Spécialité : Dosage spectrophotométrique des ions fer dans un médicament

Bac S 2003 Métropole (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Écrire la demi-équation de réduction de l'ion $\mathrm{Fe^{3+}(aq)}$ en ion $\mathrm{Fe^{2+}(aq)}$.

L'ion fer (III) est l'oxydant du couple $\mathrm{Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)}$: il gagne un électron.

$$\mathrm{Fe^{3+}(aq) + e^- = Fe^{2+}(aq)}$$

COMPRENDRE
Une réduction est un gain d'électrons. La charge se conserve : $+3 - 1 = +2$. L'hydroquinone, réducteur en excès, fournit ces électrons et maintient ainsi le fer à l'état d'ions fer (II).

2.1 Indiquer la verrerie qu'il faut utiliser pour préparer le mélange n°1.

Données utiles mélange n°1 : $25{,}0$ mL de solution S ; $2{,}00$ mL d'o-phénanthroline ; $1{,}00$ mL d'hydroquinone ; volume total $50{,}0$ mL

- Fiole jaugée de $50{,}0$ mL : elle reçoit le mélange et fixe le volume total, ajusté au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Burette graduée de $25{,}0$ mL : pour verser les $25{,}0$ mL de solution S.
- Pipette jaugée de $2{,}00$ mL : pour la solution d'o-phénanthroline.
- Pipette jaugée de $1{,}00$ mL : pour la solution d'hydroquinone.
- Des bechers pour contenir les solutions à prélever.

Fiole jaugée de $50{,}0$ mL, burette graduée de $25{,}0$ mL, pipettes jaugées de $2{,}00$ mL et de $1{,}00$ mL, bechers.

PIÈGE
Choisir une éprouvette graduée pour la solution S. Les volumes sont donnés avec trois chiffres significatifs : seules la burette et la verrerie jaugée ont cette précision. Aucune pipette de $25{,}0$ mL ne figure dans la liste.

MÉTHODE
On ne pipette jamais directement dans le flacon : chaque solution est d'abord versée dans un becher, pour ne pas polluer la réserve.

2.2 Calculer la concentration massique t_1 en ions $\mathrm{Fe^{2+}(aq)}$ introduits dans le mélange n°1.

Données utiles $t = 20{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$; $V_S = 25{,}0$ mL ; $V_1 = 50{,}0$ mL

La solution S est diluée : la masse d'ions fer (II) prélevée se retrouve intégralement dans le mélange.

$t \times V_S = t_1 \times V_1$, donc $t_1 = \dfrac{t \times V_S}{V_1}$

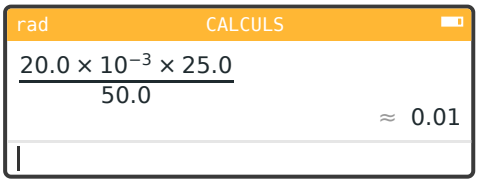
$$t_1 = \frac{20{,}0 \times 10^{-3} \times 25{,}0}{50{,}0} = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$$

$$t_1 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{g \cdot L^{-1}} = 10{,}0\ \mathrm{mg \cdot L^{-1}}$$

PIÈGE
Diviser par $25{,}0 + 2{,}00 + 1{,}00 = 28{,}0$ mL. Le mélange est complété à $50{,}0$ mL avec de l'eau distillée : c'est ce volume total qui compte.

COMPRENDRE
Les trois données ont trois chiffres significatifs : le résultat aussi, d'où $10{,}0$ et non 10. Les deux volumes peuvent rester en mL, puisque seul leur rapport intervient.

À LA CALCULATRICE



2.3 Pourquoi la solution incolore d'o-phénanthroline ne doit-elle pas être introduite en défaut ?

L'espèce qui absorbe à 500 nm est l'espèce rouge formée par les ions $Fe^{2+}(aq)$ avec l'o-phénanthroline. Pour que l'absorbance renseigne sur la concentration en ions fer (II), il faut que tous ces ions aient réagi.

