

TP 17

DOSAGE DES IONS FER DANS LE VIN

	 fiche(s) TP à maîtriser	 	 à préparer en amont
4 h	- Fiche TP n° 1 : incertitudes - Fiche TP n° 6 : spectrophotométrie	blouse tout le TP	Q1 à Q7

PROGRAMME OFFICIEL :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Mesures de : - volume - absorbance et transmittance	Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée à partir d'un solide, d'un liquide, d'une solution de composition connue avec le matériel approprié. Utiliser les appareils de mesure (spectrophotomètre) en s'appuyant sur une notice.
Incertitudes-types composées.	Capacité numérique : simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type MONTE-CARLO permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.

Le vin rouge ou blanc contient l'élément fer sous forme d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et d'ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ libres ou complexés. Ils sont apportés par le raisin ainsi que par les cuves métalliques qui servent à la fermentation. Le dioxygène, dissous dans le vin, oxyde le fer (II) en fer (III).

Si la teneur en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ devient trop importante, les ions phosphate $\text{PO}_{4(\text{aq})}^{3-}$ contenus dans le vin sont susceptibles de réagir avec les ions fer (III), ce qui provoque l'apparition d'un précipité de phosphate de fer (III) appelé « la casse du vin ». Il faut éviter la formation de ce précipité car le vin paraît alors trouble.

Ce précipité apparaît quand la concentration massique en ion fer (III) atteint $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.



Matériel à disposition :

- agitateur, barreau, burette graduée
- 6 petits béchers
- pipette jaugée de 10 mL
- pipette graduée de 10 mL
- fiolle jaugée de 50 mL avec bouchon
- 5 tubes à essai
- spectrophotomètre
- ordinateur avec Python



Produits à disposition :

- eau oxygénée à 10 volumes
- solution de chlorure de fer ($\text{FeCl}_{3(\text{aq})}$) à $0,200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution de $\text{KSCN}_{(\text{aq})}$ à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- solution $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ à environ $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

OBJECTIF(S) DU TP :

- Déterminer la teneur en fer dans un échantillon de vin.

I. Principe du dosage

Pour réaliser ce dosage, la totalité des ions fer (II) présents dans le vin blanc est oxydée par l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ en ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$.

Question 1 - Écrire l'équation de la réaction entre les ions fer (II) et le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre de cette réaction. Commenter.

Les ions fer $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ forment ensuite, par une réaction quantitative, un complexe stable $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{(\text{aq})}^{2+}$, de couleur rouge, avec les ions thiocyanate $\text{SCN}_{(\text{aq})}^-$. La concentration massique de ce complexe coloré est déterminée grâce à un dosage par étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre.

Question 2 - Écrire l'équation ajustée de la réaction qui modélise la formation du complexe. Indiquer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre.

Question 3 - Indiquer si les ions thiocyanate doivent être en excès ou en défaut pour réaliser le dosage spectrophotométrique souhaité. Justifier.

Question 4 - Indiquer s'il est nécessaire de connaître précisément la quantité des ions thiocyanate introduite.

II. Préparation des solutions étalon d'ions fer (III)

Protocole à suivre

- Numéroté 5 petits béchers de 1 à 5.
- À l'aide d'une burette graduée, introduire dans une fiole jaugée de 50 mL le volume V_n de solution mère de chlorure de fer (III) de concentration massique en ions fer $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ de $0,100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour obtenir les concentrations du tableau ci-après.

n° de la solution	1	2	3	4	5
$[\text{Fe}^{3+}] / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1,0	3,0	5,0	7,0	10,0
volume de sol. mère V_0 à prélever / mL					

- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- Verser le contenu de la fiole jaugée dans le petit bécher n .
- Numéroté 5 tubes à essai de 1 à 5.
- Verser 10,0 mL de chaque solution dans un tube à essai numéroté.
- Ajouter à l'aide d'une burette graduée :
 - * 1,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - * 1,0 mL d'une solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^+$; $\text{SCN}_{(\text{aq})}^-$) de concentration molaire $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - * 0,50 mL d'eau distillée.
- Déterminer précisément la longueur d'onde de travail à laquelle il faut se placer pour l'ensemble des expériences.

$\lambda_{\text{travail}} = \quad \text{nm}$
- Réaliser le « blanc » avec du vin blanc à cette longueur d'onde, la cuve étant remplie d'eau distillée.

