

Application de la titration des chlorures au jaugeage de débits

Autor(en): **Mellet, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin technique de la Suisse romande**

Band (Jahr): **36 (1910)**

Heft 11

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-81431>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

En ce qui concerne le procédé de dosage proprement dit, il a été rendu précis, pratique et facile par l'étude spéciale de M. Mellet, professeur et ingénieur-chimiste, étude qui est le complément important de la présente note, celle-ci doit être considérée principalement comme introduction à cette étude.

Application de la titration des chlorures au jaugeage de débits.

Par M. le Dr R. MELLET,
privat-docent à l'Université de Lausanne.

La méthode la plus pratique pour titrer industriellement des solutions neutres de chlorures alcalins est la méthode de *Mohr*, basée sur l'emploi d'une solution titrée de nitrate d'argent, en utilisant comme indicateur une solution de chromate neutre de potassium. L'addition du sel d'argent au chlorure détermine la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent dans le liquide coloré en jaune-citron par le chromate. Dès que la réaction est terminée, c'est-à-dire dès que le chlorure est complètement précipité, l'excès de solution argentique réagit avec l'indicateur en formant un précipité rouge-brun de chromate d'argent, ce qui se traduit, dès la première goutte en excès, par un léger virage de la couleur du liquide jaune-citron, qui prend une teinte orangée.

On utilise généralement pour les titrations de ce genre une solution déci-normale de nitrate d'argent, c'est-à-dire une solution contenant par litre un dixième de l'équivalent de ce sel exprimé en grammes. Dans le cas qui nous occupe la dilution des solutions à titrer peut être telle que l'emploi d'une liqueur déci-normale doit être exclu, sinon on risquerait de n'obtenir comme résultat qu'une approximation grossière du débit cherché. Par contre une solution centi-normale de nitrate d'argent répondrait bien à l'approximation désirée, comme on le verra plus loin. Mais l'emploi d'une solution si diluée présente des difficultés par le fait que la fin de la réaction n'est pas assez nettement perceptible; l'indicateur n'est plus assez sensible parce qu'une goutte en excès de la solution argentique ne suffit pas à faire virer la teinte de la liqueur.

Modification de la méthode de Mohr pour solutions très diluées.

Une étude approfondie de la titration des solutions très diluées de chlorures au moyen de la solution centi-normale en question nous a permis de vaincre cette difficulté. Nous avons en effet reconnu que l'excès de nitrate d'argent nécessaire pour faire virer *nettement* la teinte de la liqueur est proportionnel :

1° au volume total du liquide mis en œuvre ;

2° à la quantité du précipité formé qui, suivant les cas, reste plus ou moins longtemps en suspension ;

3° à la quantité de chromate de potassium en solution.

Pour que la titration devienne exacte, ou plutôt pour qu'elle puisse être rectifiée, il faut donc opérer toujours dans les mêmes conditions, savoir :

1° que la solution à titrer ait dans chaque cas le même volume initial ;

2° que sa concentration en chlorure soit pour chaque titration dans le même ordre de grandeur, par exemple dans l'ordre de grandeur de la concentration de la solution centi-normale, pour que d'une part le volume de solution d'argent nécessaire, d'autre part la quantité du précipité formé soient dans chaque cas à peu près les mêmes ;

3° que la concentration du liquide en chromate soit aussi à peu près la même dans les différentes titrations.

Pour percevoir nettement le virage nous titrons le liquide dans une capsule de porcelaine d'environ 10 cm. de diamètre. A côté de celle-ci nous plaçons une seconde capsule de même grandeur contenant une liqueur témoin formée de 10 cm³ de solution centi-normale de chlorure de sodium, 2 gouttes de chromate de potassium et 9 cm³ de solution centi-normale d'argent. Ce liquide permet de reconnaître par comparaison le moment précis où l'autre solution commence à changer de teinte.

En observant les précautions qui viennent d'être indiquées, l'excès de nitrate d'argent nécessaire pour obtenir un virage net est toujours le même, soit une fraction constante du nombre de cm³ employés. Il est donc facile de déterminer expérimentalement cette fraction, qu'on retranche alors, pour chaque titration, de la quantité de nitrate d'argent employée. Au cours des nombreux essais que nous avons faits dans le but de déterminer les conditions ci-dessus, cette fraction à retrancher était en moyenne de $\frac{1}{100}$.

