



Objectifs : déterminer la teneur en élément fer d'un vin blanc par un dosage par étalonnage à l'aide d'un colorimètre, en vue d'éviter le risque de casse ferrique de ce vin.

A. Présentation de la démarche.

Le vin blanc contient des ions fer (III) qui doivent être présents en faible quantité : 2 à 15 mg.L⁻¹. En effet, si la teneur devient trop importante, un trouble est susceptible d'apparaître appelé casse ferrique ou casse blanche. Il s'agit essentiellement d'un précipité de phosphate de fer (III). Il est donc nécessaire de déterminer la teneur globale d'un vin en ions fer (II) et ions fer (III) afin de savoir si ce vin présente ou non un risque de casse ferrique. L'élément fer provient principalement des parties métalliques du matériel utilisé lors de la vinification (vendange, pressurage et filtration).

Pour cela on va oxyder la totalité des ions fer (II) présents dans le vin blanc par l'eau oxygénée en milieu acide en ions fer (III). Les ions fer (III) formés sont révélés par une solution de thiocyanate de potassium qui permet la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de couleur rouge. La concentration massique de ce complexe est déterminée grâce à un dosage par étalonnage à l'aide d'un colorimètre.

B. Mode opératoire.

B.1. Réalisation des solutions étalons d'ions fer (III).

- Préparer 50 mL de chaque solution étalon d'ions fer (III) à partir de la solution mère d'alun de fer (III) de teneur massique 100 mg.L⁻¹ (volumes prélevés à la burette). Chaque groupe prend en charge la préparation de deux solutions. Expliquer la démarche sur un exemple. Les volumes seront prélevés à la burette.

| | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|------|
| Numéro de solution étalon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg.L ⁻¹) | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
| Volume de solution mère à prélever (mL) | | | | | |

- Verser 10,0 mL de chaque solution (prélevée avec une pipette jaugée rincée à l'eau distillée et rincée avec la solution prélevée) dans un becher numéroté puis, à l'aide d'une burette commune pour chacune des solutions, ajouter dans chacun d'eux :
 - 1,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à 6,0 mol.L⁻¹.
 - 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire égale à 1,0 mol.L⁻¹.
- Pour plus de précision, quelle verrerie faudrait-il utiliser pour les deux ajouts précédents ?
- Montrer que, dans chaque solution étalon préparée, les ions thiocyanate sont en excès. Pourquoi est-ce nécessaire ? (Remplir le tableau d'évolution ci-dessous pour la solution la plus concentrée).

| | | | | |
|---------------------|------------|--|--|--|
| Equation chimique : | | | | |
| | avancement | | | |
| État initial | | | | |
| État intermédiaire | | | | |
| État final | | | | |

B.2. Préparation de la solution de vin à doser.

- Dans un becher (marqué de la lettre V), ajouter les prélèvements suivants :
 - 10,0 mL de vin blanc ;
 - 1,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire égale à 6,0 mol.L⁻¹ ;
 - 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire égale à 1,0 mol.L⁻¹.
 - 4 gouttes de solution d'eau oxygénée à 20 volumes.
- Dans un autre becher (marqué de la lettre T), ajouter les prélèvements suivants :
 - 10,0 mL de vin blanc ;
 - 2,0 mL d'eau distillée.

Cette solution témoin est utilisée pour réaliser le « blanc » avant la mesure de l'absorbance du vin blanc (volume de solution identique à celui des échantillons, soit 12 mL). En effet, le vin absorbe légèrement dans la bande d'absorption du complexe rouge $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

