



Dosage d'un mélange d'ions chlorure et iodure par argentimétrie

Potentiométrie

Dosage du fer(II) dans un médicament

Spectrophotométrie

☼ La blouse et les lunettes de protection seront portées pendant toute la durée de la séance.

1. Dosage du fer dans un médicament



Le Tardyféron[®] est prescrit pour traiter des anémies (carences en fer)

Cette activité expérimentale concerne l'étude d'un médicament qui contient l'élément fer sous forme d'ions fer(II). Il se présente sous forme de comprimés, dont l'enrobage contient un colorant alimentaire (l'érythrosine code E 127) de couleur rose. La notice de ce médicament mentionne la composition quantitative d'un comprimé : « fer 80,000 mg sous forme desulfate ferreux sesquihydraté ($\text{FeSO}_4, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$) : 256,300 mg ». Nous proposons de vérifier la teneur en élément fer dans un comprimé.

La méthode de dosage choisie est le dosage par étalonnage réalisé par spectrophotométrie. Les ions fer(II) sont complexés par l'*ortho*-phénanthroline (ou 1,10-phénanthroline) selon l'équation :



Le complexe formé est rouge.

☼ Les cuves contenant les solutions ne devront en aucun cas être posées sur le spectrophotomètre.

1.1. Préparation de la solution S' à partir d'un comprimé de Tardiféron 80mg.

Cette solution, mise à votre disposition, a été préalablement préparée selon le protocole suivant :

Protocole de préparation de la solution de Tardyféron[®] :

- Laver le comprimé de Tardyféron sous l'eau du robinet pour éliminer le colorant rose,
- Réduire en poudre ce comprimé dans un mortier, le transférer dans un erlenmeyer rodé de 100 mL, rincer le mortier avec 25 mL d'eau distillée, ajouter ces eaux de rinçage au contenu de l'erlenmeyer puis ajouter 25 mL d'acide chlorhydrique à 4 mol.L⁻¹, dissoudre au mieux le comprimé,
- Chauffer à reflux pendant 15 min,
- Laisser refroidir la solution puis la filtrer sous vide, laver le filtre avec 25 mL d'eau distillée,
- Verser le filtrat dans une fiole jaugée de 250 mL, rincer la fiole à vide avec de l'eau distillée que l'on ajoute dans la fiole jaugée puis compléter la fiole jaugée à 250 mL : **solution S**.
- Prélever 15,00 mL de cette solution et la diluer à 200 mL : **solution S'**.

1.2. Préparation de la gamme étalon

Point méthode : DOSAGE PAR ETALONNAGE

- Choix préalable d'une longueur d'onde de travail
- Préparation d'une gamme de concentrations C en élément à doser
- Mesure de l'absorbance pour chaque solution
- Modélisation de la série de mesures $A = f(C)$ au moyen de la loi de Beer-Lambert :
 - Vérification de la validité de la loi
 - Déduction du coefficient d'absorption molaire

Préparer soigneusement une gamme de concentration en fer(II), à l'aide de :

- Une burette de 25 mL pour verser la solution de sel de Mohr à $C_{\text{Fe}} = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (la formule du sel de Mohr est $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$).
- Une seconde burette graduée de 25 mL pour introduire la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, $(\text{NH}_3\text{OH}^+, \text{Cl}^-)$, de pourcentage massique égal à 2,5 % (25 g.L^{-1}),
- Une pipette graduée de 10 mL pour prélever la solution d'acétate de sodium à 5 % en masse (50 g.L^{-1}),
- Une micropipette réglée sur 1 mL pour prélever la solution d'*ortho*-phénanthroline à $C_{\text{phen}} = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$,

Pour cela, les mélanges dont les proportions sont indiquées ci-après seront effectués dans des fioles jaugées de 25 mL

Vous ne disposez que de 4 fioles jaugées. Après avoir été bien homogénéisés, les mélanges seront donc versés dans un becher, et les fioles jaugées réutilisées après un lavage soigné.

Numéro de la solution	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution de sel de Mohr (mL)	/	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Solution d'hydroxylamine (mL)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Solution d'acétate (mL)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Solution de phen (mL)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Comparer les quantités de matière apportées des ions fer(II) et du ligand phen. Pourquoi ce choix ?

1.3. Préparation de la solution 9 à partir de la solution S'

On opère comme pour une solution de la gamme étalon en remplaçant la solution de sel de Mohr par 2,50 mL de solution S, soit :

Numéro de la solution	9
Solution de sel de Mohr (mL)	2,5
Solution d'hydroxylamine (mL)	2,0
Solution d'acétate (mL)	10,0
Solution de phen (mL)	1,00

Compléter au trait de jauge et bien homogénéiser le contenu de chaque fiole jaugée.

