**Agrégation Dosages par précipitation Travaux pratiques du 3 janvier 2023**

Données : masses molaires du fer : 55,8 g⋅mol-1, de l’ion chlorure, Cl-: 35,5 g⋅mol-1

pKs(AgCl) = 9,7 pKs (AgSCN) = 12 pKs (Ag2CrO4) = 11,7 pKd(FeSCN2+) = 2,1 ,

les pKa H2CrO4 : 1,7 et 6,8 ; E°(Ag+/Ag) = 0,8 V ; E(AgCl/Ag) = 0,21 V;

Conductivités ioniques molaires à dilution infinie (λ°, en 104 S⋅m2⋅mol-1)à 25°C :

K+ : 73,5 ; Ag+ : 61,9 ; Cl- = 76,3 ; NO3- : 71,4 ; 1 goutte équivaut à 0,05 mL ;

**I- Dosage avec suivi potentiométrique**

**Dosage potentiométrique des ions chlorure.**

**a- Expérience**

Réaliser le dosage potentiométrique de 20 mL de solution de KCl (environ 0,02 mol⋅L-1) par une solution de AgNO3 0,05 mol⋅L-1.

Utiliser l’électrode d’argent et l’électrode Ag/AgCl protégée par une allonge en verre remplie de nitrate de potassium (ajouter 10 mL d’eau si nécessaire).

Construire la courbe : ΔE = f (vol. AgNO3)

Pour la construction de la courbe et son exploitation on pourra utiliser un ordinateur.

**b- Résultats et questions**

* Ecrire l’équation de la réaction de dosage.
* Expliquer la forme de la courbe.
* Calculer la concentration molaire et la concentration massique de la solution en KCl.
* Calculer le pKs de AgCl en utilisant :
  + Le potentiel de l’électrode d’argent à l’équivalence
  + Puis le potentiel de l’électrode d’argent à la demi-équivalence.

Quel point sur la courbe donne théoriquement une meilleure valeur du pKs ? Pourquoi ?

* Pourquoi faut-il mettre une allonge autour de l’électrode en argent/ chlorure d’argent ?

**II- Dosage avec suivi conductimétrique**

**Dosage conductimétrique des ions chlorure.**

**a- Expérience**

On prélève un volume Vo = 20,0 mL d’une solution de chlorure de potassium (environ 0,02 mol⋅L-1), que l’on titre par une solution de nitrate d’argent de concentration C = 0,050 mol⋅L-1. On ajoute 100 mL d’eau à ces 20,0 mL de solution de chlorure de potassium. On fait des additions de solution de nitrate d’argent de 0,5 mL en 0,5 mL et on note dans un tableau de mesures la conductivité σ (en μS/cm) en fonction du volume v (en mL) de solution de nitrate d’argent Ag+ + NO3- ajouté.

**b- Résultats et questions**

* Donner l’équation du dosage ; on exprimera dans cette équation les ions spectateurs.
* Tracer, sur la feuille de papier millimétré, G = f(v) (où G est la conductance de la solution) et déterminer le volume à l’équivalence.
* Préciser les espèces ioniques qui contribuent à la conductivité de la solution avant et après l’équivalence du dosage.
* Expliquer qualitativement pourquoi, avant l’équivalence, la conductivité est représentée par une droite ayant un coefficient directeur faiblement négatif.

**III- Dosages avec suivi colorimétrique**

**1- Dosage direct : méthode de Mohr**

**a- Expérience**

Doser par AgNO3 0,01 mol⋅L-1, 5 mL de solution de KCl auquel on aura ajouté 2 mL de K2CrO4 0,1 mol⋅L-1.

**b- Résultats et questions**

* Ecrire les équations des réactions mises en jeu.
* Calculer la concentration molaire de la solution.
* Pourquoi les ions chromate précipitent après les ions chlorure ?
* Calculer la quantité minimale de K2CrO4 0,1 mol⋅L-1qu’il faut mettre pour que K2CrO4 précipite à l’équivalence ou précipite 1 goutte après l’équivalence.
* Dans les manuels, on précise que ce dosage n’est possible que si on travaille en milieu quasi-neutre c. a. d. ni acide ni basique, pourquoi ?

**c- Dosage des ions chlorure présents dans l’eau du robinet ou dans une eau minérale.**

**Eau du robinet :** prendre une prise d’essai de 100 mL d’eau du robinet, mettre environ 5 mL de solution de K2CrO4. Réaliser le dosage avec le nitrate d’argent 0,01 mol⋅L-1. Déterminer le titre massique des ions chlorure

dans l’eau du robinet. Comparer la valeur trouvée avec celle affichée par une eau minérale : Vichy Saint Yorre, Evian, Contrex…

**Eau minérale :** si on veut par exemple doser la Vichy Saint Yorre prendre 10 mL de cette eau minérale, ajouter 2 mL de K2CrO4 0,1 mol⋅L-1et doser par la solution de nitrate d’argent 0,01 mol⋅L-1. Vérifier que la valeur trouvée coïncide avec la valeur affichée sur l’étiquette.