Si l'o-phénanthroline était en défaut, une partie des ions $Fe^{2+}(aq)$ resterait sous forme non colorée : la teinte dépendrait de la quantité d'o-phénanthroline et la concentration en fer serait sous-estimée.

L'o-phénanthroline doit être en excès pour que la totalité des ions $Fe^{2+}(aq)$ soit transformée en espèce colorée.

COMPRENDRE
Les ions fer (II) doivent être le réactif limitant dans chaque mélange. La même dose de $2{,}00$ mL est versée partout : elle est prévue pour le mélange le plus concentré, le n°1.

2.4 En exploitant le graphe de la figure 1 de l'annexe, donner la relation numérique entre les grandeurs A et t, en précisant les unités.

Données utiles figure 1 : six points de mesure, de $(5{,}0\ ;\ 0{,}90)$ à $(10{,}0\ ;\ 1{,}80)$

Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : A est proportionnelle à t, soit $A = k \times t$.

Coefficient directeur, entre l'origine et le point $(10{,}0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ ;\ 1{,}80)$:

$$k = \frac{1{,}80 - 0}{10{,}0 - 0} = 0{,}18\ \text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$$

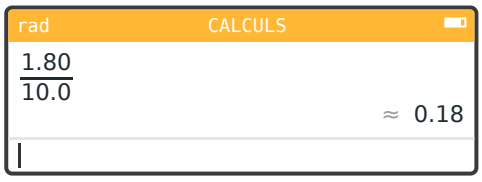
$A = 0{,}18 \times t$, avec t en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et A sans unité.

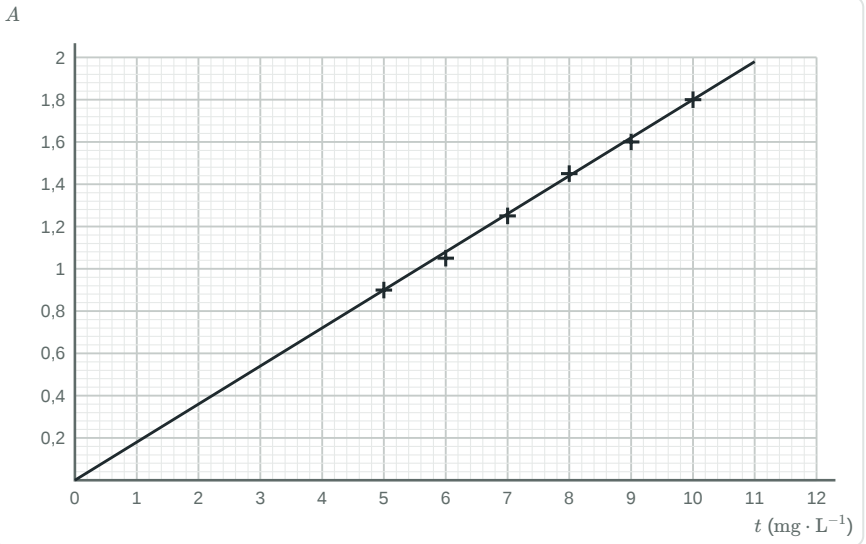
PIÈGE
Oublier les unités. Avec t en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, le coefficient devient $180\ \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$: la relation n'a de sens qu'accompagnée de l'unité de t.

COMPRENDRE
Cette proportionnalité est la loi de Beer-Lambert. Le coefficient $0{,}18$ ne vaut que pour cette espèce colorée, cette longueur d'onde et cette cuve.

MÉTHODE
Tracer la droite à la règle au plus près de tous les points, en la prolongeant jusqu'à l'origine, puis lire le coefficient directeur sur deux points éloignés de la droite, et non sur deux points de mesure voisins.

À LA CALCULATRICE





2.4 · Figure 1 de l'annexe complétée : droite d'étalonnage tracée par l'élève

3.1 Pourquoi retire-t-on la totalité du colorant avant d'écraser le comprimé ?

Le colorant de l'enrobage est rose : il absorbe une partie de la lumière visible et risque d'absorber à 500 nm, comme l'espèce rouge que l'on dose.

Son absorbance s'ajouterait à celle de l'espèce rouge : l'absorbance mesurée serait trop grande et la masse de fer surestimée.

