

**COMMENT DOSER PAR SPECTROPHOTOMETRIE UN ION METALLIQUE NON COLORE ?****But de la manipulation**

L'eau comporte de nombreux ions métalliques les uns nocifs pour la santé humaine, les autres, au contraire, nécessaires à l'organisme. Les origines des ions métalliques sont nombreuses : nature du terrain, rejets polluants, etc.

Ainsi le vin, qui n'est jamais qu'une solution aqueuse complexe comportant un très grand nombre d'espèces chimiques, contient notamment l'élément fer sous forme d'ions fer (II) :  $\text{Fe}^{2+}$  ou fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$ .

La manipulation vise à déterminer la quantité totale de fer dans un échantillon de vin d'une part par une échelle de teintes, d'autre part, par un dosage spectrophotométrique par étalonnage. Mais problème, en faible quantité, les solutions d'ions fer ne sont quasiment pas colorées : comment faire si on veut les doser par une méthode colorimétrique ?

**Intérêt oenologique**

Une partie des ions fer est apportée par le raisin (2 à 5 mg par litre), la majeure partie provient de la terre portée par les grappes et du matériel servant à la vinification.

La quantité d'ions Fe (II) dans le vin ne doit pas dépasser  $14\text{-}15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  car au-delà, les ions Fe (III) produits par l'oxydation des ions Fe (II) peuvent précipiter avec les ions phosphates formant un trouble et provoquant un dépôt que l'on appelle la casse ferrique.

**1- Expériences qualitatives préliminaires**

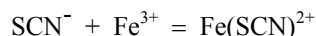
a) Préparer deux tubes à essai

Tube 1 : 1/3 d'eau distillée + 1 goutte de sulfate (ou nitrate) de fer (III) ;

Tube 2 : 1/3 de vin blanc.



b) Dans chaque tube ajouter 2 mL de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{SCN}^-$ )

Interprétation : Les ions thiocyanate forment avec les ions fer (III) un ion complexe (ion thiocyanofère) :



c) Dans le tube 2 ajouter environ 1 mL d'acide chlorhydrique ( $\approx 6 \text{ mol/L}$ )

Interprétation : dans le vin l'élément fer peut être sous forme d'ions fer (II) d'ions fer (III) libres ou complexés, l'acide chlorhydrique modifie les ions complexes de façon à produire des ions libres.

d) Toujours dans ce même tube ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée de concentration  $c = 1,8 \text{ mol/L}$  (  **utiliser des gants et des lunettes**).

Interprétation : l'eau oxygénée oxyde les ions fer (II) contenus dans le vin en ions fer (III).

Couples rédox :  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$

1° a) Schématiser les expériences et noter les observations.

b) Quelle est l'espèce chimique colorée que l'on va donc pouvoir doser par une méthode colorimétrique ?

c) Expliquer pourquoi la coloration observée dans le tube 2 à l'expérience b) peut être renforcée en c) puis en d).

2° Écrire l'équation de la réaction de l'eau oxygénée en milieu acide sur les ions Fe(II).

3° Le vin contient notamment l'élément fer sous forme d'ions fer (II) :  $\text{Fe}^{2+}$  ou fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  : si on veut donc doser tout l'élément fer dans le vin, quelles sont les transformations chimiques nécessaires à effectuer pour pouvoir faire un dosage par une méthode colorimétrique ?

**2- Principe du dosage**

On oxyde intégralement les ions Fe (II) de la solution par de l'eau oxygénée en milieu acide (acide chlorhydrique). Les ions Fe (III) sont ensuite complexés par les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  donnant un ion complexe de coloration rouge sombre.

Cette manipulation sera faite en trois temps :

- Préparation d'une échelle de teintes, correspondant à des solutions de concentration connue, à partir d'un complexe coloré.
- L'échantillon de vin est ensuite comparé à l'échelle de teinte et par appréciation "à l'oeil" de la position du vin dans cette échelle on en déduit un ordre de grandeur de la concentration de l'élément fer dans l'échantillon.
- Une étude complémentaire au spectrophotomètre.

**Protocole**

**A- Préparation de l'échelle de teintes**

1° Remplir une burette d'eau distillée.