**2- Dosage en retour : méthode de Charpentier-Vohlard**

**a- Principe**

Cette méthode consiste à doser les ions Ag+, ajoutés en excès, par les ions thiocyanate en concentration connue en présence d’un indicateur de fin de réaction, les ions Fe3+. Ces ions peuvent former avec les ions SCN- un complexe de couleur rouge sang qui apparaît à la fin de la précipitation des ions argent avec SCN-. A l’équivalence, il faut que la couleur rouge persiste au moins 10 s. Le dosage doit impérativement s’effectuer en milieu acide.

**b- Expériences visant à déterminer la quantité des ions chlorure dans la poudre de lait.**

***Protocoles :***

**1er protocole.**

Dans une fiole d’Erlenmeyer, peser environ 5 g de poudre de lait et noter la valeur pesée. Ajouter précisément 20 mL de nitrate d’argent 0,1 mol⋅L-1. Ajouter 10 mL d’acide nitrique environ 6 mol⋅L-1 et 5 mL de solution saturée en permanganate de potassium. Porter à l’ébullition douce pendant environ 10 à 15 minutes. On ajoutera un peu de glucose si la coloration violette du permanganate persiste, afin de le réduire totalement.

Laisser refroidir. Filtrer avec papier filtre plissé et bien rincer le précipité avec de l’eau déminéralisée. Ajouter une petite spatule d’alun ferrique à la solution filtrée et doser cette dernière avec une solution en ions thiocyanate (SCN-) 0,1 mol⋅L-1. Déterminer le pourcentage massique des ions Cl-dans la poudre de lait.

**2ème protocole.**

On prélève 2,5 g de lait en poudre que l'on dissout dans 20 mL d'eau tiède contenue dans une fiole d'Erlenmeyer. On ajoute dans l'ordre, à la solution obtenue, un volume V1 = 20 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration C1 = 5×10-2 mol·L-1, 5 mL d'une solution saturée de permanganate de potassium, puis 10 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration 10 mol·L-1. On porte le contenu de la fiole à l'ébullition modérée jusqu'à la formation d'un précipité, la solution surnageant ce dernier devant demeurer limpide.

On refroidit le mélange et on y ajoute 1 mL d'une solution saturée de sulfate de fer (III) (100 g·L-1). On verse à l'aide d'une burette une solution de thiocyanate de potassium de concentration C2 = 0,1 mol·L-1. Pour un volume V2 = 3,1 mL la solution devrait prendre une coloration rouge due à la formation du complexe FeSCN2+.

Déterminer le pourcentage massique des ions Cl-dans la poudre de lait.

**Si l’analyse porte sur de l’eau du robinet ,** à 100 mL d’eau du robinet ajouter un volume précis de nitrate d’argent pour que celui-ci, après précipitation quantitative des ions Cl-, se trouve en excès (Cf le résultat donné par la méthode de Mohr). Ajouter 10 mL de HNO3 environ 6 mol⋅L-1. Filtrer la solution sur papier filtre plissé afin d’éliminer le précipité de AgCl. Ajouter au filtrat une petite spatule d’alun ferrique. Doser l’excès d’ions Ag+ avec une solution de K+, SCN-, un électrolyte fort, de concentration 10-2 mol⋅L-1.

Déterminer la concentration molaire des ions Cl- dans l’eau du robinet.

**Si l’analyse porte sur de l’eau minérale**on adaptera le protocole à la valeur affichée sur l’étiquette.

**b- Questions**

* Pourquoi la fin du dosage est-elle repérée par l’apparition de la coloration rouge ?
* Pour l’eau du robinet et/ou les eaux minérales, comparer avec le résultat obtenu avec la méthode de Mohr. La méthode de Charpentier-Vohlard présente-t-elle un intérêt particulier dans le dosage des ions chlorure présents dans ces eaux ?
* Pourquoi est-il préférable de filtrer avant de doser l’excès d’ions Ag+ ? Ecrire l’équation de la réaction susceptible de se produire entre le précipité d’AgCl et les ions FeSCN2+ et calculer la constante d’équilibre de cette réaction.
* Pourquoi la couleur rouge obtenue à l’équivalence a-t-elle quand même tendance à s’estomper ? A partir du protocole n° 2, montrer que la disparition de la couleur après sa première apparition dans la solution est due au fait que la concentration finale à l’équilibre des ions FeSCN2+est inférieure à la valeur seuil de concentration, i.e. 3,16⋅10-6 mol⋅L-1 à laquelle la couleur du complexe demeure visible. Que peut-on faire pour éviter la disparition de la couleur ?
* Pourquoi chauffe-t-on et agite-t-on dans le cas de l’analyse du lait ?
* Pourquoi faut-il travailler en milieu acide ? Pourquoi choisit-on l’acide nitrique ? Quel rôle supplémentaire remplit l’acide nitrique dans le cas du lait ?
* Quel est le rôle du permanganate ?
* Quelle réaction y-a-t-il entre le glucose et le permanganate ?
* Pourquoi ne peut-on utiliser que la méthode de Charpentier-Vohlard pour doser les ions chlorure dans le lait ?