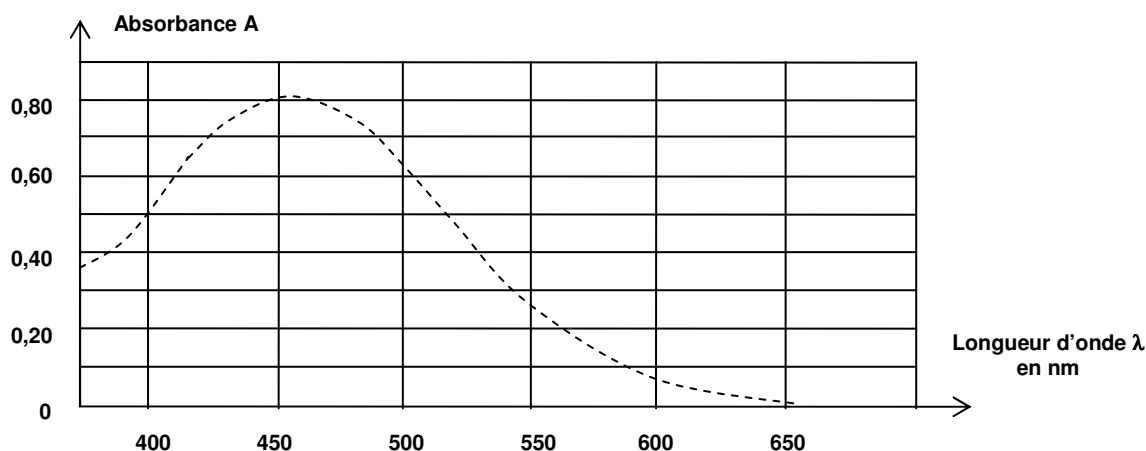
Remarques :

- L'eau oxygénée (solution de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2), destinée à oxyder les ions fer (II) du vin, est ajoutée au dernier moment car elle transforme lentement les ions thiocyanate, transformation qu'il faut éviter ici.
- L'acide chlorhydrique sert à maintenir un milieu acide pour empêcher la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III), $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$, marron.

B.3. Mesures à l'aide du colorimètre.

- À partir du spectre ci-dessous de la solution du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, déterminer longueur d'onde à sélectionner pour ce dosage par étalonnage. Justifier votre réponse.
- Quelle DEL choisir sur le colorimètre ?
- Placer un peu de chaque solution étalon dans une cuve spectrophotométrique.

Spectre d'absorption du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ en phase aqueuse



- Régler le choix de la DEL du colorimètre. Réaliser le « zéro » ou « le blanc » à l'aide d'une cuve remplie d'eau distillée. Mesurer l'absorbance des solutions étalons. Compléter le tableau suivant :

| Numéro de solution étalon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | V | V' |
|--|-----|-----|-----|-----|------|---------|------------|
| $[\text{Fe}^{3+}]$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 | | |
| Absorbance A | | | | | | $A_V =$ | $A_{V'} =$ |

- Réaliser le « zéro » ou « le blanc » à l'aide de la solution notée T. Mesurer l'absorbance de la solution notée V contenant l'échantillon de vin. Indiquer sa valeur dans le tableau précédent.

C. Exploitation.

1. Situer l'échantillon de vin par rapport à l'échelle de teinte réalisée avec les solutions étalons.
2. Écrire l'équation de la réaction entre les ions fer (II) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .
Couples redox faisant intervenir le peroxyde d'hydrogène : $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ou $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$.
3. Tracer, sur votre calculatrice ou sur une feuille de papier millimétré, la courbe d'étalonnage de l'absorbance A en fonction de la teneur massique des ions fer (III). Que peut-on dire de cette courbe d'étalonnage ? Quelle loi vérifie-t-elle ?
4. Déterminer la concentration massique en ions fer (III) à l'aide de la courbe d'étalonnage et de la mesure de l'absorbance de la solution de vin blanc, A_V et conclure.

D. Pour aller plus loin.

- Recommencer le dosage du vin sans ajouter de l'eau oxygénée (échantillon V') et compléter la dernière colonne du tableau de la partie B.3. En déduire les concentrations en ions fer (II) et en ion fer (III).
- Calculer la masse d'alun de fer (III), de formule : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et de masse molaire égale à $964,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nécessaire pour préparer 1 litre de solution contenant $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions fer (III). Quels sont les ions présents dans l'alun de fer (III) ?

