

INDICATEURS COLORES



Etudiants :

Justine BONNETAIN Midokpe Isnela GAOU

Aimie GUERIN Zya PEUDEVIN

Enseignant-responsable du projet :

Isabelle DELAROCHE

Date de remise du rapport : **11/06/2022**

Référence du projet : **STPI/P6/2022 – 25**

Intitulé du projet : **Expériences autour d'indicateurs colorés (relation structure-propriétés, utilisation)**

Type de projet : ***Bibliographique et expérimental***

Objectifs du projet :

- **Découvrir le principe des indicateurs colorés et leur utilisation**
- **Appliquer nos connaissances sur les dosages**
- **Travailler en équipe, développer l'autonomie et l'organisation**
- **Modifier un protocole expérimental afin de l'améliorer**

Mots-clefs du projet : **indicateurs colorés – manipulations - dosages - protocoles**

TABLE DES MATIERES

1.	Remerciements	5
2.	Introduction	5
2.1.	Contexte du travail.....	5
2.2.	Objectifs à atteindre pour le projet	5
3.	Méthodologie / Organisation du travail	5
3.1.	Organigramme des tâches réalisées et des étudiants concernés :.....	5
3.2.	Description de l'organisation adoptée pour le déroulement du travail.....	6
4.	Travail réalisé et résultats.....	7
4.1.	Partie I : Relation structure-propriétés.....	7
4.1.1.	Petite histoire et définition.....	7
4.1.2.	Les types d'Indicateurs Colorés (IC)	7
4.1.3.	Liens entre la structure et la couleur	10
4.2.	Partie II : Utilisation des indicateurs colorés.....	12
4.2.1.	Le suivi colorimétrique	12
4.2.2.	Etude Cinétique	18
5.	Conclusions et perspectives.....	21
5.1.	Conclusions sur le travail réalisé.....	21
5.2.	Conclusions sur l'apport personnel de cet E.C. projet	21
5.3.	Perspectives pour la poursuite de ce projet	21
6.	Bibliographie	22
7.	Annexes	24
7.1.	Annexe 1 : Détermination du pKa du BBT par spectrométrie	24
7.2.	Annexe 2 : Dosage des ions durs de l'eau (Ca ²⁺ et Mg ²⁺) à l'aide du NET	32
7.3.	Annexe 3 : La Bouteille Bleue	37

1. REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Madame Isabelle Delaroché, enseignante référente de ce projet. Elle nous a encadrées tout au long du semestre, et nous avons pu bénéficier de ses conseils lors de nos recherches, des manipulations, de la rédaction du rapport ou encore de la préparation à la soutenance orale. Elle a su répondre à toutes les interrogations que nous pouvions avoir au cours du projet.

2. INTRODUCTION

2.1. Contexte du travail

Dans le cadre du projet physique P6, nous avons travaillé sur le sujet suivant : « Expériences autour d'indicateurs colorés (relation structure-propriétés, utilisation) ». Il s'agissait de notre premier choix à toutes car la chimie est un domaine qui nous intéresse beaucoup. Désirant découvrir une nouvelle approche de la chimie, de nouveaux appareils... nous nous sommes tournées vers ce sujet. Celui-ci a répondu à nos attentes, nous avons réalisé diverses expériences, élaboré nos protocoles et préparé nos solutions nous-mêmes.

Dès le lycée, les indicateurs colorés sont étudiés en cours, notamment avec les réactions acide-base ou redox. Pourtant, nous n'avons jamais développé ce qu'il se passe au niveau structurel, réactionnel et moléculaire. Ce projet est donc un moyen d'approfondir les connaissances que nous possédons sur le sujet.

2.2. Objectifs à atteindre pour le projet

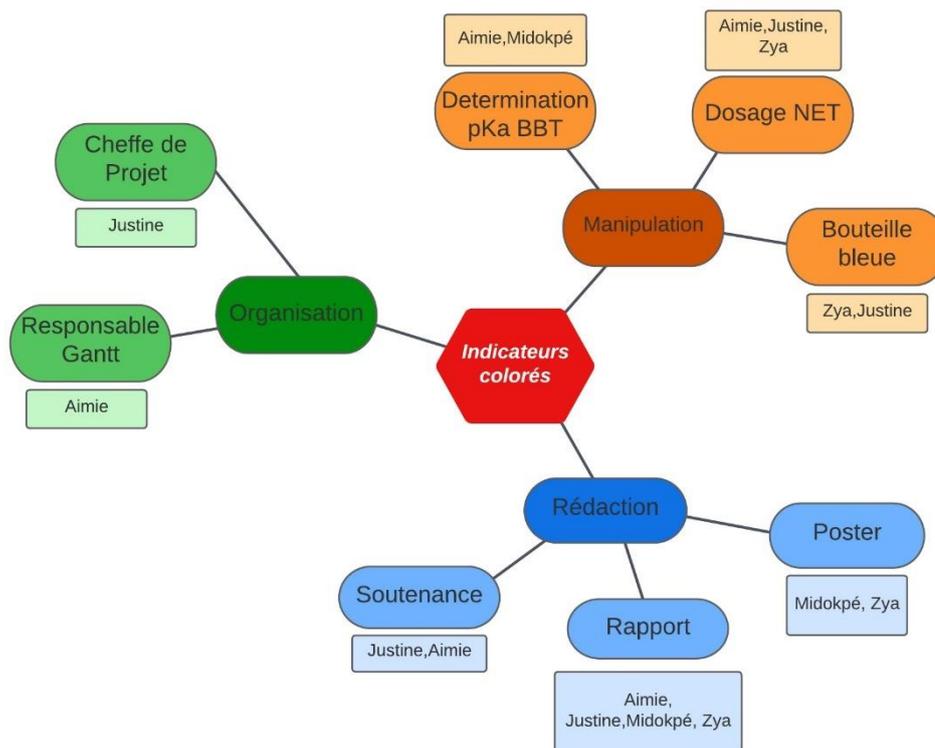
Le but de ce projet est de comprendre le fonctionnement des indicateurs lors d'une réaction, l'expliquer et le mettre en œuvre lors d'expériences. Il permet d'allier la théorie à la pratique afin d'apporter une dimension concrète aux recherches bibliographiques.