1.4. Mesures

🔍 **Les mesures au spectrophotomètre seront faites en laissant la porte du compartiment ouverte afin de ne pas modifier la température des échantillons.**

- Tracer le spectre de la solution la plus colorée (voir mode opératoire du logiciel LatisPro).

Avec quoi réaliser le blanc ?

- Déterminer la longueur d'onde de travail.
- Régler le spectrophotomètre sur cette longueur d'onde. Mesurer l'absorbance de chaque solution de la gamme étalon (ne plus utiliser LatisPro, mais faire une lecture directe sur l'afficheur numérique du spectrophotomètre).
- Déterminer la concentration en fer dans la solution 9, puis comparer votre mesure avec l'information fournie par le fabricant du Tardyféron.

2. Titration d'un mélange d'ions Cl^- et I^- par Ag^+

Le titrage potentiométrique d'un mélange d'halogénures est réalisable lorsque les produits de solubilité sont assez éloignés pour éviter une précipitation simultanée. C'est le cas du mélange d'ions iodure et chlorure de concentrations molaires respectives c_1 et c_2 .

On donne à 25 °C : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $\text{p}K_s(\text{AgI}) = 16$.

2.1. Principe

Chacun des ions halogénure est précipité sous forme d'halogénure d'argent(I) par addition progressive de solution de nitrate d'argent(I).

Ecrire les équations des réactions support de ce titrage.

Pourquoi la comparaison des constantes d'équilibre ne suffit-elle généralement pas à déterminer l'ordre des réactions de titrage ?

- ✓ Quel titrage débute en premier ? On calculera à cet effet la concentration limite de Ag^+ entraînant l'apparition de chaque précipité dans une solution où les concentrations des deux anions seraient égales à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Expérience

- Prélever $V_0 = 10,00 \text{ mL}$ du mélange d'ions halogénure proposé, diluer la solution pour faire tremper les électrodes avec de l'eau permutée.

La dilution opérée ici pose-t-elle problème ? Quelles conséquences peut-elle avoir ?

Quelles électrodes utiliser pour repérer l'équivalence de ce titrage par potentiométrie ?

Les deux électrodes doivent-elles plonger dans la solution ? Si oui, pourquoi ?

- Doser par la solution de nitrate d'argent(I) à $C = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ **en notant vos observations.**
- Tracer sur ordinateur la courbe donnant les variations de la f.e.m. e de la pile ainsi constituée en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent(I) ajoutée.

2.3. Exploitation

- En déduire les valeurs des concentrations c_1 et c_2 .
- Commenter l'allure de la courbe obtenue et proposer une interprétation.

3. A la fin de la séance

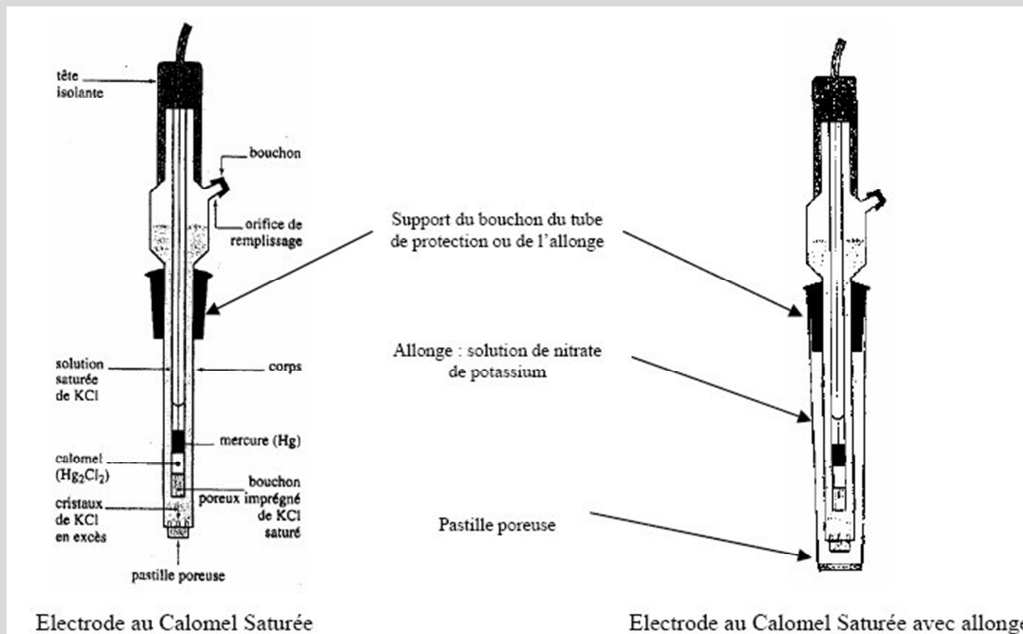
- Evacuation des produits : Les solutions contenant de l'argent ou un complexe du fer seront évacuées dans le bidon idoine.
- La paille est lavée et remise en ordre.
- Se laver les mains.