Question 5 - *Montrer que les ions thiocyanate sont en excès dans toutes les solutions.*

Question 6 - *Expliquer comment choisir la longueur d'onde de travail.*

Question 7 - *Expliquer la nécessité de faire le blanc avec du vin blanc avant de mesurer l'absorbance de l'échantillon de vin.*

III. Mesure de l'absorbance

Protocole à suivre

- ☞ Mesurer l'absorbance des solutions étalon n° 1 à n° 5.

n° de la solution	1	2	3	4	5
[Fe ³⁺] / mg · L ⁻¹	1,0	,0	5,0	7,0	10,0
absorbance A					

IV. Tracé de la droite d'étalonnage

Le but de cette partie est de tracer les cinq points de l'absorbance A en fonction de la concentration massique en ions fer (III) en utilisant Python avec, si possible, des barres d'incertitudes.

Pour ce faire, l'incertitude-type sur les concentrations est supposée négligeable. La notice du spectrophotomètre indique une précision sur la mesure à $\pm 2\%$.

Question 8 - Compléter les listes et commenter le script Python suivant (version numérique : https://perso.crans.org/tocqueville/python/vin_code1.py). Le but est de s'approprier ce code pour pouvoir le réutiliser dans d'autres circonstances.

```
1 import numpy as np
2 import numpy.random as rd
3 import matplotlib.pyplot as plt
4 #
5 A_exp = np.array([])##LISTE À COMPLÉTER##
6 C_exp = np.array([])##LISTE À COMPLÉTER##
7 #
8 delta_A = (2/100) * A_exp #
9 u_A = delta_A / np.sqrt(3) #
10 #
11 p = np.polyfit(C_exp, A_exp, 1) #
12 plt.plot(C_exp, np.polyval(p,C_exp),'--r') #
13 plt.errorbar(C_exp, A_exp, yerr = u_A, fmt='bo', label = "Points_expérimentaux", markersize=2) #
14 plt.show()
15 #
16 print(f"Coefficient_directeur : {p[1]}")
17 print(f"Ordonnée_à_l'origine : {p[0]}")
```

Question 9 - *Exécuter le programme Python et commenter.*

Pour valider ou invalider le modèle linéaire pour ces cinq points expérimentaux, il est également possible d'étudier les écarts normalisés avec Python.

Question 10 - *Compléter et commenter le script Python suivant (version numérique : https://perso.crans.org/tocqueville/python/vin_code2.py).*

```
1 # Pour calculer et tracer des résidus normalisés avec Python :
2 A_mod = p[0]*C_exp + p[1] #
3
4 residus_normalises = (A_exp - A_mod) /u_A #
5 plt.plot(A_exp,residus_normalises,'bo') #
6 plt.ylabel("résidus_normalisés")
7 plt.show()
```

Question 11 - Conclure quant à l'observation des écarts normalisés associés à chaque point de mesure.

Une fois que la loi linéaire est validée, on souhaite obtenir une équation de la droite associée à des incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine. Pour cela, on réalise une simulation MONTE-CARLO (version numérique : https://perso.crans.org/tocqueville/python/vin_code3.py) en faisant varier les valeurs de y pour trouver différentes valeurs de a et b par régression linéaire, on en tire l'incertitude sur ces 2 paramètres.

```
1 N = 50000 #
2 a_MC = [] #
3 b_MC = [] #
4 for i in range(N): #
5     A_MC = A_exp + rd.uniform(-delta_A, delta_A) #
6     p = np.polyfit(C_exp, A_MC, 1) #
7     a_MC.append(p[0]) #
8     b_MC.append(p[1]) #
9
10 amoy = np.mean(a_MC) #
11 u_a = np.std(a_MC, ddof = 1) #
12 print("Estimation du paramètre a:")
13 print(f"la valeur mesurée de a est : {amoy}")
14 print(f"L'incertitude-type u(a) est : {u_a}")
15
16 bmoy = np.mean(b_MC) #
17 u_b = np.std(b_MC, ddof = 1) #
18 print("Estimation du paramètre b:")
19 print(f"la valeur mesurée de b est : {bmoy}")
20 print(f"L'incertitude-type u(b) est : {u_b}")
```

Question 12 - Déterminer l'équation de la courbe d'étalonnage avec les incertitudes-type sur les paramètres.

