

Matériel :

ÉLÈVES :	Tube à essais, balance, erlenmeyer, bécher, agitateur magnétique chauffant,
Solutions :	Solution de nitrate de fer III, acide nitrique, solution de thiocyanate d'ammonium ou de potassium ($C = 0,050 \text{ mol / L}$), solution de nitrate d'argent, solution titrée de nitrate d'argent ($C_2 = 0,025 \text{ mol / L}$), lait en poudre, solution de permanganate de potassium ($0,25 \text{ mol / L}$), solution titrée de thiocyanate de sodium ($C_3 = 0,050 \text{ mol / L}$), solution de glucose, acide nitrique concentré.


I- Présentation de la méthode. Dosage par différence.

- Le lait est un mélange qui contient de nombreuses substances chimiques et biochimiques :
- Des protéines, des sucres, des substances minérales dissoutes.
- Pour doser les ions chlorure, la méthode de Mohr ne convient pas car le chromate d'argent précipite mal en milieu acide. Or un lait est toujours acide (au moins légèrement). On utilise la méthode de CHARPENTIER - VOLHARD / LAUDAT.
- On propose de verser un excès d'ions argent dans l'échantillon de lait à doser de telle sorte que tous les ions chlorure précipitent.
- Les ions argent en excès resteront en solution et seront dosés. On remplace le dosage des ions chlorure par le dosage des ions argent.
- Il faut donc choisir : un nouveau réactif, un nouvel indicateur de fin de réaction.

II- Principe du dosage des ions argent en excès.


1)- Compétition entre précipitation et complexation.

a)- Test 1 :

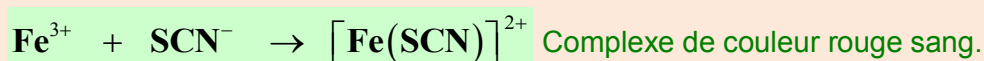
 Verser environ 2 mL d'une solution de nitrate de fer III acidifiée à l'acide nitrique dans un tube à essais

A.

- Ajouter quelques gouttes de thiocyanate d'ammonium ou de potassium ($C = 0,050 \text{ mol / L}$).

 Observation - Schémas et équation - bilan.

Il apparaît une coloration rouge sang due à la présence de l'ion complexe (thiocyanate de fer III :



b)- Test 2 :

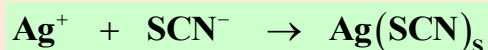


Verser environ 2 mL d'une solution de nitrate d'argent dans un tube à essais B.

- Ajouter goutte à goutte une solution de thiocyanate d'ammonium ou de potassium (C = 0,050 mol / L).

Observation - Schémas et équation - bilan.

On note l'apparition d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent.



c)- Test 3 :

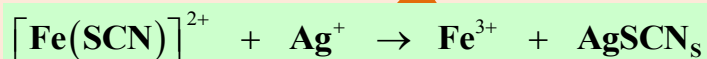


Verser environ 2 mL d'une solution de nitrate de fer III acidifiée à l'acide nitrique dans un tube à essais C.

- Ajouter quelques gouttes de thiocyanate d'ammonium ou de potassium (C = 0,050 mol / L).
- Ajouter goutte à goutte une solution de nitrate d'argent.

Observation - Schémas et équation - bilan. Conclusion.

La coloration rouge s'estompe peu à peu et il apparaît un précipité blanc.



Les ions thiocyanate ont plus d'affinité pour les ions argent que pour les ions fer III.

d)- Test 4 :



Dans un tube à essais verser :

- 2 mL d'une solution de nitrate d'argent (C = 0,025 mol / L),
- 1 mL de la solution de nitrate de fer III acidifiée à l'acide nitrique,
- Ajouter goutte à goutte une solution de thiocyanate d'ammonium ou de potassium,
- Observations - Schémas - Conclusion.

On observe d'abord la formation du précipité blanc de thiocyanate d'argent. La coloration rouge n'apparaît que si le volume de la solution de thiocyanate de sodium ajouté est suffisant. C'est-à-dire lorsque les ions thiocyanate sont en excès par rapport aux ions argent.

- Cette expérience montre que :
- dans un mélange contenant des ions argent et des ions fer III, l'ajout d'ions thiocyanate provoque d'abord la formation d'un précipité blanc de thiocyanate d'argent
- puis lorsque tous les ions argent ont réagi, la formation d'un complexe rouge $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$



REMARQUE : L'apparition de la couleur rouge signale la fin de la précipitation du thiocyanate d'argent.