On retire le colorant pour que l'espèce rouge formée par les ions $Fe^{2+}(aq)$ soit la seule à absorber à 500 nm.

COMPRENDRE
Les absorbances des espèces colorées d'une solution s'additionnent. La relation de la question 2.4 a été établie avec des mélanges sans colorant : elle ne s'applique qu'à une solution de même nature.

3.2 Déterminer la concentration massique t'_0 en ions $Fe^{2+}(aq)$ dans le mélange, puis en déduire la concentration massique t_0 dans la solution S_0.

Données utiles $A = 1{,}35$; $A = 0{,}18 \times t$ (Q2.4) ; $V_0 = 5{,}00$ mL de S_0 ; $V_T = 50{,}0$ mL

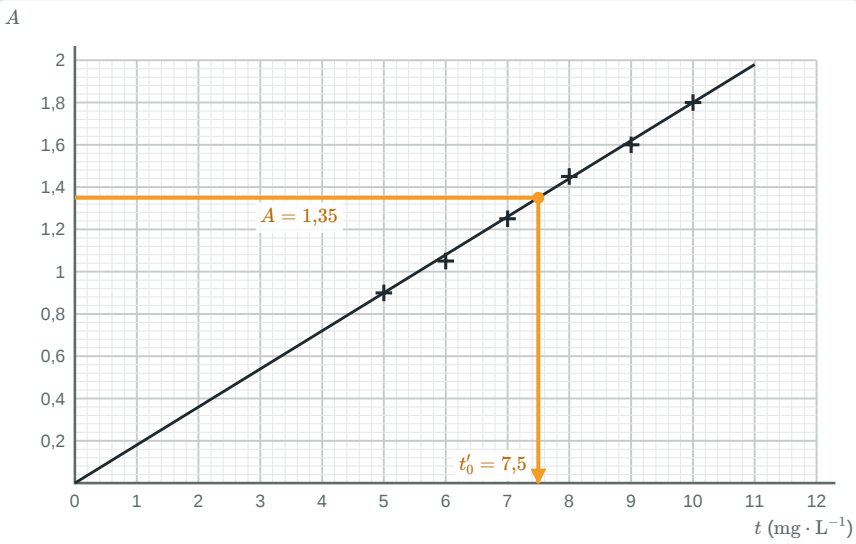
D'après la relation de la question 2.4 : $t'_0 = \dfrac{A}{0{,}18} = \dfrac{1{,}35}{0{,}18} = 7{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

La lecture graphique donne la même valeur : le point d'ordonnée $1{,}35$ de la droite a pour abscisse $7{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le mélange est obtenu en diluant S_0 ; la masse d'ions fer (II) se conserve : $t_0 \times V_0 = t'_0 \times V_T$

$$t_0 = \frac{t'_0 \times V_T}{V_0} = \frac{7{,}5 \times 50{,}0}{5{,}00} = 75\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$t'_0 = 7{,}5\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le mélange et $t_0 = 75\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans S_0.

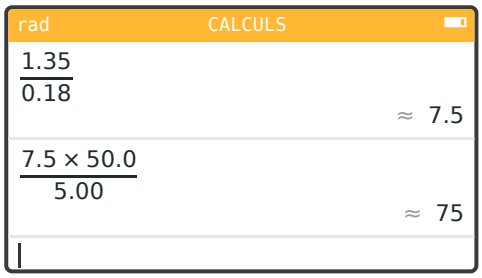


3.2 · Lecture graphique de t'_0 sur la droite d'étalonnage

PIÈGE
S'arrêter à t'_0. L'absorbance est celle du mélange, dans lequel S_0 a été diluée dix fois ($50{,}0 \div 5{,}00$) : il faut multiplier par 10 pour revenir à S_0.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement, car le coefficient $0{,}18$ lu sur le graphe n'en a que deux. L'absorbance $1{,}35$ est bien comprise dans le domaine de l'échelle de teintes ($0{,}90$ à $1{,}80$).