Quand protéger une électrode au calomel saturée ?

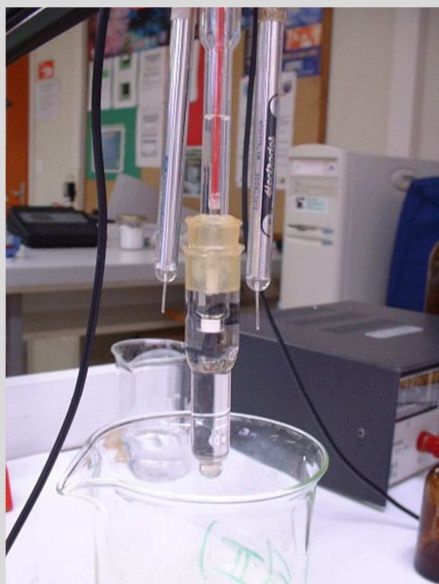
Le bout de l'ECS est une pastille solide poreuse. A l'intérieur du corps de l'électrode, se trouve une solution saturée de chlorure de potassium (K^+, Cl^-).

Risque : Si la solution dans laquelle on plonge l'électrode contient un cation pouvant précipiter avec les ions Cl^- , il y a un risque de boucher la pastille poreuse par formation d'un précipité : l'électrode devient alors inutilisable.

Expl : Ag^+ (dans bécher) + Cl^- (dans le corps de l'électrode) = $AgCl(s)$ (au niveau des pores de la pastille)

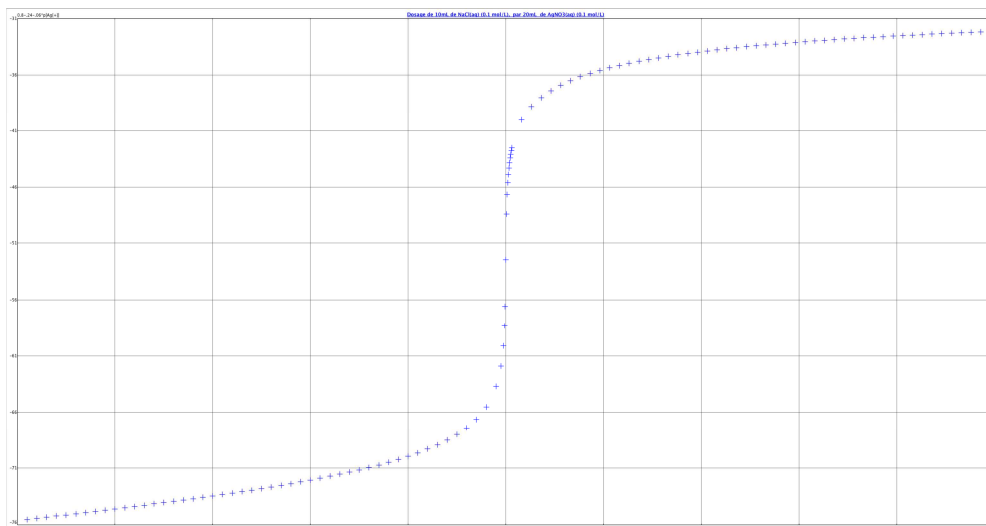


Solution : On ajoute un manchon protecteur (= une allonge) rempli d'une solution conductrice (expl : une solution saturée de nitrate de potassium) autour de l'ECS. Ainsi, comme les ions nitrate ne forment pas facilement de précipité avec les ions Ag^+ , il n'y a plus de risque de former un précipité dans la partie poreuse du manchon, et le contact électrique est assuré grâce à la solution conductrice.

