

On voit rouge dès le début

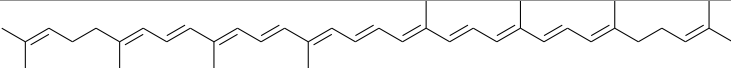
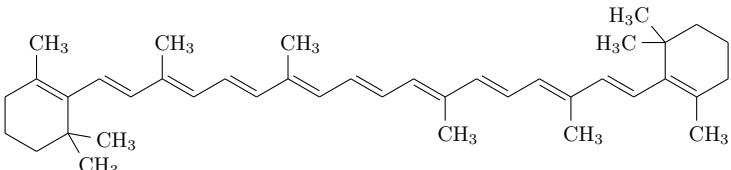
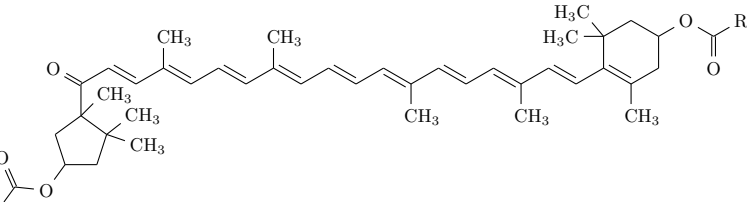
Corrigé

50 nuances de rouge

Extraction liquide-liquide, CCM, Potentiométrie, Spectrophotométrie

A Le rouge du ketchup

On cherche à déterminer l'origine de la couleur rouge du ketchup. Plusieurs molécules peuvent avoir ce rôle :

Molécule	Formule topologique	Origine
Lycopène		Pulpe de tomates
β -carotène		Beaucoup de légumes, mais particulièrement la carotte
Esters d'acides gras de la capsanthine (R = chaîne de 3 carbones ou plus)		Paprika

On donne la solubilité de ces trois molécules dans divers solvants :

	Eau	Ethanol	Cyclohexane	Dichlorométhane
Lycopène	insoluble	insoluble	soluble	très soluble
β -carotène	insoluble	10 mg/L	soluble	5 g/L
Esters d'acides gras de la capsanthine	insoluble	légèrement soluble	soluble	très soluble

Des données sur la sécurité de chaque solvant est donné en fin d'énoncé.

Q.1. Proposer un protocole simple pour extraire le pigment rouge du ketchup et une méthode de caractérisation. Préciser les mesures de sécurité à mettre en œuvre.

Solution :

— Peser 10 grammes de ketchup et y introduire dans un bécher de 100 mL.

- Ajouter 15 mL de solution de chlorure de sodium saturée. Agiter jusqu'à obtenir une solution homogène.
- Transvaser le mélange dans l'ampoule à décanter. Ajouter 5 mL de cyclohexane.
- Agiter fortement puis laisser reposer. Recueillir la phase organique dans un flacon.
- Réaliser une chromatographie sur couche mince, avec comme seul dépôt la phase organique recueillie. L'éluant est un mélange 9 :1 cyclohexane/acétone.

Appel n°1 : Faire valider à l'examineur.

Mettre en œuvre le protocole fourni par l'examineur.

Q.2. Le lycopène est-il le pigment rouge du ketchup ?

Solution : Avec le ketchup Heinz ⁽¹⁾, on obtient une seule tâche avec un rapport frontal de 0,85. La tâche étant orange et non rouge, il y a de grandes chances que ce soit du β -carotène.

Questions de l'examineur

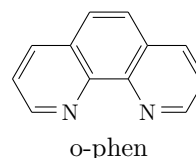
? A quoi peut servir l'acétone dans l'éluant de la CCM ?
 | Augmenter la polarité de l'éluant

B Le rouge en indicateur coloré

B.I L'ortho-phénantroline

L'ortho-phénantroline ⁽²⁾, appelée *o-phen* dans la suite, est un ligand bidentate pouvant se complexer aux ions fer. Les complexes sont colorés et l'un d'entre eux est rouge.