Un autre objectif de ce projet est de comprendre pourquoi le protocole d'une expérience réalisée en STPI1 ne fonctionne pas sous certaines conditions, d'expliquer le problème et de le résoudre.

3. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

3.1. Organigramme des tâches réalisées et des étudiants concernés :

Notre groupe est composé de quatre étudiantes. Au début du semestre, nous avons déterminé une cheffe de projet, Justine BONNETAIN, et une responsable du planning/Gantt, Aimie GUERIN. Pour les recherches bibliographiques, nous avons d'abord établi un plan regroupant les différents points à aborder, puis nous avons réparti les différentes parties entre nous. Concernant les manipulations, nous nous sommes séparées en deux groupes pour les deux premières expériences puis nous avons travaillé à trois sur la dernière.



3.2. Description de l'organisation adoptée pour le déroulement du travail

Nous avons d'abord commencé le projet par des recherches bibliographiques. A l'aide d'un Google Doc, nous pouvions voir les avancées de chacune et mettre facilement notre travail en commun. De plus, nous nous sommes rapidement penchées sur la rédaction des protocoles afin de commencer les manipulations le plus tôt possible.

Un outil qui nous a également beaucoup aidé est Trello. Il s'agit d'un site web permettant de gérer le projet en ligne, en déposant toute sorte de fichiers comme les protocoles et les comptes-rendus des expériences ainsi que nos recherches et les avancées du rapport. Nous y notions aussi toutes nos tâches à faire ou en cours pour suivre l'avancement de notre projet. De plus, Trello nous permettait de communiquer avec notre professeure encadrante afin de lui montrer notre travail ou de lui poser des questions.

Finalement, pour suivre notre planning, nous avons utilisé un diagramme de Gantt. Nous pouvions prévoir la date à laquelle nous allions commencer nos différentes tâches et, à l'aide d'un code couleur, voir si elles étaient 'à faire', 'en cours' ou 'terminées'.

4. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS

4.1. Partie I : Relation structure-propriétés

4.1.1. Petite histoire et définition

Le premier indicateur coloré (acido-basique) a été utilisé en 1767 par William Lewis. Extrait des graines de tournesol, il a servi à repérer des équivalences au cours de dosages acido-basiques car sa couleur varie en fonction du pH. Le tournesol contient en effet de l'azolitmine dont la forme acide est rouge et la forme basique est bleue. C'est une grande avancée dans le domaine de la chimie puisqu'on utilisait jusque-là du carbonate de potassium lors des dosages et on observait un dégagement gazeux à l'équivalence.

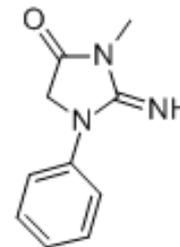


Figure 1 : Structure de l'azolitmine

Il existe différents types d'Indicateurs Colorés mais pour chaque cas, il s'agit d'un couple d'espèces chimiques dont l'une de ces espèces prédomine par rapport à l'autre dans une solution, en fonction des propriétés du milieu. Selon l'espèce prédominante, la solution est d'une certaine couleur (ou incolore) puis change de couleur lorsque l'autre forme prédomine.

4.1.2. Les types d'Indicateurs Colorés (IC)

4.1.2.1 Les Indicateurs Colorés de pH

L'IC de pH, aussi appelé IC acido-basiques est le type d'indicateur le plus connu et le plus utilisé. Ce sont des espèces chimiques qui ont la capacité de changer de couleur en fonction du pH du milieu. La propriété qui lie le pH et la couleur d'une solution est appelée halochromisme.

- Comment passe-t-on de la forme acide à la forme basique, et inversement ?

Un acide est une espèce chimique (ici A) capable de libérer un proton H^+ , représenté par la réaction : $HA \rightarrow H^+ + A^-$

Tandis qu'une base est une espèce chimique (ici B) capable de capter un proton H^+ , représenté par la réaction : $B + H^+ \rightarrow BH^+$.

Ainsi le passage d'une forme à l'autre se fait soit par la perte, soit par le gain d'un proton H^+ . Ce passage d'une forme à l'autre correspondant à un transfert de proton de l'acide vers la base est appelé "réaction acido-basique", représenté par : $HA + B \leftrightarrow A^- + BH^+$.

- Prenons un exemple concret pour illustrer ces propos : la phénolphtaléine

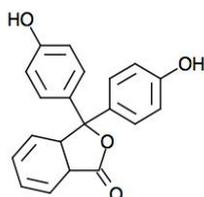


Figure 2 : Structure en milieu acide

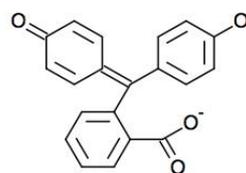


Figure 3 : Structure en milieu basique

Dans un milieu acide ($0 < pH < 8.2$), la phénolphtaléine est incolore tandis qu'en milieu basique la solution se teinte en rose fuchsia.

- Il existe deux types d'indicateurs acido-basique :
- naturels : certains fruits et légumes, plantes, épices (le chou rouge, le curcuma, le thé, la rose...)
 - synthétiques : phénolphthaléine, bleu de bromothymol...

