Ca^{2+}

⚠ Manipuler avec les gants, les lunettes de protection et la blouse !

Nous cherchons à réaliser une solution de nitrate de calcium à différentes concentrations dans le but de montrer la formation d'un précipité blanc d'oxalate de calcium de différentes intensités en fonction de la concentration en ions Ca^{2+}. En effet, lorsque l'on ajoute quelques gouttes du surnageant d'une solution d'oxalate d'ammonium saturée dans une solution contenant des ions Ca^{2+}, on observe immédiatement un précipité blanc d'oxalate de calcium, par réaction entre la solution d'oxalate et la présence d'ions Ca^{2+}.

$$Equation\ de\ précipitation : Ca^{2+} + {C_2O_4}^{2-} \rightarrow CaC_2O_4$$

On veut comme concentrations : 2 mol/L ; 0,2 mol/L ; 0,02 mol/L ; 0,002 mol/L. On réalise en premier la solution de nitrate de calcium la plus concentrée, puis on effectuera des dilutions au 1/10e pour obtenir les autres concentrations.

Calcul de la masse à prélever pour préparer la solution à 2 mol/L

$m = C \times V \times M$

$C = 2\ mol/L \qquad V = 10\ mL \qquad M = 236\ g/mol$

$m = 2 \times 10.10^{-3} \times 236 = 4{,}72\ g$

- Peser 4,72 g de nitrate de calcium tétrahydraté, à l'aide d'une balance de précision.
- Verser 10 mL d'eau distillée dans le bécher.
- Remuer à l'aide d'une spatule.

La solution est à une concentration approximativement égale à 2 mol/L. Mais cette approximation n'est pas gênante car on ne se sert de ces solutions que pour détecter la présence.

- Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, 1 mL de solution de nitrate de calcium à 2 mol/L, et les verser dans une fiole jaugée de 10 mL.
- Compléter la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Boucher la fiole avec du para-film et retourner 10 fois.
- Verser le contenu de la fiole dans un nouveau bécher
- Recommencer cette dilution avec la solution de nitrate de calcium à 0,2 mol/L, afin d'obtenir une troisième solution de nitrate de calcium cette fois à 0,02 mol/L. Recommencer encore une fois cette dilution pour obtenir une dernière solution à 0,002 mol/L

Ces 4 solutions à différentes concentrations permettent de mettre en évidence le seuil de réaction de l'oxalate d'ammonium saturée avec les ions Ca^{2+}.

Préparation de la solution d'oxalate d'ammonium saturée :

L'oxalate d'ammonium est nocif en cas d'ingestion ou de contact cutané, et provoque une sévère irritation des yeux. Il est donc nécessaire se porter une blouse, des gants et des lunettes de protection (EPI).

On souhaite obtenir une solution d'oxalate d'ammonium saturée de 100 mL. On sait que la constante de solubilité de l'oxalate d'ammonium est :

$$2NH_4^+ + C_2O_4{}^{2-} \rightarrow (NH_4)_2C_2O_4$$

K_s = 45 g.L^{-1}.

Grâce à un « produit en croix », on trouve :

G	L
45	1
?	0,1 (100 mL)

$? = \frac{45 \times 0,1}{1} = 4,5$ g/100 mL

Pour obtenir une solution saturée, il faut se situer au-dessus du K_s. Ici, on a un K_s égal à 45 g/L, soit 4,5 g/100 mL. On doit donc peser une masse d'oxalate d'ammonium supérieure à 4,5 g pour préparer 100 mL de solution saturée.

⚠ Dans le cadre d'une chimie verte, on cherche à limiter la toxicité, donc inutile de peser une mase très supérieure à 4,5 g.

- ✓ Peser 4,75 g à l'aide d'un bécher environ d'oxalate d'ammonium.
- ✓ Ajouter 100 mL d'eau distillée dans le bécher.
- ✓ Mélanger à l'aide d'une spatule, puis laisser décanter.