Ferriïne	Ferroïne
$[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$
Couleur bleue claire	Couleur rouge/orangé intense



On souhaite déterminer les potentiels rédox standards des couples $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}_{(\text{aq})} / [\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$.

B.II Protocole

- Introduire dans un bécher de 250 mL $V_0 = 20,0$ mL de solution d'ions fer (II) à $C_0 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_1 = 45$ mL d'o-phen à la concentration $C_1 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Titrer le mélange par une solution de cérium (IV) ($\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}, 2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) à la concentration $C_2 = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et suivre le titrage par potentiométrie.

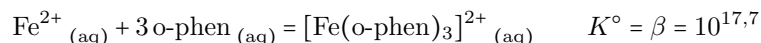
B.III Compréhension du titrage

Q.3. Indiquer la réaction s'effectuant lors du mélange des ions fer (II) et de l'o-phen. Par un tableau d'avancement, en déduire la composition finale du bécher avant le titrage.

(1). Test en sept 26, sans comparaison possibles car les produits purs sont horriblement chers.

(2). ou 1,10-phénanthroline

Solution : La réaction de complexation est une réaction quantitative d'équation :

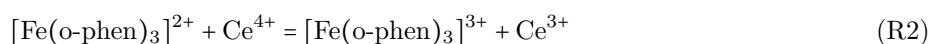


et de tableau d'avancement :

Composé	Fe^{2+}	o-phen	$[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$
État initial	$C_0 V_0 = 0,2 \text{ mmol}$	$C_1 V_1 = 0,45 \text{ mmol}$	0
État final	0,05 mmol	0	0,15 mmol

Q.4. Sachant que $E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}/\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})})$ est supérieur à $E^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})})$ et $E^\circ([\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}_{(\text{aq})}/[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}_{(\text{aq})})$, indiquer quelles espèces vont être titrées.

Solution : Comme les espèces ont des domaines disjoints, les deux réactions possibles sont :



La première mène à un volume équivalent de 5 mL, la deuxième de 15 mL. Finalement, on a trois possibilités pour l'allure de la courbe :

- 1ère hypothèse : les potentiels standards sont suffisamment éloignés pour mener à deux sauts.
 - Si Fe^{2+} est titré avant $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$, alors on aura $V_{eq1} = 5 \text{ mL}$, et $V_{eq2} = V_{eq1} + 15 = 20 \text{ mL}$;
 - Sinon, on aura $V_{eq1} = 15 \text{ mL}$, et $V_{eq2} = 20 \text{ mL}$.
- 2ème hypothèse : on a qu'un seul saut (hypothèse fortement improbable car on nous demande deux informations), alors on aurait un seul saut à 20 mL.

Il faut ainsi resserrer les points vers 5 mL. Si on a un saut, alors on resserre vers 20 mL ; sinon on resserre à 15 et 20 mL.