Nous verrons plus loin que, pour les jaugeages de débits, il n'est pas nécessaire de tenir compte de cet excès constant, et qu'il n'est même pas nécessaire de connaître le titre de la solution d'argent.

Application de la méthode de Mohr au jaugeage du débit des turbines.

Les conditions indiquées plus haut sont faciles à réaliser dans le cas du jaugeage de débits. Occupons-nous d'abord de la titration de la solution finale.

Pour réaliser la première condition il suffit d'évaporer le liquide à traiter jusqu'à ce qu'il occupe un certain volume, toujours le même, par exemple environ 10 cm³.

Pour réaliser la seconde condition il faut d'abord évaluer approximativement le débit de la turbine, ce qui est toujours facile à faire. Connaissant en outre la concentration et le débit constant de la solution initiale, on prend pour l'évaporation la quantité convenable de la solution finale pour qu'on ait à titrer quelques centigrammes seulement de chlorure.

Supposons par exemple, pour fixer les idées, que la solution initiale contienne environ 300 gr. de chlorure de sodium par litre, et que cette solution ait coulé dans la

turbine avec un débit voisin de 1 décilitre par seconde. Dans ce cas il faudra prendre pour l'évaporation un nombre de cm^3 égal au nombre de litres/seconde du débit supposé de la turbine, soit :

pour débit supposé de	100 l./sec.	on prendra	100 cm^3 .
»	»	500	»
»	»	1000	»

En opérant avec ces quantités d'eau, on aura toujours à titrer, dans l'exemple choisi, à peu près la même quantité de chlorure de sodium, soit environ 0,03 gr. (si la solution initiale était à 300 gr. par litre).

Lorsque le débit présumé est plus grand que 1000 litres-seconde, il faudrait évaporer de trop grandes quantités de liquide. Il est préférable dans ce cas de modifier les conditions expérimentales en augmentant le débit de la solution initiale, qui peut être rendu facilement et à volonté deux fois, cinq fois, même dix fois plus fort, pourvu qu'il reste toujours rigoureusement constant pendant la durée de l'expérience.

Remarquons à cette occasion que l'emploi d'une solution de chlorure de calcium au lieu de celle de chlorure de sodium ne présente guère d'avantage. La solubilité du premier n'est qu'environ deux fois plus grande et sa teneur en chlore n'est que légèrement supérieure. Cette différence du simple au double ne nous paraît pas suffisante pour justifier l'emploi du sel de calcium. Il nous paraît plus avantageux d'augmenter le débit de la solution initiale comme nous venons de le voir.

Enfin pour réaliser la troisième condition, on ajoutera à la liqueur en travail un nombre de gouttes de chromate proportionnel au volume de la solution employée (par exemple une goutte par 10 cm^3 de liquide).

Il va sans dire que la solution initiale doit être titrée dans les mêmes conditions de concentration. Il sera facile, pour cela, de la diluer au moyen de pipettes et de flacons jaugés, de façon à ce que 10 cm^3 contiennent environ quelques centigrammes de sel.

Quant à l'eau d'alimentation, prélevée avant l'opération, elle ne contient généralement que des traces de chlorures, qui influent peu sur le résultat cherché. Il faut cependant les titrer, et pour éviter une trop longue évaporation, on pourra, en commettant une erreur négligeable, se contenter d'en évaporer un litre.

Précision de la méthode.

Pour pouvoir exprimer numériquement l'approximation que l'on est en droit d'attendre de cette méthode, supposons comme précédemment que la solution initiale soit une solution à peu près saturée de chlorure de sodium, qu'elle contienne par exemple 300 gr. de ce sel par litre. Supposons en outre qu'il s'agisse de jauger des débits inférieurs à 1000 litres. Dans ce cas nous faisons couler la solution initiale dans la turbine avec un débit constant de 1 décilitre/seconde. On introduit donc dans les eaux à jauger 30 gr. de sel par seconde. Dans le cas du plus gros débit (1000 l.) chaque litre de solution finale contient donc 0,03 gr. de sel.