Ce type d'IC est utilisé pour réaliser des dosages et donner une indication sur le pH d'une solution. Il s'agit d'une étude quantitative, bien que la précision de cette méthode puisse être discutée. Il permet notamment, dans le cas du papier pH principalement, de donner un intervalle de pH pour une solution inconnue, de distinguer le caractère acide ou basique d'une solution si la transition entre les deux formes colorées est proche de 7 ou encore de vérifier que le pH d'une solution ne dépasse pas une valeur limite. Nous verrons dans la seconde partie une explication détaillée du processus de dosage acido-basique.

4.1.2.2 Les Indicateurs Colorés redox

Aussi appelé, indicateur d'oxydoréduction ou indicateur de potentiel, un indicateur redox est un couple oxydant-réducteur dont la forme réduite et la forme oxydée possèdent une couleur différente. Il est caractérisé par son potentiel standard E° .

- Comment passe-t-on de la forme oxydée à la forme réduite et inversement ?

Un oxydant est une espèce capable de capter un électron, il subit une « réduction » tandis qu'un réducteur est une espèce capable de céder un électron, il subit une « oxydation ».

La réaction d'oxydoréduction est donc un transfert d'électrons, elle fait intervenir deux couples rédox : Ox1/Red1 et Ox2/Red2.

La demi-équation de chaque couple donne :

- $\text{Red1} \rightleftharpoons \text{Ox1} + n e^-$
- $\text{Ox2} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red2}$

Ainsi l'équation bilan de cette réaction s'écrit : $\text{Ox1} + \text{Red2} \rightleftharpoons \text{Ox2} + \text{Red1}$

Les molécules dans leur forme oxydée ou réduite sont différentes. Un tel indicateur est sensible au potentiel rédox de la solution. Pour observer un changement de couleur de l'indicateur au voisinage de l'équivalence, il est nécessaire que le potentiel standard de l'indicateur soit voisin du potentiel de la solution, à l'équivalence du dosage. Sur quelques dixièmes de volt, l'indicateur passe ainsi de sa forme majoritaire réduite à sa forme majoritaire oxydée.

Il existe deux types d'indicateurs redox :

- les complexes organométalliques
- les indicateurs redox organiques (exemple : bleu de méthylène)

4.1.2.3 Les Indicateurs Colorés de complexométrie

Un indicateur complexométrique est un indicateur de la présence de cations métalliques, il est spécifique d'un cation, ou d'une famille de cations et change de couleur lorsque ce cation est présent ou quasi absent. Pour effectuer le dosage et ainsi repérer le point d'équivalence, un indicateur coloré ionochrome est utilisé car il subit une variation de couleur

en présence de certains ions. En effet, la couleur de l'indicateur va varier selon s'il est dans sa forme libre ou complexée avec les ions en question.

Ce sont en général de grosses molécules organiques jouant le rôle de ligand, capables de former avec certains cations métalliques des complexes stables et colorés dont la couleur est différente de celle de l'indicateur libre dans le milieu réactionnel. La variation rapide de la concentration en métal au voisinage de l'équivalence peut être ainsi mise en évidence par colorimétrie.

Voici trois exemples d'indicateurs colorés utilisables lors des dosages complexométriques par colorimétrie :

- Noir Eriochrome T (NET) en milieu ammoniacal. Cet indicateur permet de doser les ions Calcium et magnésium.

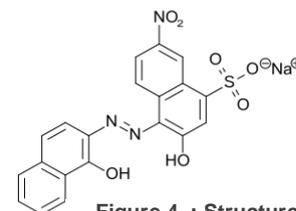


Figure 4 : Structure du NET

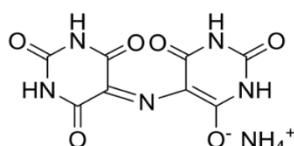


Figure 5 : Structure du Murexide

- Murexide ou purpurate d'ammonium en milieu ammoniacal (du jaune au violet). Celui-ci permet de doser les ions calcium.

- Orange de Xylénol, utilisé pour titrer les ions métalliques comme le bismuth et le plomb.

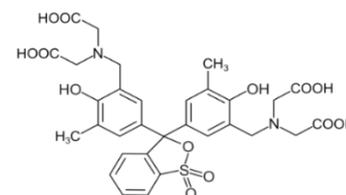


Figure 6 : Structure de l'Orange de Xylénol

4.1.2.4 Les IC de précipitation

Un titrage avec indicateur coloré de précipitation implique l'ajout à la solution titrée d'une espèce chimique supplémentaire qui va provoquer la formation d'un précipité à l'équivalence.

Ils indiquent la fin du titrage d'un ion en donnant, avec un des ions contenus dans le milieu, un précipité de couleur caractéristique. Lorsque ce précipité supplémentaire apparaît, il est considéré que le point équivalent du dosage est atteint.

Les ions halogénures sont par exemple dosés par des ions argent. Une solution aqueuse de chromate de potassium de couleur jaune est ajoutée à la solution titrée : c'est l'indicateur coloré de précipitation. L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité de couleur rouge brique.



Figure 7 : Chromate de potassium (solution jaune et précipité rouge brique)

Prenons l'exemple du dosage des ions chlorure. Dans un premier temps, les ions chlorure réagissent avec les ions argent et forment un précipité blanc ($\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$) dont la constante d'équilibre vaut $K = 1.78 \cdot 10^{10}$. L'indicateur de fin de réaction est le chromate de potassium K_2CrO_4 qui donne un précipité rouge de chromate d'argent, après un excès d'ion argent versé dans le milieu. ($\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$) dont la constante d'équilibre vaut $K' = 2.57 \cdot 10^{12}$. Lorsque l'on compare les constantes d'équilibre, on peut voir que le plus stable est le chromate d'argent. On pourrait donc raisonnablement croire qu'il précipite en premier. Cependant, si l'on compare en écrivant les équations pour 1 ou 2 équivalents de Ag^+ , on remarque que $K(\text{précipitation de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K(\text{précipitation de } \text{AgCl})$. Ce qui signifie que même si le chromate d'argent est le plus stable, les ions argent réagissent d'abord avec les ions chlorures puis avec les ions chromates.