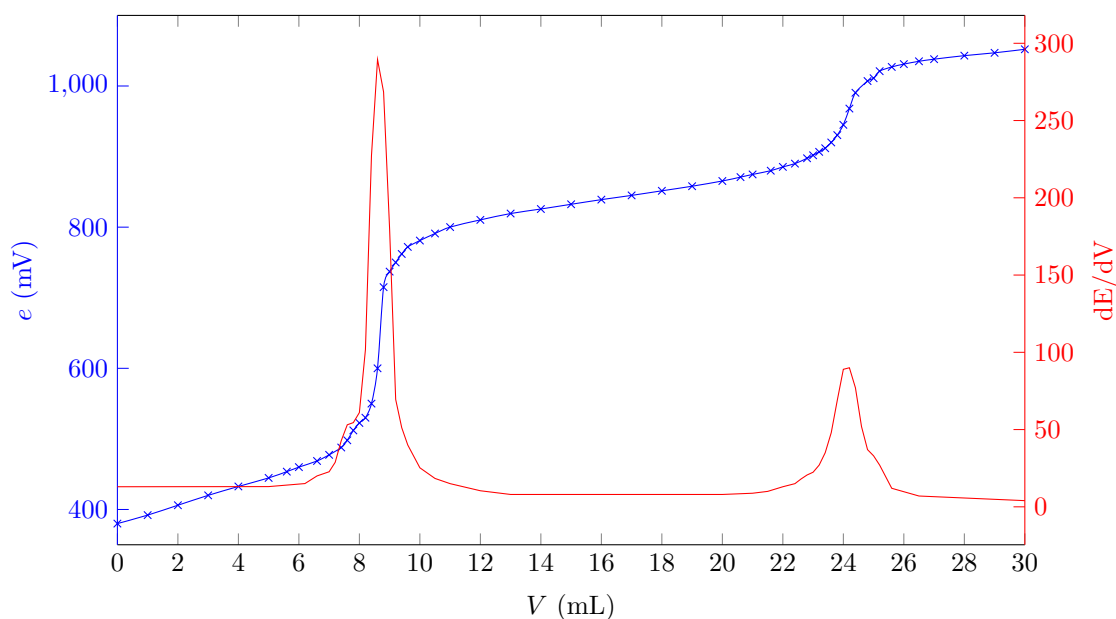
Appel n°2 : Indiquer la/les électrode(s) à utiliser pour suivre le titrage par potentiométrie.

Solution : ECS et platine.

B.IV Exploitation

Q.5. Tracer la courbe $\Delta E = f(V)$ et indiquer sur chaque portion de courbe la réaction de titrage.

Solution :

FIGURE 2 – Suivi potentiométrique du titrage ⁽³⁾

Deux informations indiquent l'ordre des réactions : les volumes équivalents et le changement de couleur (rouge vers bleu) intervenu à V_{eq2} .

- Réaction entre 0 et $V_{eq1} = 8,6$ mL : (R1)
- Réaction entre V_{eq1} et $V_{eq2} = 24,1$ mL : (R2)

Q.6. En exploitant la courbe, en déduire les potentiels standards des couples $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{3+}_{(aq)} / [\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}_{(aq)}$.

Solution : Par la relation de Nernst, on a que le potentiel standard d'un couple se lit à la demi-équivalence.

- A $V_{eq1}/2 = 4,3$ mL, on lit : $e = 436$ mV, c'est-à-dire $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = e + E_{ECS} = 436 + 245 = 681$ mV
- A $V_{eq1} + \frac{V_{eq2} - V_{eq1}}{2} = 16,4$ mL, on lit $e = 842$ mV, soit $E^\circ(\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}) = e + E_{ECS} = 1,09$ V.

Remarque

Dans la littérature, on trouve : $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,70$ V/ESH, et $E^\circ(\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+} / \text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}) = 1,06$ V/ESH.

B.V Exploitation plus complète de la courbe

Au lieu d'utiliser un seul point de la courbe, on peut utiliser une régression linéaire. Pour cela, on utilise la relation de Nernst. ⁽⁴⁾

Pour $V < V_{eq1}$:

$$e = E - E_{ECS} = E^\circ - E_{ECS} + \varepsilon \log \left(\frac{C_2 V}{n_{0,\text{Fe}} - C_2 V} \right)$$

(3). Réalisé par Pierre & Félicité, PC* 2026-2027 Ipesup. Les solutions ont été mal préparées d'où les volumes équivalents faux.

(4). Pour plus de détails, on pourra consulter le TP n°204.

Ainsi, en faisant une régression linéaire de e en fonction de $\log\left(\frac{C_2V}{n_{0,\text{Fe}} - C_2V}\right)$, on a une droite d'équation ...⁽⁵⁾ et à partir de l'ordonnée à l'origine, on en déduit E° .

Questions de l'examinateur

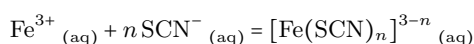
? Peut-on suivre le titrage d'une solution d'ions fer (II) par colorimétrie?

| Oui, en ajoutant un peu d'o-phen comme indicateur coloré.