Matériel : dosage du fer dans un vin

Bureau :

Vin blanc

Solution d'alun de fer à 100 mg/L d'ions fer III (500 mL)

Solution d'acide chlorhydrique à 6 mol·L⁻¹ (100 mL)

Solution d'eau oxygénée à 20 volumes (50 mL)

Solution de thiocyanate d'ammonium à 0,5 mol·L⁻¹ (100 mL)

2 burettes graduées (acide chlorhydrique et thiocyanate)

1 compte-gouttes

Réserve d'eau distillée

8 groupes :

Colorimètre + alim + Voltmètre + porte cuves + 3 cuves

6 tubes à essais + 1 bouchon

2 béchers 100 mL

1 fiole jaugée de 50 mL + bouchon

1 pipette graduée de 5 mL

1 pipette jaugée de 10 mL

Lunettes

Eau distillée

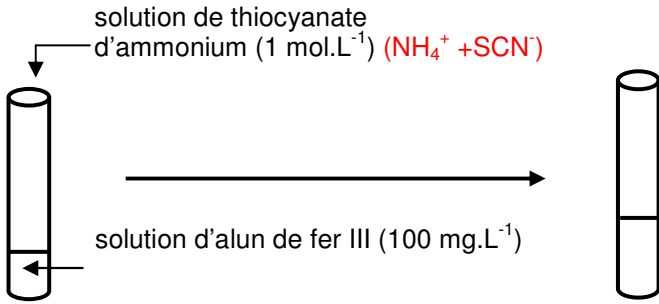
Solution d'alun (100 mg/L d'ions Fe³⁺)

Peser 4,32 g d'alun → 0,5 L

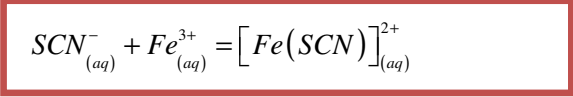
Puis diluer 10 fois : 50 mL → 500 mL

CORRECTION

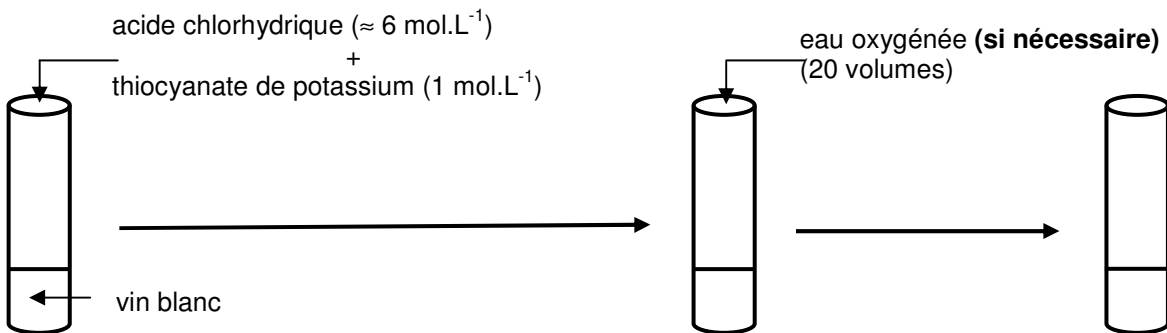
D- La réaction entre les ions Fer (III) et les ions thiocyanate



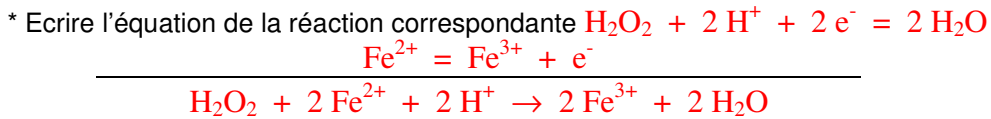
Équation de la réaction entre les ions fer (III) et les ions thiocyanates



E. La mise en évidence des ions Fer (III) dans le vin blanc



* Quel est le rôle de l'eau oxygénée ? Fe^{2+} est oxydée en Fe^{3+} par l'eau oxygénée



* Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ? Il faut des ions H^+

* Conclusion : On a transformé les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} qui réagissent avec le thioisulfate

F.- La préparation des solutions étalons contenant les ions Fer (III)

Préparer $V = 50,0$ mL de chaque solution étalon d'ions fer (III) à partir de la solution mère d'alun de fer (III) de concentration massique $[Fe^{3+}]_{initial} = 100$ mg.L⁻¹ en ions fer (III). Expliquer la démarche sur un exemple. Les volumes seront prélevés à la burette.


| | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| solution étalon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $[Fe^{3+}]$ (mg.L ⁻¹) | 2.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 10 |
| volume de solution mère à prélever $V_{initial}$ (mL) | 1.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 5.0 |

Solution mère : $c = 100$ mg/L solution fille $c' = 10$ mg/L
 $V = ?$ $V' = 50.0$ mL

$V = c' \cdot V' / c = 10 \cdot 50.0 / 100 = 5.0$ mL

G.- La préparation des mélanges étalons pour le spectrophotomètre

Verser 10,0 mL de chaque solution (prélevée avec une pipette jaugée) dans un bécher numéroté puis, à l'aide des burettes disponibles sur le bureau, ajouter dans chacun d'eux :

- 1,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire 6,0 mol.L⁻¹ 
- 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire 1,00 mol.L⁻¹

* Pour plus de précision, quelle verrerie faudrait-il utiliser pour les 3 prélèvements ? **des pipettes jaugées**


* Montrer que, dans chaque solution étalon préparée, les ions thiocyanate sont en excès. Pourquoi est-ce nécessaire ?

Avec la solution n°5

| | | | | |
|---------------------|------------|---|---------------------------|--|
| Equation chimique : | | $SCN^-_{(aq)} + Fe^{3+}_{(aq)} = [Fe(SCN)]^{2+}_{(aq)}$ | | |
| | avancement | | | |
| Etat initial | | 1.0.10 ⁻³ | 10.10 ⁻³ /55.8 | |
| Etat intermédiaire | | | | |
| Etat final | | | 0 Réactif limitant | |

H. La préparation des solutions de vin à doser

Dans un bécher (marqué de la lettre « V »), ajouter les prélèvements suivants :

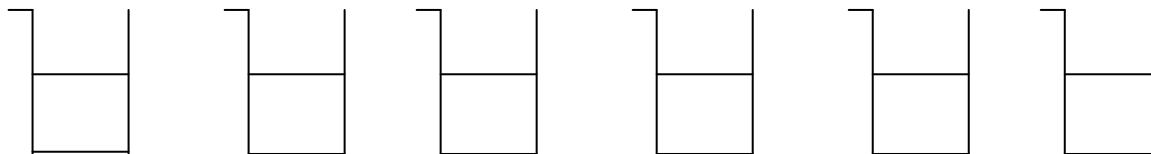
- 10,0 mL de vin blanc
 - 1,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire 6,0 mol.L⁻¹
 - 4 gouttes d'eau oxygénée à 1 volume
- } 