2° Remplir l'autre burette de la solution S de sel de Mohr de concentration en ions fer (II)  $[Fe^{2+}] = t_0 = 40,0 \text{ mg.L}^{-1}$ .

3° Préparer 10 tubes à essai identiques numérotés de 1 à 10 sur un portoir.



À partir de la solution S, on veut obtenir des solutions de volume  $V' = 20 \text{ mL}$ , de concentration  $t = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 \text{ mg.L}^{-1}$  en ions Fe (II).

Soit  $v$ , le volume de la solution S versé dans un tube à essai auquel on ajoutera de l'eau distillée de façon à ce que le volume totale soit  $20 \text{ mL}$  et  $t$ , la concentration (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ) d'ions Fe (II) dans cette solution.

Effectuer les dilutions en versant dans chaque tube les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous :



Tube n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t / \text{mg.L}^{-1}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
$v / \text{mL}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$v_{\text{eau}} / \text{mL}$	19,0	18,0	17,0	16,0	15,0	14,0	13,0	12,0	11,0	10,0

4° Dans les dix tubes, verser

- 2 mL d'acide chlorhydrique ( $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;  *utiliser des gants et des lunettes* ;
- 10 gouttes d'eau oxygénée ( $c = 1,8 \text{ mol/L}$ ) ;  *utiliser des gants et des lunettes* ;
- 2 mL de solution de thiocyanate de potassium ;
- boucher et homogénéiser les tubes en agitant.

**B- Préparation du vin pour analyse**

Dans un tube à essai verser

- 20 mL de vin blanc ;
- 2 mL d'acide chlorhydrique ( $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ;  *utiliser des gants et des lunettes* ;
- 10 gouttes d'eau oxygénée ( $c = 1,8 \text{ mol/L}$ ) ;  *utiliser des gants et des lunettes* ;
- 2 mL de solution de thiocyanate de potassium et boucher et homogénéiser le tube en agitant.
- boucher et homogénéiser le tube en agitant.

**C- Analyse du vin blanc**

**1) « à l'œil »**

- Observer l'échelle de teintes et positionner le tube contenant le vin dans cette échelle, pour cela le placer entre les tubes qui conviennent.

**2) avec le spectrophotomètre**

- Effectuer le spectre d'une solution pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\text{max}}$ .
- Sélectionner la longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}}$  sur le spectrophotomètre puis mesurer les absorbances des solutions étalons.
- Mesurer l'absorbance  $A_{\text{vin}}$  de la solution issue du vin.

**1° a)** Indiquer comment préparer  $V = 1,00 \text{ L}$  de solution d'ions Fe (II) de concentration en ions fer (II) de  $1,0 \text{ g/L}$  à partir de sel de Mohr sachant que le sel de Mohr a pour formule  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

$M = 392,10 \text{ g.mol}^{-1}$  et pour  $M_{\text{Fe}} : M = 56,0 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Cette solution est ensuite diluée pour obtenir la solution S de concentration  $40,0 \text{ mg/L}$  en ions fer (II). Décrire le protocole de cette dilution.

**b)** Établir la relation entre  $v$ ,  $V'$ ,  $t_0$  et  $t$  qui permet de calculer le volume de solution S et le volume d'eau à utiliser pour préparer chaque tube de l'échelle de teinte  
Vérifier les valeurs données dans le tableau pour l'un de tubes.

**c)** Indiquer la position du tube à essai contenant le vin dans l'échelle de teintes ; en déduire la teneur en ions Fe (II) du vin analysé en  $\text{mg.L}^{-1}$  puis en  $\text{mol.L}^{-1}$ . La teneur en ions fer mesurée risque-t-elle de provoquer la casse ferrique de ce vin ?

**2°** Lors de la manipulation, l'eau oxygénée est-elle en excès par rapport aux ions Fe (II) ? Est-ce important pour le dosage du fer dans le vin ?

Donnée : Volume d'une goutte estimé à  $1/50 \text{ mL}$ .

**3° a)** Expliquer le choix de la longueur d'onde lors du réglage du spectrophotomètre.

**b)** Indiquer la méthode employée pour déterminer la concentration en fer du vin étudié et donner la valeur.

**c)** La valeur trouvée avec le spectrophotomètre est-elle concordante avec celle trouvée à l'œil ?