Préparation de la gamme de précipité :

On recherche des témoins montrant un précipité blanc d'oxalate de calcium formé à partir de l'oxalate d'ammonium qui réagissent avec des ions Ca^{2+}. Pour cela, on utilise les solutions de nitrate de calcium précédemment préparées, et contenant des ions Ca^{2+} :

$$(2NH_4^+ + {C_2O_4}^{2-}) + (Ca^{2+} + 2NO_3^-) \rightarrow CaC_2O_4 + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

- Verser environ 3 mL des solutions de nitrate de calcium aux différentes concentrations dans des tubes à hémolyse.
- Faire de même avec l'eau distillée et la solution de KCl à 0,2 mol/L, dans deux autres tubes à hémolyse.
- Verser à la pipette Pasteur 3 gouttes du surnageant de la solution d'oxalate d'ammonium saturée dans les tubes à hémolyse et observer la présence ou l'absence d'un précipité.

On obtient des précipités uniquement dans les solutions de nitrate d'argent s'il n'y a pas d'erreur. Il peut y avoir un précipité important pour certaines solutions de nitrate d'argent, et pour d'autres, un précipité plus faible. Cela signifie qu'il y a un seuil de détection d'ions Ca^{2+} et que pour certaines solutions, la concentration en ions Ca^{2+} est trop élevée ou pas suffisamment importante. Mais cela peut aussi venir de la préparation de la solution d'oxalate d'ammonium saturée.

Préparation de la terre argilo-limoneuse tamisée et sèche :

Nous allons travailler sur la fraction terre fine. Si l'on a des mottes de terre argilo-limoneuse, on utilise un mortier et un pilon pour obtenir des particules de terre inférieur à 2mm. Il faut cependant être délicat. On utilise donc un tamis de taille 2mm, avec des mailles laissant passer des matériaux de 2 mm d'épaisseur ou moins.

REMARQUES :

Le verre fritté est indispensable : en effet, nous avons essayé de remplacer le verre fritté par un entonnoir avec 2 filtres à café. Cependant, il faut savoir que l'intérêt d'utiliser des verres frittés est que l'eau coule par capillarité et non par pesanteur. Quand on utilise les filtres à café, qui ne sont pas perméables, il faut les humidifier et les faire coller à la paroi de l'entonnoir, sinon l'eau ou la solution de chlorure de potassium traverse les filtres à café et tombe arrive dans la seringue par pesanteur. Malheureusement, même après avoir fait en sorte de coller le plus possible les filtres à café aux parois de l'entonnoir, il reste quand même des espaces avec de l'air, ce qui induit le même résultat que sans humidification. Nous avons également essayé cette méthode avec un système de filtration et du coton mais cela ne fonctionne pas non plus.

Faire une marque sur les verres frittés : il est possible d'effectuer une marque tout autour du verre fritté pour savoir jusqu'à quelle hauteur verser de la terre. Si cela n'est pas possible, il est également envisageable de verser la terre dans le verre fritté jusqu'à la hauteur recommandée, puis le verser dans un bécher et le peser, pour connaître la quantité nécessaire.

Bien mettre du papier filtre au fond des verres frittés : la terre qu'on dépose dans les verres frittés peut rayer la verrerie. Il est donc impératif de placer un rond de papier filtre au fond des verres frittés.

Laver correctement les verres frittés : il ne faut surtout pas faire rentrer par le bout du verre fritté. Il faut faire passer l'eau par le haut, comme pour la terre, et à l'aide d'un tuyau et d'une seringue, aspirer l'eau. Il faut répéter plusieurs fois cette étape pour bien laver la verrerie. Le verre fritté devra ensuite passer au lavage, et peut-être même à un traitement aux ultrasons.

Le boîtier de bandelettes dureté doit être au sec : les bandelettes dureté peuvent se conserver très longtemps uniquement si elles sont au sec, donc ne pas les laisser dans un endroit humide.

Les bandelettes ne doivent surtout pas être posées sur la paillasse : on ne sait pas si une substance chimique n'est pas présente sur la paillasse sans que l'on s'en rende compte, et fausserait le résultat obtenu par la suite. Il est en revanche possible, lors de la préparation, de déposer la bandelette dureté sur le verre de montre avant son utilisation.