2)- Principe.

- La méthode de Charpentier - Volhard fait intervenir 2 réactions de précipitation de l'ion argent, toutes deux totales :
- Précipitation du chlorure d'argent :
- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}_s$ précipité blanc
- Précipitation du thiocyanate d'argent :
- $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{SCN})_s$ précipité blanc
- On réalise un dosage par différence :
- On ajoute un excès connu de nitrate d'argent à la solution d'ions chlorure à doser (tous les ions chlorure sont précipités en chlorure d'argent).
- L'excès d'ions argent est doser grâce à une solution titrante de thiocyanate d'ammonium ou de potassium
- L'ajout à la solution de quelques gouttes d'une solution contenant des ions fer III permet de repérer la fin du dosage par formation d'un complexe rouge.

III- Application : Dosage des ions chlorure dans la poudre de lait.

1)- Préparation de l'échantillon.



Peser avec précision une masse $m_1 = 2,5$ g de lait en poudre.

- Dissoudre, dans l'erlenmeyer, cette poudre dans environ 20 mL d'eau distillée tiède et bien agiter.

2)- Traitement de l'échantillon.



Ajouter dans l'erlenmeyer :

- $V_2 = 20$ mL, à la pipette jaugée d'une solution de nitrate d'argent ($C_2 = 0,025$ mol / L),
- 2,5 mL d'une solution de permanganate de potassium à 0,25 mol / L,
- 5 mL d'acide nitrique concentré,
- Quelques morceaux de pierre ponce,
- Porter à ébullition 3 min à l'aide de l'agitateur magnétique chauffant.



Remarques : ces opérations ont pour but :

- De dénaturer les protéines du lait,
- D'oxyder les sucres réducteurs (lactoses) qui pourraient réduire une part des ions argent,
- Si la coloration violette persiste à la fin de l'ébullition, il faut ajouter goutte à goutte une solution de glucose, afin de réduire excès d'ions permanganate et d'obtenir une solution incolore,
- Laisser refroidir,
- Ajouter environ 1 mL de nitrate de fer III.

3)- Dosage de l'argent en excès.

- ✎ Préparer la burette graduée (25 mL) avec la solution titrée de thiocyanate $C_3 = 0,050 \text{ mol / L}$
- Verser le thiocyanate, tout en agitant, jusqu'à persistance de la coloration rouge,
 - Noter le volume V_3 de solution de thiocyanate versée au virage de la coloration.

4)- Compte rendu avec résultat.

- ✎ Calculer la quantité de matière n_2 d'ions argent initialement versés,

Quantité de matière d'ions argent initialement versée.

$$n_2 = C_2 V_2 \Rightarrow n_2 \approx 0,025 \times 20 \times 10^{-3} \Rightarrow n_2 \approx 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- Calculer la quantité de matière n_3 d'ions thiocyanate versés lors du dosage,

Quantité de matière n_3 d'ions thiocyanate versés lors du dosage.

$$n_3 = C_3 V_3 \Rightarrow n_3 \approx 0,050 \times 5 \times 10^{-3} \Rightarrow n_3 \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ Pour } V_3 = 5 \text{ mL.}$$

- Exprimer la quantité de matière n_1 des ions argent ayant précipité avec les ions chlorure en fonction de C_2 , V_2 , C_3 et V_3 ,

Quantité de matière d'ions argent ayant précipité.

$$n_1 = n_2 - n_3 = C_2 V_2 - C_3 V_3 \Rightarrow n_1 \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- En déduire la quantité de matière n_1 des ions chlorure présent dans l'échantillon de lait,

Quantité de matière d'ions chlorure présent dans le lait.

$$n_1 = n_2 - n_3 = C_2 V_2 - C_3 V_3 \Rightarrow n_1 \approx 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

- En déduire le pourcentage massique en ions chlorure du lait étudié.

Pourcentage massique du lait :

Masse des ions chlorure présent dans 2,5 g de lait en poudre :

$$m_1 = n_1 \cdot M(\text{Cl}^-) \Rightarrow m_1 \approx 2,5 \times 10^{-4} \times 35,5 \Rightarrow m_1 \approx 8,9 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 8,9 \text{ mg}$$

titre massique du lait :

$$\mathcal{P}(\text{Cl}^-) \approx \frac{8,9 \times 10^{-3}}{2,5} \times 100 \Rightarrow \mathcal{P}(\text{Cl}^-) \approx 0,36\%$$