C'est précisément cette quantité qu'il s'agit de titrer exactement, ainsi que l'exigent les conditions que nous avons précédemment établies pour la titration. Or chaque cm^3 de la solution centi-normale d'argent, lu sur la burette, indique 0,000585 gr. de chlorure de sodium. La burette volumétrique permet d'apprécier un demi-dixième de cm^3 , ce qui correspond à 0,0002925 gr. de sel (en chiffre rond 0,00003). On arrive donc à jauger le débit en question à 0,1% près. En supposant même qu'on se soit trompé de 50% (en moins) dans l'évaluation approximative du débit, et qu'on ait pris pour l'évaporation un volume d'eau deux fois trop faible, l'approximation obtenue n'en serait pas moins satisfaisante, puisqu'on obtiendrait le débit à 0,2% près.

Lorsqu'il s'agit de débits supérieurs à 1000 litres, la même précision peut être obtenue, en augmentant, comme nous l'avons déjà dit, le débit de la solution initiale.

Calcul du débit.

Nous avons vu, dans l'étude des titrations en solutions très diluées, que, si l'on observe les conditions que nous avons établies, l'excès de nitrate d'argent nécessaire pour obtenir un virage net est une fraction constante du nombre de cm^3 employés.

Désignons par $1/p$ cette fraction. Désignons en outre par

N_1 , le nombre de cm^3 de solution centi-normale qu'il faut pour titrer 1 litre de solution initiale ;

n , le nombre de cm^3 qu'il faut pour titrer 1 litre de l'eau de la turbine prise avant l'opération ;

N_2 , le nombre de cm^3 qu'il faut pour titrer 1 litre de solution finale.

Après déduction de la fraction constante, ces nombres de cm^3 deviennent :

$$N_1 - \frac{N_1}{p} \text{ cm}^3 \text{ pour 1 litre de la solution initiale.}$$

$$n - \frac{n}{p} \text{ » » 1 » » l'eau d'alimentation.}$$

$$N_2 - \frac{N_2}{p} \text{ » » 1 » » la solution finale.}$$

L'équivalent du chlorure de sodium étant 58,5, chaque cm^3 de la solution centi-normale indique donc 0,000585 gr. de sel.

Par conséquent :

la solution initiale contient $\left(N_1 - \frac{N_1}{p}\right) \times 0,000585$ gr./l. de sel

l'eau d'alimentation » $\left(n - \frac{n}{p}\right) \times 0,000585$ »

et la solution finale » $\left(N_2 - \frac{N_2}{p}\right) \times 0,000585$ »

Les débits étant inversement proportionnels aux concentrations, on a :

$$\frac{x}{d} = \frac{\text{concentration de la solution initiale}}{\text{conc. de la sol. finale} - \text{conc. de l'eau d'alimentation}}$$

en représentant par x le débit de la solution finale et par d le débit de la solution initiale.

Le débit de la solution finale est donc :

$$x = d \frac{\left(N_1 - \frac{N_1}{p}\right) \times 0,000585}{\left(N_2 - \frac{N_2}{p}\right) \times 0,000585 - \left(n - \frac{n}{p}\right) \times 0,000585}$$

Par une simplification élémentaire cette formule devient :

$$x = d \frac{N_1}{N_2 - n}$$

et la formule du débit cherché D est donc

$$D = d \frac{N_1}{N_2 - n} - d.$$

Il résulte de cette formule que, si l'on opère dans les conditions mentionnées précédemment :

1° il est inutile de retrancher du nombre de cm^3 employés, l'excès de solution d'argent ayant servi à faire virer la teinte, et cela pour les trois titrations;

2° il n'y a pas lieu de tenir compte du facteur volumétrique; il n'est donc pas nécessaire de calculer la quantité de sel des trois solutions. Bien plus, la solution de nitrate d'argent n'a pas besoin d'être normale, et il n'est même pas nécessaire d'en connaître le titre. Il suffit que cette solution soit assez diluée pour qu'elle ait la précision de la solution centi-normale. Il faut donc que sa concentration soit dans le même ordre de grandeur, et que cette même solution soit employée, cela va sans dire, pour titrer les trois liquides.

On notera donc seulement les nombres de cm^3 employés et on calculera le débit au moyen de la formule ci-dessus.

Les considérations précédentes nous permettent d'élaborer la méthode suivante :

Titration du débit d'une turbine.

I. Débit de la solution initiale.

Le débit nécessaire pour la précision indiquée est de $\frac{1}{10000}$ du débit de la turbine, estimé approximativement. Toutefois pour de petites turbines on emploiera, pour plus de commodité, uniformément un débit de 0,1 litre environ.

II. Préparation des liqueurs-réactifs.

1° Solution de nitrate d'argent : 1,5 à 2 gr. par litre (pesée approximative).