C Le rouge d'un complexe de fer

C.I Méthode de Job

On souhaite déterminer la stœchiométrie d'un complexe entre les ions fer (III) et l'ion thiocyanate SCN^- par la méthode de Job.



On dispose de deux solutions :

- Solution **A** : solution acidifiée de chlorure de fer (III) à la concentration $C_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Solution **B** : solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})}, \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$) à la concentration C_0 .

Protocole :

- Dans des tubes à essais, réaliser les mélanges suivants :

Mélange n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_A (mL)	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5
V_B (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5

- Enregistrer le spectre UV-visible de la solution n°5 et déterminer λ_{max} .
- Relever l'absorbance de chacune des solutions à λ_{max} .
- On pose $x = V_B/V_{\text{total}}$. Tracer $A = f(x)$.

C.II Détermination de la stœchiométrie

On suppose que seul le complexe absorbe à λ_{max} .

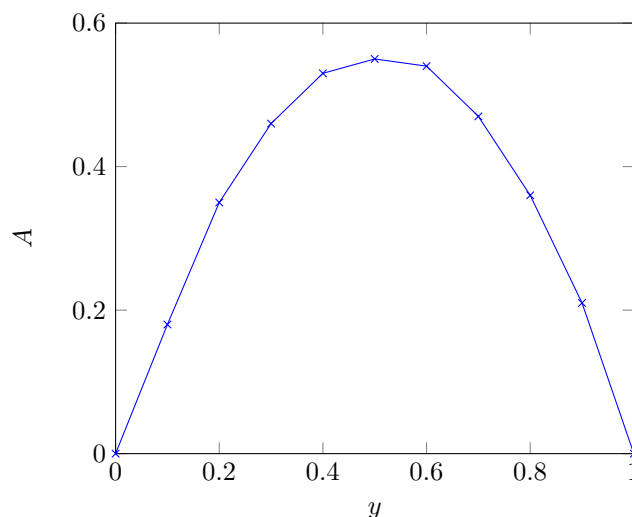
Q.7. Noter la valeur de λ_{max} et commenter.

Solution : La longueur d'onde du maximum d'absorption est de 451 nm (bleu). Le complexe est rouge-orangé.

Q.8. Déterminer la valeur de n en expliquant la démarche.

Solution :

(5). En 2026-2027, cela n'a pas pu être réalisé à cause du souci de concentration.

FIGURE 3 – Absorbance A en fonction de la fraction molaire en ions thiocyanate

Le maximum d'absorbance correspond au maximum de concentration en complexe, c'est-à-dire à la stoechiométrie.

Celui-ci est atteint pour $x = 0,5$, soit une stoechiométrie 1 :1, i.e. $n = 1$.

Q.9. En sachant que le coefficient d'extinction molaire du complexe à $\lambda_{\max}$ vaut $4,2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, déterminer la valeur de la constante de formation du complexe β .

Solution :

- Par la loi de Beer-Lambert, la concentration en complexe est $[\text{cplx}] = \frac{A}{\varepsilon l} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Par un tableau d'avancement, on en déduit que dans le tube n°5, on a :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{SCN}^-] = \frac{C_0 V_B - [\text{cplx}] V_{\text{total}}}{V_{\text{total}}} = 8,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où :

$$\beta = \frac{[\text{cplx}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 172$$

Remarque

La valeur tabulée de la constante de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est de l'ordre de 200.

Questions de l'examineur

? Dans ce TP, on considère que Fe^{3+} et SCN^- n'absorbent pas. Comment prendre en compte leur contribution ?

? Pourquoi préciser à $\lambda_{\max}$ dans « le coefficient d'extinction molaire du complexe à $\lambda_{\max}$ » ?

D Compléments à la méthode de Job

D.I Prise en compte de l'absorbance des ions

Premièrement, on va prendre en compte l'absorbance des autres espèces que le complexe. On note :

- A_A l'absorbance de la solution **A** ;
- A_B l'absorbance de la solution **B** ;
- $A_{\text{init}} = (1-x)A_A + xA_B$ l'absorbance initiale due aux ions fer (III) et à l'ion thiocyanate (en supposant que le complexe ne s'est pas formé).