I. La comparaison des divers mélanges étalons

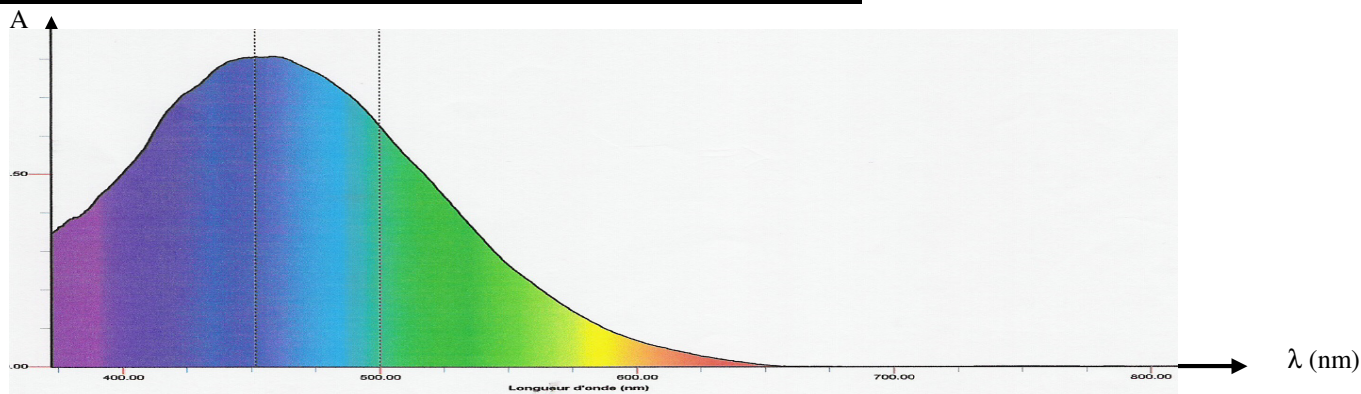
Classer les divers mélanges étalons en fonction de la concentration en [Fe(SCN)]²⁺. Ce classement se fait en

..... En déduire un encadrement de la concentration en [Fe(SCN)]²⁺ de

l'échantillon de vin.



J- L'absorbance [Fe(SCN)]²⁺ en fonction de la longueur d'onde



| | | | | | |
|--------|------|------|-------|--------|-------|
| violet | bleu | vert | jaune | orange | rouge |
|--------|------|------|-------|--------|-------|

* Quelle longueur d'onde va-t-on utiliser pour le spectrophotomètre ? Justifier.

- $\lambda = 470 \text{ nm}$

* À quelle couleur correspond cette longueur d'onde ? Comparer avec la couleur de la solution.

La solution est orange donc elle absorbe au maximum dans le bleu conformément au spectre d'absorption ci-contre.

J- La mesure des absorbances des divers mélanges étalons

* Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre. Réaliser le « zéro » ou « le blanc » à l'aide d'une cuve remplie d'eau distillée. Mesurer l'absorbance des mélanges étalons. Compléter le tableau suivant :

| | | | | | |
|----------------|---|---|---|---|---|
| mélange étalon | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| absorbance A | | | | | |

* Tracer le graphe $A = f([\text{Fe}^{3+}])$

- Rappel : loi de Beer-Lambert... A quelle concentration est en fait liée directement l'absorbance A ? Quelle relation existe-t-il entre cette concentration et la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ de la solution testée ?

* Réaliser le « zéro » ou « le blanc » à l'aide d'une solution de vin blanc seule. Mesurer l'absorbance du complexe rouge présent dans l'échantillon de vin. On trouve $A_{\text{vin}} = \dots\dots\dots$

* En déduire la concentration massique $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{vin}}$ en ions fer (III) dans le vin.

* Conclure sur le risque de *casse ferrique*.

J- Pour aller plus loin....

Recommencer le dosage du vin sans ajouter de l'eau oxygénée. En déduire les concentrations en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

Calculer la masse d'alun ($\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$) nécessaire pour préparer 1 litre de solution contenant $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions fer (III).

Calculer la masse d'alun ($\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}$) nécessaire pour préparer 1 litre de solution contenant $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions fer (III).

$$M(\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2, 12 \text{ H}_2\text{O}) = 482 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