4.1.3. Liens entre la structure et la couleur

4.1.3.1 Le rôle de la structure

- **Doubles liaisons conjuguées**

Deux doubles liaisons sont dites conjuguées si elles sont séparées par une liaison simple.

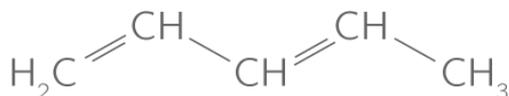


Figure 8 : Exemple de molécule composée de doubles liaisons conjuguées

D'après la théorie de Witt (1876), la coloration d'une espèce est due à des groupements d'atomes dans la molécule ayant la possibilité d'absorber certaines fréquences lumineuses, dans le domaine visible. Ces groupements insaturés appelés chromophores forment une séquence de doubles liaisons conjuguées.

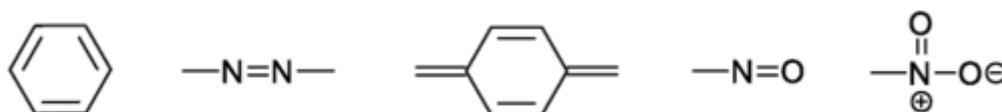


Figure 9 : Principaux chromophores

L'énergie de la lumière doit correspondre à une transition permise dans la molécule. Lorsqu'il y a une double liaison, les électrons occupent l'Orbitale Moléculaire (OM) liante notée π tandis que l'OM anti liante π^* est vacante. Lors de la transition, les électrons passent d'une OM liante remplie à une OM anti liante vide. La molécule absorbe la lumière d'énergie :

$$E_{\text{photon}} = E(\pi^*) - E(\pi)$$

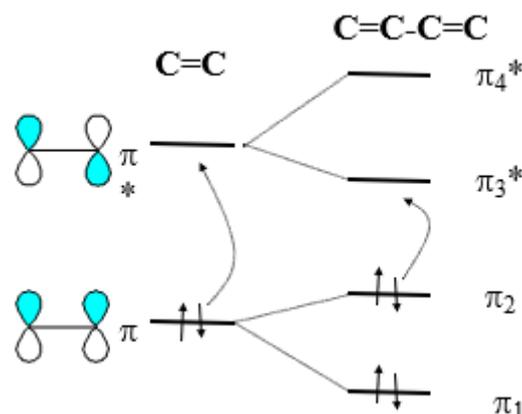


Figure 10 : Transitions électronique entre les OM liantes et anti liantes

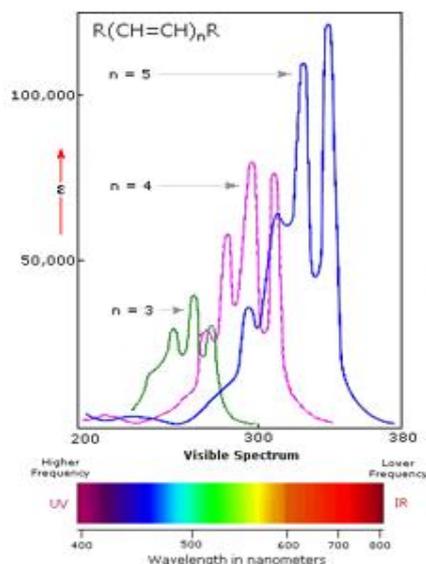


Figure 11 : Spectre d'absorption en fonction du nombre de doubles liaisons conjuguées (n)

Lorsqu'il n'y a pas ou peu de conjugaison, les orbitales π sont très éloignées. L'énergie à fournir pour que les électrons passent à un autre niveau est alors importante et les rayonnements se trouvent donc dans l'UV lointain. En revanche, pour une molécule conjuguée, les niveaux π et π^* sont plus proches, le gap à franchir par les électrons est alors plus petit. Plus la conjugaison est étendue, plus les OM liantes et anti liantes se rapprochent. Il est nécessaire de fournir une énergie moins élevée, et on se trouve alors dans le domaine du visible. Plus la conjugaison est importante, plus la longueur d'onde de la radiation absorbée augmente et la couleur est alors plus intense.

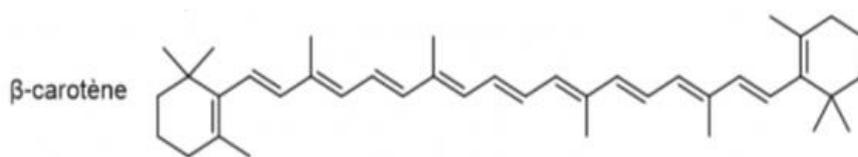


Figure 12 : colorant caroténoïde orangé, coloré grâce à la conjugaison

• Groupes caractéristiques

Par ailleurs, il existe d'autres groupements d'atomes, les auxochromes, exerçant une influence sur la fréquence d'absorption des chromophores. Ces groupes d'atomes sont ionisables et modifient ainsi la délocalisation électronique et les énergies d'absorption. Cela entraîne une variation de la longueur d'onde absorbée et donc un changement la couleur observée. Il existe des auxochromes acides ou basiques, et les éléments halogènes intensifient eux aussi la couleur.