2° Solution de chlorure de sodium (pour préparer la liqueur témoin) : environ 1 gr. de sel ordinaire par litre.

3° Solution de chromate de potassium (indicateur) : environ 5 gr. pour 100 cm^3 d'eau.

III. Dilution et concentration des solutions à titrer.

1° *Solution initiale.* — On la dilue de façon à ce que 10 cm^3 contiennent quelques centigrammes de sel. Pour cela on en pipette 10 cm^3 qu'on étend à 1 litre et on prend à l'aide d'une pipette, pour la titration, 10 cm^3 de cette solution diluée.

2° *Eau d'alimentation de la turbine.* — On en évapore 1 litre, dans une capsule de porcelaine de 10 cm. de diamètre, dans laquelle on verse le liquide au fur et à mesure qu'il s'évapore. L'évaporation se fait au bain-marie, jusqu'à ce que la totalité soit ramenée à environ 10 cm^3 .

3° *Solution finale.* — L'évaporation se fait de la même façon pour que, sous un volume de 10 cm^3 environ, on ait à titrer quelques centigrammes de sel. Quant au volume à prendre pour l'évaporation, il se déduit du débit de la solution initiale et du débit approximatif de la turbine. Suivant les instructions données sous I, il faut prendre, pour des débits évalués inférieurs à 1000 litres/seconde, un nombre de cm^3 égal au nombre des litres/seconde et, pour des débits supérieurs à 1000 litres/seconde, invariablement un litre de solution.

IV. Titration des trois solutions.

La titration se fait dans une capsule en porcelaine (pour les solutions évaporées, dans la capsule même qui a servi à l'évaporation). Aux 10 cm^3 de liquide à titrer on ajoute d'abord 2 gouttes de solution de chromate, puis on laisse couler de la burette la solution d'argent. Si la teinte n'a pas viré après addition de 10 cm^3 de cette solution, on rajoute une goutte de chromate, et ainsi de suite, jusqu'à virage.

Cette titration se fait à côté d'une seconde capsule de même grandeur, contenant un liquide témoin. Ce dernier se prépare au moment du besoin avec 10 cm^3 de solution de chlorure, 2 gouttes de chromate et 10 cm^3 de solution d'argent.

V. Calcul du débit.

La titration fait connaître le nombre de cm^3 de la solution d'argent correspondant à un certain volume des trois liquides qui ont été titrés. On en déduit par le calcul le nombre de cm^3 correspondant à 1 litre de ces liquides, nombres que nous avons désignés par N_1 , n et N_2 .

d étant le débit litres/seconde de la solution initiale, le débit D de la turbine sera

$$D = d \frac{N_1}{N_2 - n} - d \text{ litres/seconde.}$$

EXEMPLE

Titration du débit d'une des turbines de l'usine du Day.

La solution initiale a été introduite par l'ouverture supérieure de la turbine, avec un débit constant de 0,1211 litre/seconde.

On a prélevé un échantillon de cette solution et un échantillon de l'eau de la turbine avant l'introduction de l'eau salée. Pendant l'opération, des échantillons ont été prélevés au sortir de la turbine au bout de la sixième et de la neuvième minute.

I. TITRATION DE LA SOLUTION INITIALE.

On a pris 10 cm^3 de cette solution, qu'on a dilués à

1 litre, et 10 cm³ de ce litre ont été prélevés pour la titration.

Il a fallu pour cette fraction 35,5 cm³ de la solution d'argent, d'où

$$N_1 = 355\,000.$$

2. TITRATION DE L'EAU D'ALIMENTATION DE LA TURBINE.

On en a évaporé 1 litre.

Après réduction du volume à 10 cm³ environ, il a fallu 3,8 cm³ de solution d'argent.

$$n = 3,8.$$

3. TITRATION DE LA SOLUTION FINALE.

Débit supposé : 100 à 300 litres/seconde.