À LA CALCULATRICE



3.3 Calculer la masse d'ions $Fe^{2+}(aq)$ contenue dans un comprimé, puis l'écart relatif entre le résultat expérimental et l'indication du fabricant.

Données utiles $t_0 = 75\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Q3.2) ; $V = 1000{,}0\ \text{mL} = 1{,}0000\ \text{L}$; valeur indiquée : 80 mg

Le comprimé entier a été dissous dans la fiole jaugée de volume V :

$m = t_0 \times V = 75 \times 1{,}0000 = 75\ \text{mg}$

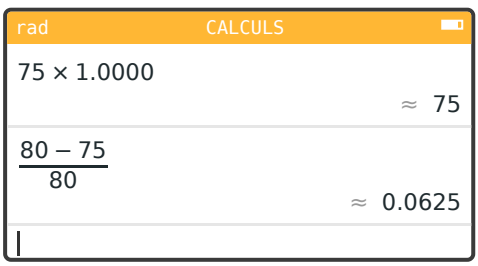
Écart relatif : $\dfrac{m_{\text{indiquée}} - m}{m_{\text{indiquée}}} = \dfrac{80 - 75}{80} = 0{,}063$, soit $6{,}3\ \%$.

$m = 75$ mg d'ions Fe^{2+} par comprimé ; écart relatif de $6{,}3\ \%$ avec l'indication du fabricant (80 mg).

PIÈGE
Diviser par la valeur expérimentale. La définition donnée dans l'énoncé place la valeur indiquée (80 mg) au dénominateur.

COMPRENDRE
Un écart de quelques pour cent est compatible avec la précision du dosage (coefficient lu sur un graphe, fer éventuellement perdu au lavage ou resté non dissous). L'indication de la notice est donc confirmée.

À LA CALCULATRICE



3.4 En notant $\mathrm{FeSO_4}$, $x\,\mathrm{H_2O}$ la formule du sulfate ferreux sesquihydraté, montrer que $x = 1{,}5$.

Données utiles $m_S = 256{,}30$ mg de solide ; $m(\mathrm{Fe^{2+}}) = 80$ mg ; en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$: $M(\mathrm{Fe}) = 55{,}8$; $M(\mathrm{S}) = 32{,}1$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0$; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0$

Une mole de $\mathrm{FeSO_4}$, $x\,\mathrm{H_2O}$ contient une mole d'ions $\mathrm{Fe^{2+}}$, donc $n(\text{solide}) = n(\mathrm{Fe^{2+}})$:

$$\frac{m_S}{M_S} = \frac{m(\mathrm{Fe^{2+}})}{M(\mathrm{Fe})} \quad \text{donc} \quad M_S = \frac{m_S \times M(\mathrm{Fe})}{m(\mathrm{Fe^{2+}})}$$

$$M_S = \frac{256{,}30 \times 55{,}8}{80} = 178{,}8\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

Or $M_S = M(\mathrm{FeSO_4}) + x \times M(\mathrm{H_2O})$, avec

$M(\mathrm{FeSO_4}) = 55{,}8 + 32{,}1 + 4 \times 16{,}0 = 151{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M(\mathrm{H_2O}) = 2 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 18{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

$$x = \frac{M_S - M(\mathrm{FeSO_4})}{M(\mathrm{H_2O})} = \frac{178{,}8 - 151{,}9}{18{,}0} = 1{,}49$$

$x = 1{,}49 \approx 1{,}5$: la formule est bien $\mathrm{FeSO_4,\ 1{,}5\,H_2O}$, valeur attendue.

COMPRENDRE

La masse d'un ion est celle de l'atome, celle des électrons étant négligeable : $M(\mathrm{Fe^{2+}}) = M(\mathrm{Fe})$. Le préfixe « sesqui » signifie « un et demi » : trois molécules d'eau pour deux $\mathrm{FeSO_4}$.

MÉTHODE

Les masses peuvent rester en mg dans le rapport $m_S/m(\mathrm{Fe^{2+}})$: elles ont la même unité. Les masses à utiliser sont celles de la notice (80 mg), pas la valeur expérimentale de la question 3.3.

À LA CALCULATRICE