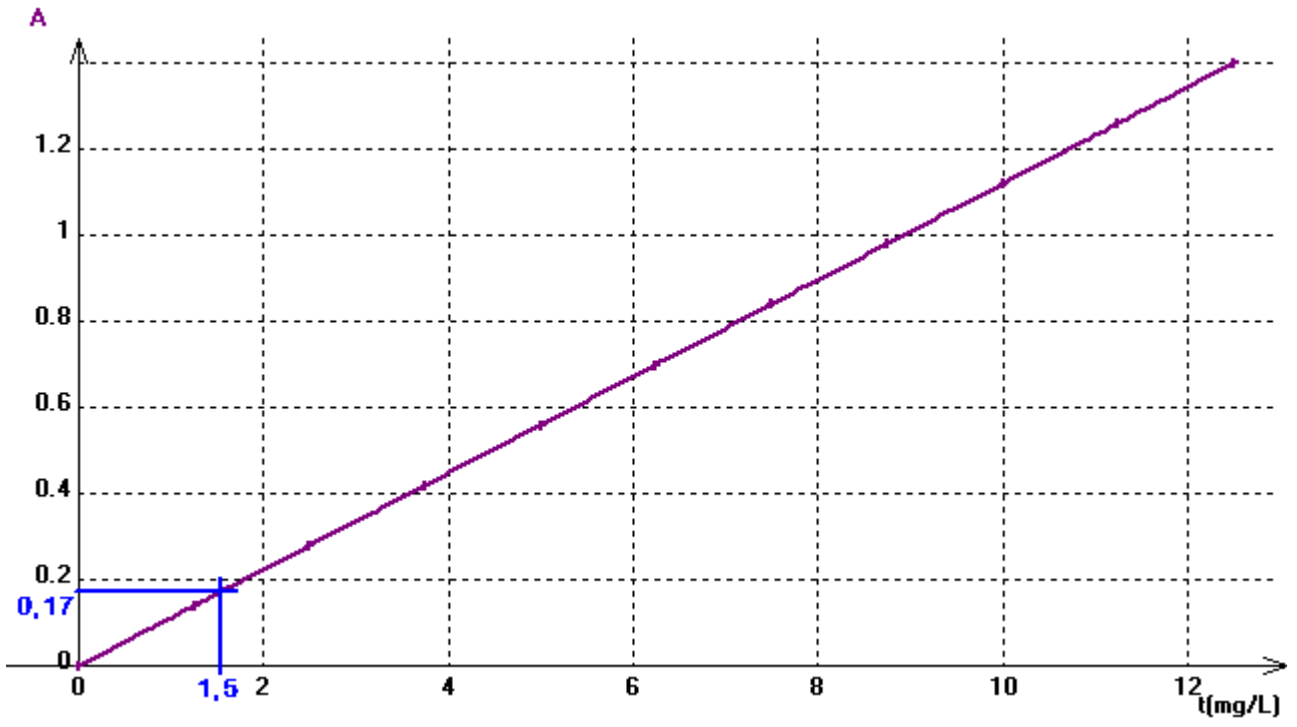
$$c = [\text{Fe}^{3+}] = 0,100/55,8 = 1,79\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$m = c\cdot V\cdot M = 1,79\cdot 10^{-3} \times 482 = 0,864 \text{ g pour 1 L}$$

Quels sont les ions présents dans l'alun ?

Quels sont les ions présents dans l'alun ?





Pierre

Le fer présent dans les vins provient du raisin et du matériel utilisé lors de la vinification, il se retrouve sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Lentement les ions Fe^{2+} peuvent être oxydés en ions Fe^{3+} .

Si la concentration d'ions fer (III) Fe^{3+} dans un vin est trop élevée, il se forme un trouble et un dépôt constituant la *casse ferrique* (précipité de phosphate de fer (III), FePO_4).

Un vin présente un risque de casse ferrique si sa teneur globale en fer dépasse, selon le type de vin, 10 à 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. C'est, entre autres, pour éviter ce phénomène que l'on ajoute du dioxyde de soufre SO_2 dans le vin afin de réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+} .

1. Principe

- L'échantillon de vin blanc est acidifié par l'acide chlorhydrique afin de dissocier tous les sels complexes de fer contenus dans le vin.
- Le fer (II) est oxydé en fer (III) par ajout d'eau oxygénée.
- Les ions Fe^{3+} sont révélés par le thiocyanate d'ammonium qui conduit à la formation d'un ion complexe rouge : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} = \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$
- On peut réaliser un dosage approximatif par comparaison visuelle des couleurs avec une échelle de teinte obtenue avec des solutions étalons ($[\text{Fe}^{3+}]$ connues + SCN^{-}).
- On peut améliorer la précision du dosage en mesurant l'absorbance des divers échantillons de l'échelle de teinte et celle de l'échantillon de vin.