Pour l'échantillon 1 :

$$D = 0,1211 \frac{355\,000}{167,5 - 3,8} - 0,1211 = 262,4965 \text{ litres/sec.}$$

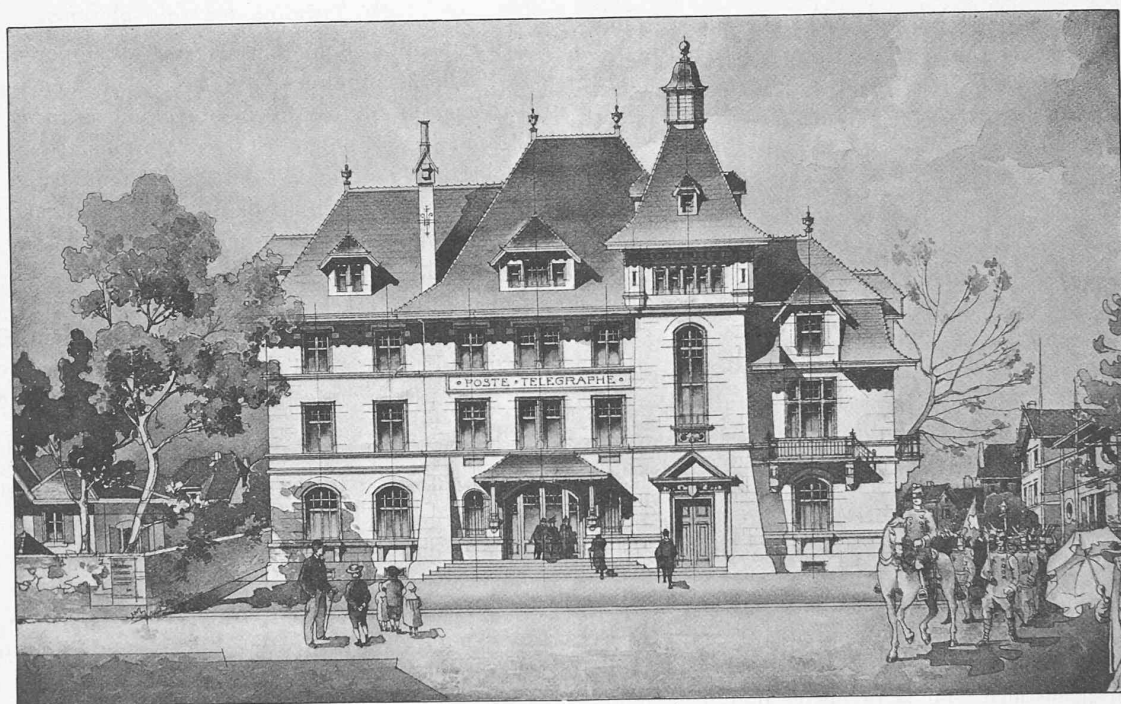
Pour l'échantillon 2 :

$$D = 0,1211 \frac{355\,000}{167,67 - 3,8} - 0,1211 = 262,2241 \text{ litres/sec.}$$

Les débits obtenus, correspondant aux deux échantillons de la solution finale, diffèrent entre eux, comme on le voit, d'environ 0,104 ‰, ce qui est conforme à l'approximation prévue.

Moyenne des débits trouvés = 262,36 litres/seconde.

CONCOURS POUR UN HOTEL DES POSTES ET BATIMENT COMMUNAL, A COLOMBIER



Perspective.

1^{er} prix : projet « Belle de Zuylen », de MM. Prince et Béguin, architectes, à Neuchâtel.

Il faut donc évaporer 100 à 300 cm³ pour la titration.

Echantillon 1, prélevé au bout de la sixième minute.

On en a évaporé 200 cm³.

Il a fallu pour cette fraction 33,5 cm³ de la solution de nitrate d'argent, soit par litre 167,5 cm³.

$$N_2 = 167,5.$$

Echantillon 2, prélevé au bout de la neuvième minute.

On en a évaporé 150 cm³.

Il a fallu pour cette fraction 25,15 cm³, soit par litre 167,67 cm³.

$$N_2 = 167,67.$$

Calcul du débit.

En appliquant la formule du débit pour les deux échantillons de la solution finale on trouve :

Concours pour un hôtel des postes et bâtiment communal, à Colombier.

Nous reproduisons aux pages 128 et 129 les principales planches du projet « Belle de Zuylen » de MM. Prince et Béguin, architectes, à Neuchâtel, qui a obtenu le premier prix.

Concours pour l'hôtel de la Banque populaire suisse, à Lausanne.

18 projets ont été présentés à ce concours ouvert entre architectes lausannois. Le jury, composé de MM. L. Herlling, de Fribourg, Dr Widmer et Ed. Joos, de Berne, Ad. Ochsner, directeur général de la Banque populaire suisse, à Berne, et