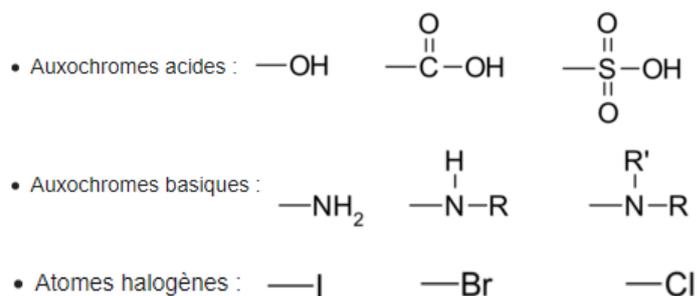


Figure 13 : Principaux auxochromes

Ainsi, en augmentant la conjugaison ou la présence de groupes caractéristiques, on peut modifier la longueur d'onde. Lorsque la fréquence d'absorption diminue, l'effet est bathochrome (déplacement vers l'IR). A l'inverse, lorsque la fréquence d'absorption augmente, l'effet est dit hypsochrome (déplacement vers l'UV)

4.1.3.2 Lien avec les indicateurs

Les indicateurs existent sous deux formes. Ils ont au départ une certaine structure, correspondant à une première couleur. Lorsqu'ils réagissent avec d'autres espèces, leur structure est modifiée, au niveau de la conjugaison ou des groupes caractéristiques. C'est pourquoi ils changent de couleur après la réaction, chaque forme de l'indicateur possède une couleur qui lui est propre.

4.1.3.3 Autre facteur : le solvant

Outre les indicateurs colorés qui changent de couleur selon la nature du milieu, il existe des espèces de couleurs différentes selon le solvant dans lequel elles sont solubilisées. On peut par exemple citer le diiode, qui est de couleur jaune pâle en solution aqueuse, rosée en solution dans le cyclohexane et rouge-bordeaux en solution de dichlorométhane.

La couleur d'une solution dépend des espèces chimiques qu'elle contient.

Si une espèce chimique absorbe des radiations du visible, elle est colorée. Elle prend la couleur complémentaire des radiations absorbées. En fonction du solvant utilisé, on peut avoir un changement de structure de la molécule colorante, ce qui entraîne un changement de longueur d'onde de la solution, et donc de couleur.

4.2. Partie II : Utilisation des indicateurs colorés

Nous avons vu dans une première partie une approche plutôt théorique des indicateurs colorés : leur définition et leurs caractéristiques, les raisons qui entraînent un changement de couleur... Il convient maintenant de se demander quels sont les intérêts pratiques dans la chimie analytique et quelles en sont les applications. Ces indicateurs servent à réaliser des dosages, cela nous permet de déterminer la concentration molaire ou la quantité de matière d'une espèce dans une solution. De plus, ils peuvent être utiles pour les études cinétiques, comme nous allons le voir avec l'expérience de la bouteille bleue. Une chose à prendre en compte lors des dosages, c'est que les indicateurs doivent être utilisés en très faible concentration dans le milieu dans lequel ils sont introduits, sous peine de fausser le résultat du dosage effectué en reculant la détection de l'équivalence.

4.2.1. Le suivi colorimétrique

Lors d'un titrage, un volume précis d'un des réactifs (titrant ou titré) est introduit dans un bécher ou un erlenmeyer. On rajoute éventuellement un peu d'eau distillée pour faire tremper les électrodes ou la cellule conductimétrique, lorsque l'on veut faire un suivi conductimétrique en même temps que le dosage colorimétrique. L'autre réactif, présent dans la burette graduée, est ajouté petit à petit jusqu'à atteindre l'équivalence.

La réaction de dosage doit être quantitative (différence de potentiel entre les deux couples suffisante), unique (pas d'autres espèces susceptibles de réagir avec la solution titrante ou les espèces formées) et rapide.

Lors d'un suivi colorimétrique, l'équivalence est observée grâce à un changement de couleur. Le point où le changement de couleur se produit est appelé point de fin de titrage. Dans un titrage idéal, l'équivalence et le point de fin de titrage doivent être confondus. Cependant, en pratique, intervient une petite différence correspondant à l'erreur de titrage.

4.3.1.1 Indicateurs acide-base

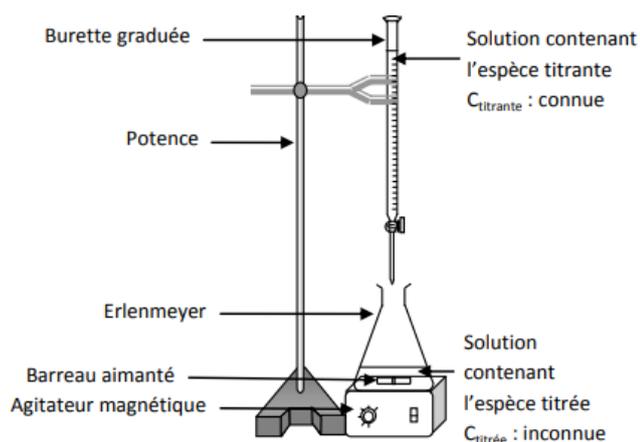
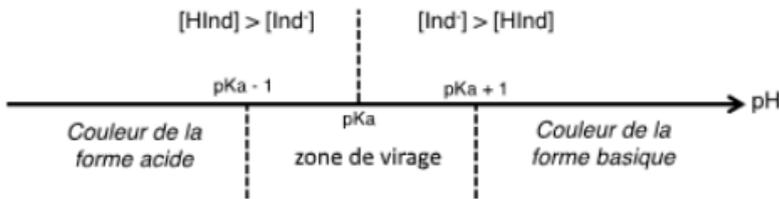


Figure 14 : Schéma du montage réalisé lors d'un dosage

Pour des réactions acido-basiques, l'équivalence du titrage n'est généralement pas repérable visuellement. Pour la repérer, on ajoute alors à la solution titrée un indicateur coloré acido-basique. On peut aussi faire un suivi potentiométrique ou conductimétrique.