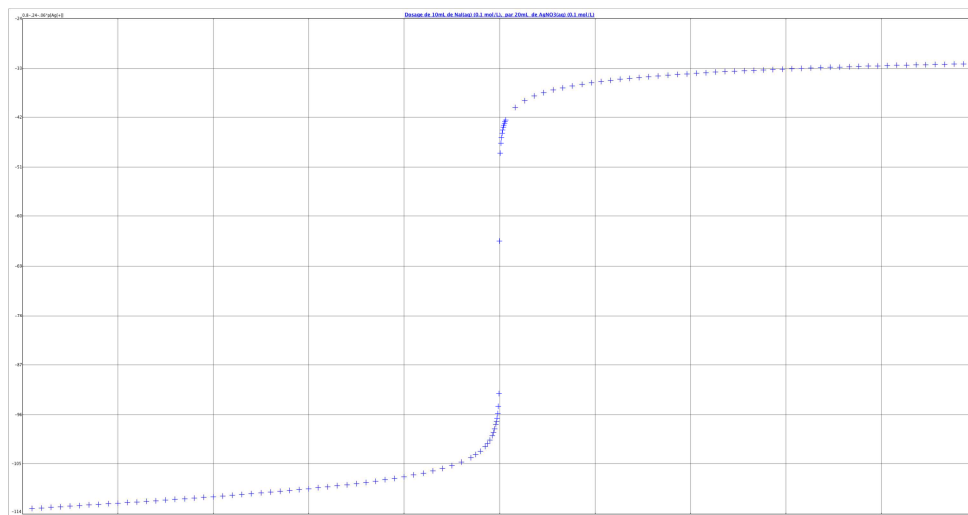


Courbes de simulation obtenues pour le titrage par potentiométrie :

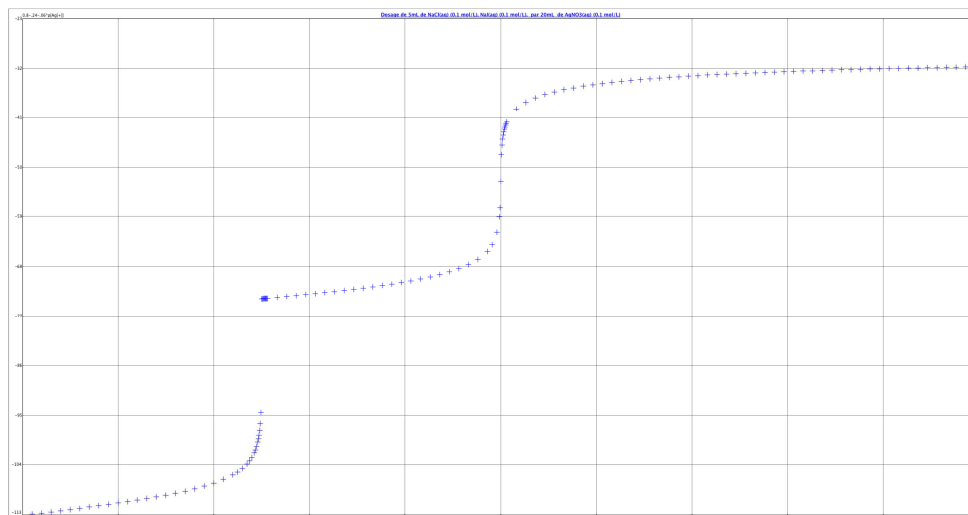
- **10 mL de solution de $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$**



- **10 mL de solution de $(\text{Na}^+, \text{I}^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$**



- **5 mL de solution de $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $(\text{Na}^+, \text{I}^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de $(\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-)$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$**



	Compétences	Elève	Professeur : A (très bien) à D (non acquis) + Commentaires / Remarques	
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> Rechercher, extraire, organiser l'information en lien avec la situation Enoncer une problématique Définir les objectifs 			
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> Formuler une hypothèse Proposer une stratégie pour répondre à une problématique Proposer une modélisation Choisir, concevoir ou justifier un protocole/dispositif expérimental Evaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et ses variations 			
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> Evoluer avec aisance dans l'environnement du laboratoire Suivre un protocole Respecter les règles de sécurité Utiliser le matériel ou l'outil informatique de manière adaptée Organiser son poste de travail Effectuer des mesures avec précision Reporter un point sur une courbe ou dans un tableau Effectuer un calcul simple 			
Valider	<ul style="list-style-type: none"> Exploiter et interpréter des observations ou des mesures Utiliser les symboles et unités adéquats Vérifier un résultat obtenu Valider ou infirmer une information, hypothèse, propriété ou loi Analyser des résultats de façon critique Proposer des améliorations de la démarche ou du modèle Utiliser du vocabulaire de la métrologie 			
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> Utiliser les notions et le vocabulaire scientifique adapté Présenter, formuler une proposition, une argumentation ou une conclusion de manière cohérente, complète et compréhensible 			
Être autonome, Faire preuve d'initiatives	<ul style="list-style-type: none"> Travailler seul, prendre des initiatives Analyser ses difficultés et demander une aide pertinente Travailler vite 			