

Le brunissement des haricots verts

Question simple :

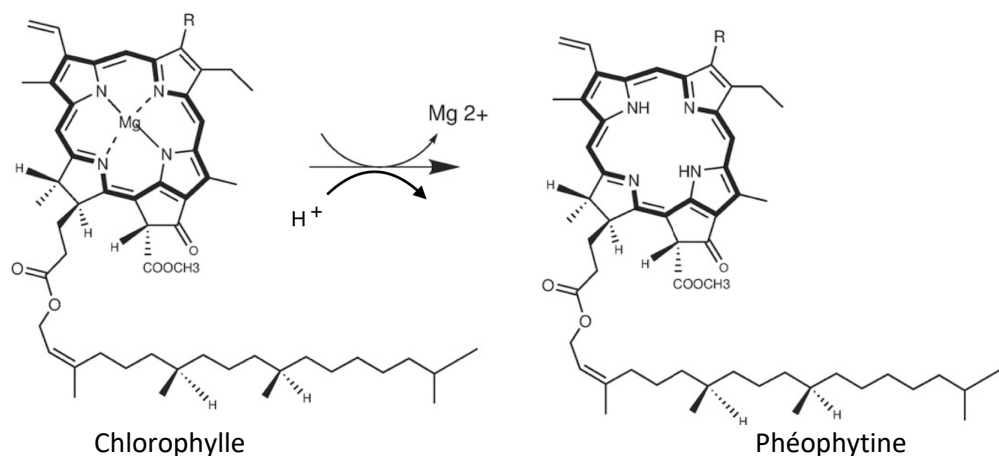
Transformation de complexation et de décomplexation : ligand, liaison, réaction et constante de réaction et exemple concret.

Question ouverte :

Quand on traite thermiquement, en phase aqueuse, des gousses immatures de *Phaseolus vulgaris* L. (haricots verts), la phéophytinisation des chlorophylles s'accompagne d'un changement de couleur visible et de la libération d'ions magnésium en solution. L'utilisation de solutions riches en ions hydrogencarbonate, comme la Volvic, limite ce phénomène.

- Expliquer le phénomène à l'origine du changement de couleur.
- Proposer un protocole détaillé pour estimer la proportion de phéophytinisation : équation support de titrage, titrant, concentration, détection de l'équivalence, volume de prise d'essai, volume équivalent attendu ...
- Interpréter les expériences décrites au document 5.
- Expliquer ce qu'il se passe en présence des ions hydrogencarbonate à l'aide de calculs.

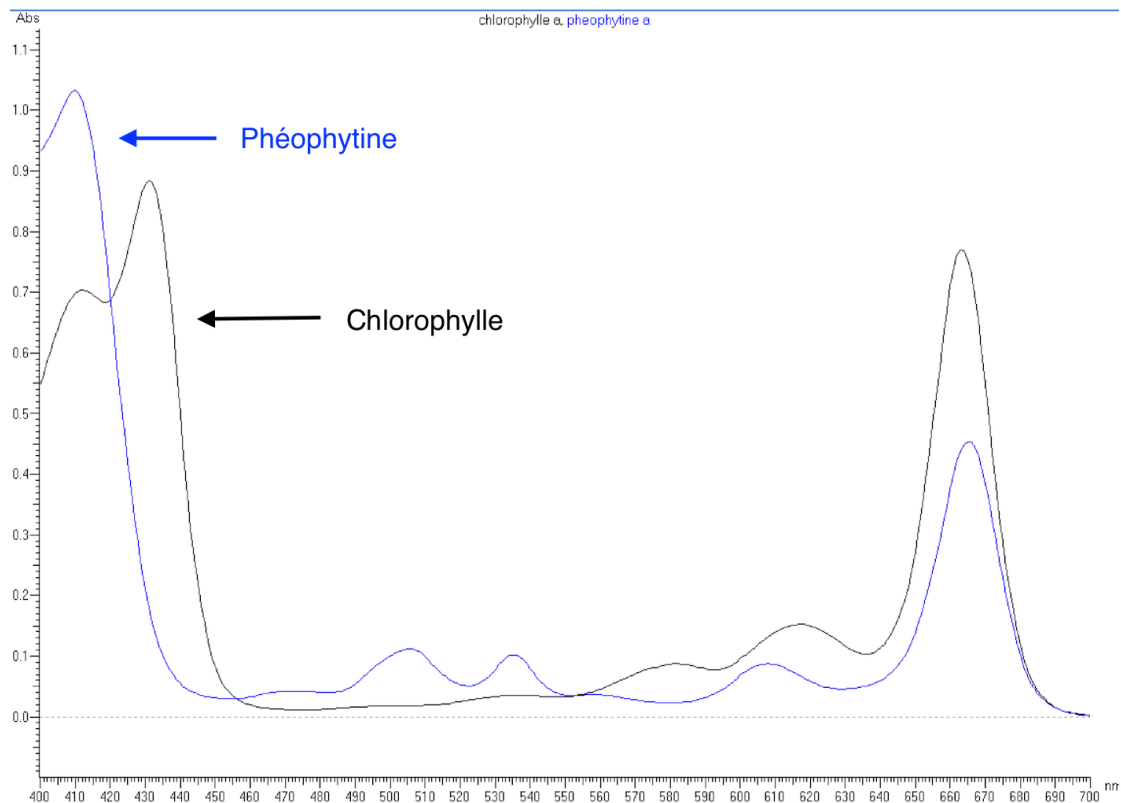
Document 1 : la réaction de phéophytinisation



Document 2 : protocole de titrage des ions Mg^{2+} par l'EDTA

Les ions magnésium se dose par l'EDTA en milieu tampon ammoniacal de pH = 10 et en présence d'un indicateur coloré le NET.

Document 3 : spectre d'absorption de la chlorophylle et de la phéophytine



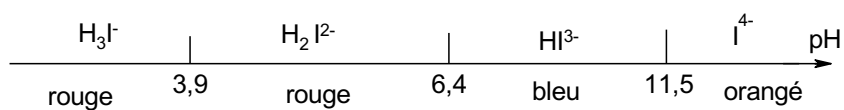
Document 4 : données en solution aqueuses à 298 K

Constantes d'acidité

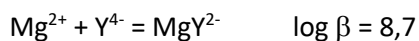
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{pK}_{\text{a}1} = 6,4$
$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$\text{pK}_{\text{a}2} = 10,3$
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})$	$\text{pK}_{\text{a}} = 9,4$

L'EDTA est un tétraacide noté $\text{H}_4\text{Y}(\text{aq})$: $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,0$; $\text{pK}_{\text{A}2} = 2,7$; $\text{pK}_{\text{A}3} = 6,0$; $\text{pK}_{\text{A}4} = 10,3$

Le noir d'Eriochrome T® (noté NaH_3I) ou N.E.T. est un triacide : $\text{pK}'_{\text{A}1} = 3,9$; $\text{pK}'_{\text{A}2} = 6,4$; $\text{pK}'_{\text{A}3} = 11,5$

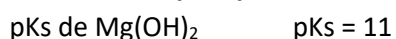


Constante de complexation



Le NET forme avec les ions $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ des complexes roses.

Constante de précipitation









Document 5 : résultats expérimentaux

n° exp	Masse haricots (g)	Solution	Température en °C	Temps de traitement thermique en min	Concentration magnésium en mol·L ⁻¹	Couleur haricots
1	0	Eau distillée	T amb	0	0	-
2	0	Eau de Volvic	T amb	0	1,0 x 10 ⁻³	-
3	55 g	Eau distillée	100, reflux	30	1,4 x 10 ⁻³	marron
4	55 g	Eau distillée	100, reflux	60	2,1 x 10 ⁻³	marron
5	55 g	Eau de Volvic	100, reflux	30	1,4 x 10 ⁻³	vert

Document 6 – indication donnée par l'examinateur

LONGUEURS D'ONDE ET FRÉQUENCES DES COULEURS DU SPECTRE VISIBLI

Couleur		longueur d'onde (1 nm = 10 ⁻⁹ m)	Fréquence (103 GHz = 10 ¹² Hz)
violet		380 à 450 nm	725
bleu		450 à 490 nm	640
vert		490 à 570 nm	565
jaune		570 à 585 nm	520
orange		585 à 620 nm	500
rouge		620 à 670 nm	465

Correction

Brunissement :

La phéophytine absorbe plus le vert que la chlorophylle. Ainsi la phéophytinisation conduit à un brunissement des haricots verts.

Suivi de la phéophytinisation :

Réaction support du titrage : $Mg^{2+}(aq) + HY^{3-}(aq) + NH_3(aq) = MgY^{2-}(aq) + NH_4^+(aq)$.

Cette réaction est quantitative : $K^o = \frac{\beta K_{a1}^3}{K_a} = 10^{12,1}$

L'équivalence est détectée par le passage d'une coloration rose (complexe Mg/NET) à bleu (NET libre).

A l'équivalence $n_{Mg^{2+}} = n_{EDTA}$ donc $C_{Mg^{2+}}V_0 = C_{EDTA}V_e$

Pour obtenir un volume équivalent qui se situe dans la burette, il convient de prélever $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'eau de cuisson avec une pipette jaugée et d'utiliser une solution d'EDTA de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute évidemment du tampon ammoniacal et du NET. On place sous agitation.

On obtiendra aussi l'équivalence pour les expériences 1 à 5 pour des volumes versés d'EDTA : 0 mL, 10 mL, 14 mL, 21 mL et 14 mL.

L'expérience 1 montre que l'eau distillée ne contient pas d'ions magnésium.

L'expérience 2 montre que l'eau de Volvic contient $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions magnésium.

Les expériences 3 et 4 montrent que le chauffage favorise la phéophytinisation car la concentration en ions magnésium augmente dans l'eau de cuisson.

L'expérience 5 sous-tend que l'eau de Volvic contient des hydrogénocarbonates, ce qui limite la production de magnésium à $0,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Rôle des hydrogénocarbonates :

La présence d'hydrogénocarbonate tamponne le milieu ce qui empêche de fournir les protons nécessaires à la phéophytinisation. En effet le $pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8$

D'autre part, le pH d'apparition de $Mg(OH)_2$ est de :

$$K_s = [Mg^{2+}] \left(\frac{K_e^2}{h} \right) \Rightarrow pH = 10$$

A $pH = 8$, les ions Mg^{2+} ne précipitent pas, ce qui défavorise la phéophytinisation.

Un pH de l'ordre de 8 est un bon compromis pour éviter cette réaction.