Il existe une multitude de couples acide faible - base faible, la plupart organiques, dont les formes acide HInd et basique Ind^- ont des couleurs différentes en solution. Ils peuvent alors servir d'indicateurs colorés. Le diagramme de prédominance de l'indicateur coloré HInd montre que le changement de couleur s'opère aux alentours de $\text{pH} = \text{pK}_a$

(HInd/Ind^-). Le changement de couleur est la conséquence directe de l'inversion de prédominance entre la forme acide et la forme basique pour des pH de part et d'autre de la valeur $\text{pK}_a(\text{HInd}/\text{Ind}^-)$. Ainsi, si ce pK_a est proche du pH attendu au point équivalent (pH_E), l'indicateur choisi constituera un bon moyen de détection du point équivalent.



Généralement, la zone de virage de l'indicateur coloré a une largeur de deux unités de pH environ (entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$).

Conditions d'utilisation d'un indicateur coloré lors d'un dosage colorimétrique :

- Concentration faible : il est lui aussi une espèce acido-basique, donc risquerait de perturber le titrage s'il est introduit en trop grande quantité (quelques gouttes).
- La zone de virage de l'indicateur coloré doit être à l'intérieur du saut de pH ; pour cela, il faut que choisir un indicateur tel que $pK_a(HInd/Ind^-)$ proche de pH_{eq} : le changement de teinte se fera alors à l'équivalence.
- La variation du pH à l'équivalence doit être brutale : il suffit alors de l'addition d'un petit volume de titrant pour passer de la forme acide à la forme basique (on peut considérer qu'il faut $\Delta pH > 2$ lors du saut de pH à l'équivalence).

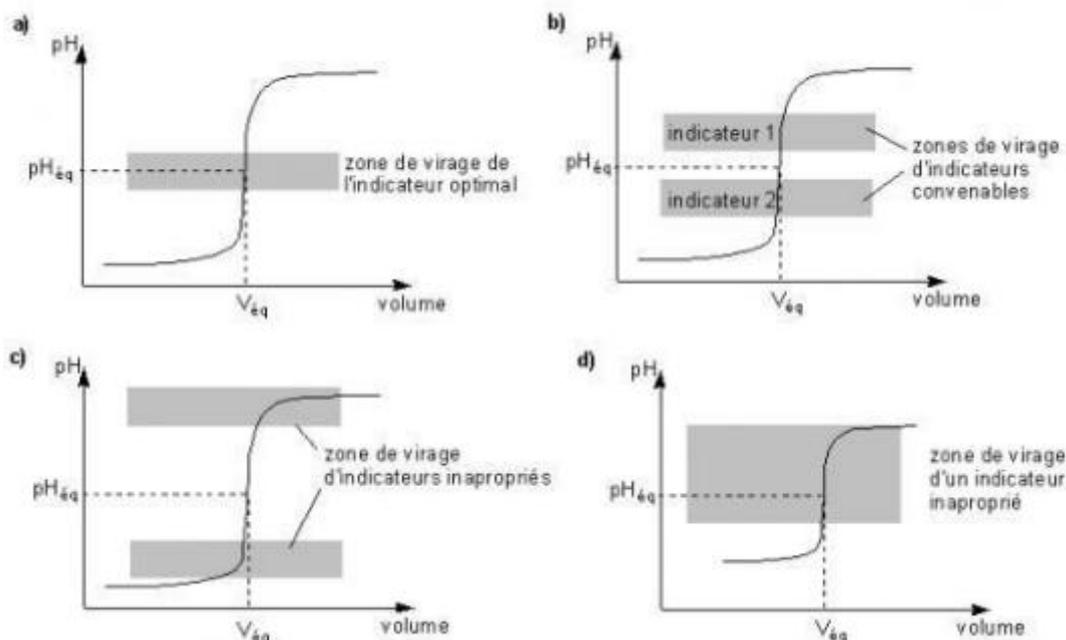


Figure 16 : Courbes du pH en fonction du Volume

Comment choisir l'indicateur coloré adapté au titrage ?

- Ecrire l'équation de la réaction de titrage
- Faire le bilan des espèces acido-basiques présentes à l'équivalence
- Estimer le pH de la solution dans le bécher à l'équivalence
- En déduire l'indicateur coloré le mieux adapté au repérage de l'équivalence.

EXPERIENCE : DETERMINATION DU pKa DU BBT PAR SPECTROMETRIE UV-VISIBLE

Comme expliqué plus haut, les indicateurs colorés de pH sont des molécules qui ont la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité de leur milieu environnant. Très utilisés en sciences expérimentales, il est possible de trouver la valeur de leur pKa grâce à une technique d'analyse physique : la spectroscopie UV-Visible qui repose sur la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon \cdot l \cdot c$. Cette méthode d'analyse a progressivement envahi les laboratoires d'analyses car ses applications sont très nombreuses. Il faut évidemment d'abord préparer, à partir de l'échantillon, une solution à analyser, puis elle peut servir pour : l'analyse de polymères et de matériaux d'emballages (verre, bois, plastique, papier), l'industrie pharmaceutique (mesure du blanchiment et du jaunissement des comprimés), l'industrie cosmétique (rouge à lèvres, crème solaire), le domaine alimentaire (viandes, vins), les peintures (comparaison de différents lots), la physiologie végétale (étude des feuilles) ...

Ici, l'objectif de cette expérience est de déterminer le pKa du BBT. Pour cela, on réalise un dosage spectrométrique UV-visible, en utilisant le fait que les 2 espèces du couple n'ont pas le même coefficient d'extinction molaire.