V. Préparation de la solution de vin à doser

Protocole à suivre

☞ Dans un bécher (marqué de la lettre V), ajouter :

- * 10,0 mL de vin blanc;
- * 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- * 1,0 mL de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$..

Remarque : l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ destinée à oxyder les ions fer (II) du vin, est ajoutée au dernier moment car elle transforme lentement les ions thiocyanate, transformation à éviter ici.

☞ Pour la mesure de l'absorbance du vin blanc, réaliser le « blanc » avec une solution de vin blanc dans l'eau distillée réalisée ainsi : 4,0 mL de vin blanc et 1,0 mL d'eau distillée (quantités identiques proportionnellement à celles des échantillons).

☞ Verser dans le bécher V un volume de 0,50 mL d'eau oxygénée à 10 volumes.

☞ Agiter et mesurer l'absorbance A_{vin} de la solution réalisée.

Conseil : dès l'ajout d'eau oxygénée, mettre rapidement la cuve dans le spectrophotomètre. L'absorbance doit d'abord augmenter (formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]_{(\text{aq})}^{2+}$) puis diminuer (transformation des ions thiocyanate). Mesurer donc l'absorbance maximale.

VI. Détermination de la concentration inconnue

Lors de l'étalonnage, une loi du type $A = aC + b$ a été établie. Il s'agit à présent de simuler N simulations MONTE-CARLO à partir de la valeur A_{vin} et des paramètres a et b trouvés précédemment.

Question 13 - Compléter et commenter le code Python suivant (version numérique : https://perso.crans.org/tocqueville/python/vin_code4.py).

```
1 N = 50000 #
2 #
3 Avin = #À COMPLETER
4 Avin_MC = Avin + rd.uniform(-delta_A, delta_A)
5 a_MC = amoy + rd.uniform(-u_a* np.sqrt(3), u_a* np.sqrt(3))
6 b_MC = bmoy + rd.uniform(-u_b* np.sqrt(3), u_b* np.sqrt(3))
7 #
8 Cvin_MC = #À COMPLETER
9 Cvin = np.mean(Cvin_MC)
10 u_Cvin = np.std(Cvin_MC, ddof = 1)
11 print("la concentration en ions fer dans le vin est", Cvin)
12 print("l'Incertitude-type sur C est u(C) est :", u_Cvin)
```

Question 14 - Déterminer la valeur de la concentration inconnue. Commenter.

VAISSELLE ET ÉLIMINATION DES DÉCHETS :

- Solutions acides (contenant l'acide chlorhydrique) : bidon « acides ».
- Tout le reste à l'évier.

Données

couple	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$
E° / V	1,77	0,77	0,69

Masse molaire du fer : $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de formation globale : $\log \beta_{[\text{Fe}(\text{SCN})]_{(\text{aq})}^{2+}} = 3,1$

Compétences évaluées

À la fin du TP, je dois savoir...

- Proposer et mettre en œuvre un protocole de dilution.
- Effectuer le dosage d'une espèce chimique par étalonnage (absorbance).
- Comprendre le principe de la détermination d'incertitude-type par la méthode de MONTE-CARLO et s'approprier un code Python fourni pour la mise en œuvre de la méthode.

compétence	capacité	évaluation		
				
APP S'approprier	Rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale.			
ANA Analyser	Justifier un protocole.			
REA Réaliser	Effectuer des représentations graphiques à partir de données. Exploiter des observations, des mesures en estimant les incertitudes. Utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée			
VAL Valider	Analyser les résultats de manière critique. Confronter les résultats d'un modèle à des résultats expérimentaux.			
COM Communiquer	Rédiger un compte-rendu de TP. Utiliser un vocabulaire scientifique adapté			

Sécurité

produit	pictogrammes de sécurité	phrases de risque H
peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) $M = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,45$	  	H271 - Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant H302 - Nocif en cas d'ingestion H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H332 - Nocif par inhalation H335 - Peut irriter les voies respiratoires
chlorure de fer (III) (FeCl₃) $M = 162,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	 	H290 - Peut être corrosif pour les métaux H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H317 - Peut provoquer une allergie cutanée H318 - Provoque de graves lésions des yeux
thiocyanate de potassium (KSCN) $M = 97,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$		H302 - Nocif en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
acide chlorhydrique (HCl) $M = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $d = 1,19$	 	H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires