

TP n°1 - PC

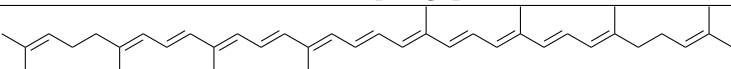
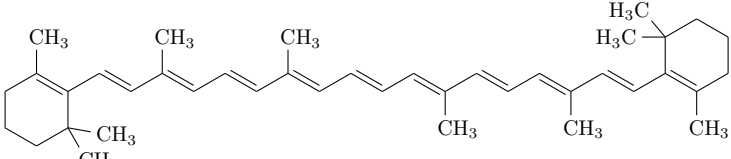
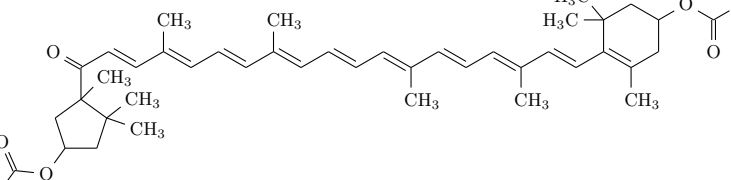
On voit rouge dès le début

 TP n°202, tombé en 2025 à Mines-Ponts

50 nuances de rouge

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.

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

Mettre en œuvre le protocole fourni par l'examineur.

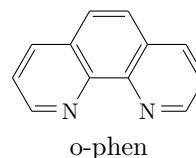
Q.2. Le lycopène est-il le pigment rouge du ketchup ?

B Le rouge en indicateur coloré

B.I L'ortho-phénantroline

L'ortho-phénantroline⁽¹⁾, 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.

Ferröine	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.

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.

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

B.IV Exploitation

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

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

Questions de l'examinateur

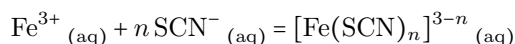
? Peut-on suivre le titrage d'une solution d'ions fer (II) par colorimétrie ?
 | Oui, en ajoutant un peu d'o-phen comme indicateur coloré.

(1). ou 1,10-phénanthroline

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.

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

Q.9. En sachant que le coefficient d'extinction molaire du complexe à λ_{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 .

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.

Protocole à fournir au candidat après le premier appel

- 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.