2. Echelle de teintes – courbe d'étalonnage

- A partir d'une solution mère contenant 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions fer (III) on souhaite préparer des solutions étalons d'alun de fer (III) de concentrations massiques effectives :

| $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg/L) | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|------|


Préciser le protocole à suivre utilisant le matériel présent sur la paillasse.

- Réaliser la première dilution. Puis :
 - Rincer un bécher et la pipette jaugée à 10 mL (avec de la solution préparée).
 - Placer 10,0 mL de la solution diluée dans un tube à essai.
 - Ajouter 1,0 mL d'acide chlorhydrique puis 1,0 mL de thiocyanate d'ammonium.
 - Boucher et agiter. Rincer une cuve du colorimètre avec cette solution, puis la remplir.
 - Placer les tubes à essai dans l'ordre sur le porte-tubes (*échelle de teintes*).
 - Mesure de l'absorbance de la solution :
 - ♦ Longueur d'onde choisie : $\lambda = \dots \dots \dots$ nm
 - ♦ Faire le zéro avec une cuve d'eau distillée.
 - ♦ Mesurer l'absorbance de la solution préparée. Consigner le résultat dans le tableau ci-après.
- Suivre la même démarche pour les autres concentrations.

| $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg/L) | 0 | 2,0 | 4,0 | 6,0 | 8,0 | 10,0 |
|---------------------------|---|-----|-----|-----|-----|------|
| A | | | | | | |

- Tracer la courbe $A = f([\text{Fe}^{3+}])$. Observation ?
- Rappel : loi de Beer-Lambert... A quelle concentration est en fait liée directement l'absorbance A ? Quelle relation existe-t-il entre cette concentration et la concentration $[\text{Fe}^{3+}]$ de la solution testée ?

3. Dosage du vin blanc

- Dans un tube à essais, placer :
 - 10,0 mL de vin blanc,
 - 1,0 mL d'acide chlorhydrique,
 - 4 gouttes d'eau oxygénée,
- } 
- Boucher et agiter. Attendre 2 minutes, puis ajouter 1,0 mL de thiocyanate d'ammonium.
 - Boucher et agiter. Rincer une cuve du colorimètre avec cette solution puis la remplir.
 - Situer l'échantillon de vin dans la gamme étalon par comparaison des couleurs :

..... $< [\text{Fe}^{3+}] < \dots\dots \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
 - Mesure de l'absorbance du complexe rouge présent dans l'échantillon de vin traité :
 - Faire le zéro du colorimètre avec une cuve contenant du vin blanc (seul).
 - Placer dans le puits du colorimètre la cuve contenant le vin blanc traité, on mesure alors l'absorbance due au complexe rouge : $A' = \dots\dots$
 - Déterminer la masse de fer présente dans 1 litre du vin testé.
 - Mise en commun des résultats ; valeur moyenne...

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $[\text{Fe}^{3+}]$ (mg/L) | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

- Recommencer le dosage du vin sans ajouter d'eau oxygénée. En déduire les concentrations en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} du vin blanc testé.

Rq : pour doser le fer dans un vin rouge, il est nécessaire de décolorer au préalable le vin. Cela peut se faire en le faisant passer sur du noir de carbone.

Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation des ions fer (II) par l'eau oxygénée, couple $(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$.

Calculer la masse d'alun $(\text{H}_4\text{FeNO}_8\text{S}_2, 12 \text{H}_2\text{O})$ nécessaire pour préparer 1 litre de solution contenant $100 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions fer (III).

Quels sont les ions présents dans l'alun ?

Quelle est la formule de la solution de thiocyanate d'ammonium ?

La concentration de cette solution étant de $0,50 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, vérifier que les ions thiocyanate sont bien, dans tous les cas, en large excès (ceci permet de rendre la réaction pratiquement totale).