Utiliser un fond coloré : la précipitation peut ne pas être bien visible, surtout si la paillasse est blanche ou reflète. Il est donc conseillé d'utiliser un fond coloré, n'importe lequel (boite, feuille…), pour voir plus facilement le précipité, ou le trouble (particulièrement pour l'essai avec l'eau)

Réaction par précipitation : le résultat est instantané, après l'ajout de quelques gouttes d'une solution d'oxalate d'ammonium saturée dans les verres de montre. Si le résultat est positif, on observe immédiatement un précipité blanc d'oxalate de calcium ou un trouble (même léger). S'il ne se passe rien, qu'aucun changement n'apparait, cela signifie qu'il n'y a pas ou très peu de d'ions Ca^{2+} dans le filtrat de la terre.

Laisser du temps après l'humectation : attendre au moins 30 secondes après l'humectation complète de la terre pour laisser le temps aux ions de s'échanger.

Matériels :

Avec les bandelettes :

- EPI (Equipements de Protection Individuels) = gants, blouse, lunettes
- Eau distillée
- Solution de chlorure de potassium (KCl) à 0.2 mol/L
- Petits béchers (pour stocker les contenants, 50mL suffit)
- Terre argilo-limoneuse sèche
- Mortier avec pilon
- Tamis de 2 mm
- Potence
- Verres frittés (taille 4)
- Papier filtre
- Seringues (50mL)
- Tuyaux (diamètre correspondant à l'effilure d'un verre fritté de taille 4)
- Potence
- Verres de montre
- Bandelettes dureté (5 zones de virage)
- Fioles jaugées
- Pipettes jaugées

Par précipitation :

- Solution de nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$: 2 ; 0,2 ; 0,02 ; 0,002 mol/L
- Solution saturée d'oxalate d'ammonium $(NH_4)_2C_2O_4$
- Gamme de précipité pour évaluer l'intensité du précipité
- Petits béchers (pour stocker les contenants, 50mL suffit)
- Pipettes Pasteur

Coût de la manipulation (année 2021)

Matériels	Quantité	HT	TTC	Site
Gants	100	9,35	11,22	Le laborantin
Lunette de protection	1	2,08	2,50	Le laborantin
Bécher (250 mL)	1	4,00	4,80	Le laborantin
Pipettes Pasteur (1 mL)	500	10,20	12,24	Le laborantin
Mortier avec pilon	1	4,60	5,52	Le laborantin
Tamis de 2 mm	1	?	9,70	Amazon
Potence (support de laboratoire)	1	?	44,99	Expondo.fr
Verre fritté	1	33,00	39,60	Le laborantin
Papier filtre	25 feuilles (250x285mm)	17,50	21,00	Le laborantin
Seringue	1	0,31	0,37	Le laborantin
Tuyau	1	8,80	10,56	Le laborantin
Verre de montre	1	4,80	5,76	Le laborantin
Bandelettes dureté	100	25,00	30,00	Le laborantin
Fiole jaugée (10 mL)	1	19,00	22,80	Le laborantin
Pipette jaugée (1 mL)	1	4,10	4,92	Le laborantin

Principes

Essai avec l'eau : on verse de l'eau dans la terre argilo-limoneuse dans le but de mettre les ions Ca^{2+} présents dans la solution de sol. On s'attend donc à obtenir au moins 1 carré rouge sur la bandelette dureté, ou un léger trouble lors de l'ajout de quelques gouttes de solutions d'oxalate d'ammonium saturée.

Essai avec la solution de chlorure de potassium : on verse de la solution de chlorure de potassium à 0,2 mol/L dans la terre argilo-limoneuse dans le but de démontrer l'échange d'ions entre les ions Ca^{2+} initialement présents sur le système adsorbant de cette terre et les ions K^{+} rajouté grâce à la solution de chlorure de potassium. On s'attend à obtenir une concentration en ions Ca^{2+} plus importante que pour l'essai avec l'eau. C'est-à-dire qu'on s'attend à avoir plus de zones de virage (plus de carrés rouges) sur la bandelette dureté, ou un précipité d'oxalate d'ammonium plus épais.

Fioles et pipettes jaugées : on utilisera des fioles jaugées et des pipettes jaugées car tout chimiste doit être précis dans ses manipulations. Ce sont deux matériels ayant un taux d'incertitude relativement faible, ce qui augmente leur précision.

Terre argilo-limoneuse : cette terre est une terre calcaire, c'est-à-dire qu'elle contient des ions Ca^{2+}.