D.II Proportionnalité absorbance / concentration en complexe

Par un tableau d'avancement, on obtient aisément que :

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_0(1-x) - [\text{cplx}] \quad \& \quad [\text{SCN}^-] = C_0x - n[\text{cplx}]$$

Soit, en utilisant la loi de Beer-Lambert, on a :

$$A - A_{\text{init}} = [\text{cplx}](\varepsilon_{\text{cplx}} - \varepsilon_{\text{Fe}} - n\varepsilon_{\text{SCN}^-})$$

Ainsi, en traçant $A - A_{\text{init}}$, on a une proportionnalité directe à la concentration en complexe.

D.III Démonstration de la stœchiométrie au maximum

Finalement, on cherche à montrer que lorsque la concentration en complexe est maximale (c'est-à-dire que $d[\text{cplx}]/dt = 0$), alors les concentrations en ligand et en cation à l'équilibre chimique sont telles que $[\text{SCN}^-] = n[\text{Fe}^{3+}]$. Pour cela, on calcule $\frac{d \ln \beta}{dx}$.

- Comme β est une constante d'équilibre, cette grandeur ne dépend que de la température, elle est indépendante de x , donc $\frac{d \ln \beta}{dx} = 0$.
- De plus, par la définition de β , on a :

$$\begin{aligned} \ln \beta &= \ln[\text{cplx}] - \ln[\text{Fe}^{3+}] - n \ln[\text{SCN}^-] \\ \Rightarrow \frac{d \ln \beta}{dx} &= \frac{d \ln[\text{cplx}]}{dx} - \frac{d \ln[\text{Fe}^{3+}]}{dx} - n \frac{d \ln[\text{SCN}^-]}{dx} \\ &= \frac{1}{[\text{cplx}]} \underbrace{\frac{d[\text{cplx}]}{dx}}_{=0} - \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dx} - \frac{n}{[\text{SCN}^-]} \frac{d[\text{SCN}^-]}{dx} && \text{dérivée de } \ln \\ &= -\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \times (-C_0) - \frac{n}{[\text{SCN}^-]} \times C_0 && \text{utilisation des expressions des concentrations} \end{aligned}$$

Finalement, on a bien que la concentration en complexe est maximale lorsque le mélange est stœchiométrique, i.e. $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{SCN}^-]}{n}$.

Pour résumer, le maximum de la courbe correspond au maximum de concentration en complexe (cf expression $A - A_{\text{init}}$), ce qui correspond à un mélange stœchiométrique du cation et du ligand.

Documents

Document 1 - Données physico-chimiques

- Potentiel standard par rapport à l'ESH : $E^\circ(\text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} / \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}) = 1,74 \text{ V}$
- Potentiel de l'ECS par rapport à l'ESH : $E_{\text{ECS}} = 0,245 \text{ V}$
- Constante de formation du complexe $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$: $\log(\beta) = 17,7$.

Document 2 - Sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Éthanol	 	H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Cyclohexane	   	H225: Liquide et vapeurs très inflammables. H304: Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires. H315: Provoque une irritation cutanée. H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges. H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Dichlorométhane	 	H315: Provoque une irritation cutanée. H319: Provoque une sévère irritation des yeux. H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges. H351: Susceptible de provoquer le cancer. H420 : La vapeur a un effet narcotique et à concentration élevée entraîne l'inconscience qui peut être fatale.
Ce(SO ₄) ₂ à 0.1 mol/L dans l'acide sulfurique à 10 %	 	H290: Peut être corrosif pour les métaux. H314: Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H411: Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.
Solutions d'ions métalliques (Fe ²⁺ , Fe ³⁺) acidifiées		port de gants
o-phénanthroline monohydraté (solide)	 	H301: Toxique en cas d'ingestion. H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.