Nous devons dans ce but faire varier lentement le pH entre pKa-2 et pKa+2, tout en gardant la concentration totale de l'indicateur constante. Ce n'est pas évident sans précautions particulières car :

- Problème n°1 : Le pH varie très rapidement par ajout d'une petite quantité d'acide ou de base en l'absence de solution tampon
- Problème n°2 : Il faut pouvoir négliger la variation de concentration de l'indicateur avec l'ajout d'acide ou de base

Nous sommes cependant parvenues à trouver des solutions à ces deux problèmes, qui sont les suivantes :

Problème n°1 : Nous avons préparé l'indicateur dans une solution tampon « Britton Robinson », ce qui nous a permis d'avoir une variation contrôlable du pH dans la zone d'intérêt.

Problème n°2 : Nous avons ajouté une solution concentrée de soude (2 mol/L) dans un grand volume (200 mL) de solution tampon, afin que la variation de concentration de l'indicateur soit négligeable.

On réalise donc une solution tampon « Britton Robinson », à laquelle on ajoute une quantité de BBT suffisante pour que l'absorbance de la solution soit autour de 0,8. On mesure l'absorbance, puis on ajoute de la soude à 1 mol/L progressivement pour fixer les pH successivement à plusieurs valeurs entre pKa-1 et pKa+1. Pour chaque pH fixé, on prélève de quoi mettre en milieu et on remplit la cuve, puis on remet la solution dans le bécher après mesure, afin de conserver le même volume, et donc la même concentration.

On utilisera par la suite toutes ces valeurs dans notre exploitation des résultats, afin de déterminer le pKa du BBT.

On obtient deux formules pour le pH :

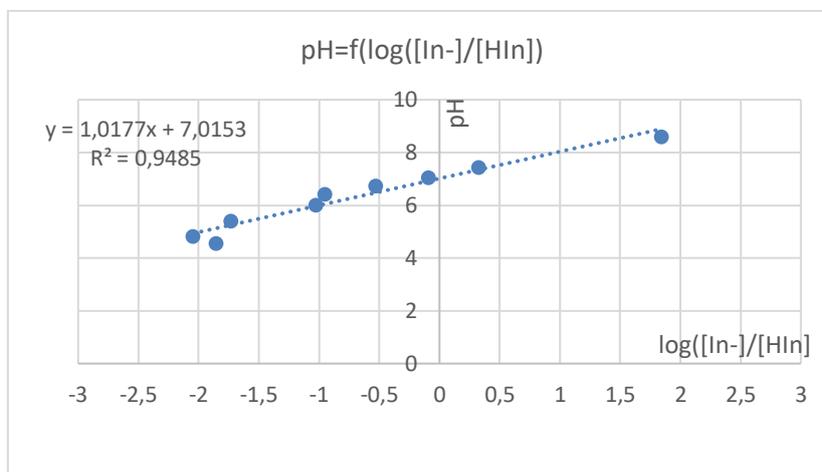
- Avec une longueur d'onde : $pH = pKa + \log \left(\frac{A_1 - A_2}{A_2 - A_3} \right)$
- Avec deux longueurs d'ondes : $pH = pKa + \log \left(\frac{A_2' - A_1'}{A_3' - A_1'} * \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3} \right)$

Les deux longueurs d'onde que l'on a utilisées sont $\lambda_1=430\text{nm}$ et $\lambda_2=560\text{nm}$. Les absorbances, notées A, correspondent à une première longueur d'onde, et les absorbances notées A' correspondent à la deuxième.

La démonstration de ces formules se trouve en annexe 1.

Finalement, on effectue des régressions linéaires, c'est-à-dire qu'on porte le pH en ordonnée en fonction d'une fonction des absorbances obtenues, de façon à obtenir des droites qui présentent un coefficient directeur de 1 et une ordonnée à l'origine égale au pKa.

Avec la première méthode à 430nm, on obtient :



Voici les valeurs finales obtenues grâce aux régressions linéaires :

Courbe	Ordonnée à l'origine	Intervalle de confiance
1	7,02	2,86E-01
2	7,03	6,59E-02
3	6,97	1,22E-01

On obtient donc finalement $pK_a = 7,0 \pm 0,2$

4.3.1.2 Redox

Les dosages redox sont réalisés pour déterminer la concentration dans une solution d'une espèce ayant des propriétés oxydantes ou réductrices.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, c'est-à-dire que la quantité d'électrons que peut capter l'oxydant est alors égale à la quantité d'électrons qu'est susceptible de céder le réducteur.

La détection de l'équivalence peut être réalisée de différentes manières :

- Un des réactifs ou l'un des produits est coloré (ex: MnO_4^- , I_2 , ...) et l'apparition de la couleur du produit ou la disparition de la couleur du réactif indique l'équivalence
- Suivi de l'évolution du potentiel des couples oxydo-réducteurs, l'équivalence se traduisant par un saut de potentiel
- À l'aide d'indicateurs colorés d'oxydoréduction

C'est ce dernier point qui nous intéresse particulièrement.

On en distingue deux types :

- Les indicateurs rédox généraux, c'est-à-dire des substances qui changent de couleur lorsqu'elles sont oxydées ou réduites.

La demi-équation d'oxydo-réduction s'écrit : $\text{In(ox)} + n e^- \leftrightarrow \text{In(red)}$

Pour ce couple, on écrit la relation de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$$

La forme oxydée de l'indicateur prédomine, ainsi que sa couleur, tant que $[\text{In(ox)}]/[\text{In(red)}] \geq 10$. Lorsque l'on a $[\text{In(ox)}]/[\text{In(red)}] \leq 1/10$, c'est la forme réduite ainsi que sa couleur qui prédomine. En termes de potentiel, cela se traduit par le diagramme de prépondérance suivant :

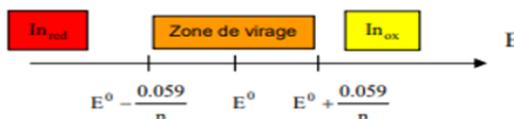


Figure 17 : Diagramme de prépondérance

L'indicateur doit être choisi de façon à ce que le pH, lors du passage à l'équivalence du dosage, soit compris dans la zone de virage de l'indicateur coloré. C'est-à-dire que le pH doit permettre la stabilité de l'indicateur sous sa forme colorée visée. En effet le pH modifie la structure moléculaire, il reste donc un facteur à prendre en compte dans tous les dosages.

On peut ici citer comme exemple les complexes du fer II avec les orthophénantrolines : sous forme oxydée, $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$, cela forme un complexe rouge et sous forme réduite, que l'on peut écrire $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+}$, cela forme un complexe bleu.

- Les indicateurs spécifiques

Ce sont des espèces chimiques qui, en s'associant avec le réducteur ou l'oxydant, forment des espèces colorées, on peut citer l'amidon qui colore en bleu foncé les solutions contenant du diiode ou les ions thiocyanates SCN^- qui colorent en rouge les solutions contenant des ions Fe^{3+} par formation du couple $[\text{FeSCN}]^{2+}$.

4.3.1.3 Compléxométrie

Les dosages complexométriques, aussi appelés chélatométriques, sont utilisés afin de déterminer les quantités de différents ions métalliques présents dans une solution.

En voici un exemple avec le Noir Ériochrome T (NET) : dans sa forme libre le NET est de couleur bleue et dans sa forme complexée avec l'ion calcium ou l'ion magnésium il est de couleur rouge rosé.



Figure 18 : NET sous forme libre et complexée

On utilise très souvent lors du titrage de l'EDTA (ou Éthylènediaminetétraacétique) comme titrant. Celui-ci va venir capturer les ions métalliques à la place du NET qui va alors passer de sa forme complexée avec les ions métalliques de couleur bleue à sa couleur sous forme libre, c'est à dire le rouge-rose.

Les dosages complexométriques sont fréquemment utilisés pour déterminer la composition ionique d'une eau, notamment pour calculer sa dureté, celle-ci dépendant de la quantité d'ion calcium et magnésium.

DOSAGE DES IONS DURS DE L'EAU (Ca²⁺ ET Mg²⁺) A L'AIDE DU NET

Cette manipulation est réalisée en TP par les STPI1. Le problème que l'on rencontre avec des eaux dures comme l'Hépar ou la Contrex est le fait qu'on voit mal le changement de couleur à l'équivalence. Notre objectif est donc de réaliser à nouveau cette expérience afin d'analyser les raisons des problèmes et d'essayer d'apporter des solutions.

Lors de cette expérience, on ajoute du NET à de l'eau Contrex. Des ions Calcium et des ions Magnésium sont présents dans cette eau et forment un complexe de couleur violette avec le NET. Ces complexes sont moins stables qu'avec l'EDTA, c'est pour cela qu'en ajoutant petit à petit l'EDTA (noté Y⁴⁻) dans la solution, ces ions métalliques forment plutôt un complexe avec ce dernier.

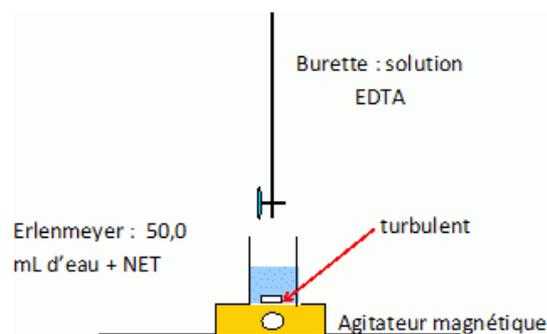
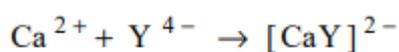


Figure 19 : Schéma d'un montage réalisé lors du dosage des ions durs d'une eau

Le NET se trouve alors sous sa forme libre dans la solution. Lorsqu'on ajoute assez d'EDTA, c'est-à-dire à l'équivalence, la solution devient bleue. Le NET joue le rôle d'indicateur de fin de réaction.

L'EDTA complexe d'abord les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ libres car la constante de réaction est plus élevée. Une fois que ceux-ci sont complexés il y a une réaction d'échange de ligands avec la faible proportion de cations complexés par le NET.

Nous avons réalisé le dosage dans les mêmes conditions que le TP avec de l'eau de la marque Contrex, en mesurant en parallèle le pH et la conductivité. Lors de la première manipulation, le pH de la solution titrée diminuait trop lors de l'ajout de la solution titrante (EDTA). En effet, l'EDTA commercial est sous la forme H₂Y²⁻ avec un pH avoisinant 4.8. Le problème a pu être résolu en réalisant la solution d'EDTA dans de la solution tampon (pH=10) au lieu de l'eau déionisée. Le protocole et les calculs liés à cette expérience se trouvent en Annexe 2.

Conclusion :

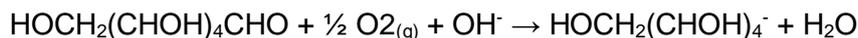
Lors de chaque manipulation, nous avons bien réussi à observer le changement de couleur, du violet au bleu. Nous avons pu résoudre le problème du pH, mais il reste encore des soucis, notamment les différentes valeurs du volume équivalent pour la même expérience. Nous n'avons malheureusement pas eu assez de temps pour poursuivre nos investigations.

4.2.2. Etude Cinétique

LA BOUTEILLE BLEUE

Dans l'expérience de la bouteille bleue, une solution bleue dans un flacon 'perd' sa coloration puis redevient bleue après agitation. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction, où le réducteur est le glucose ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$) et l'oxydant le dioxygène de l'air (O_2). Nous avons réalisé cette expérience dont le protocole et les résultats expérimentaux se trouvent en Annexe 3. Nous allons expliquer les résultats obtenus.

➤ Réaction globale :



Le bleu de méthylène est bleu sous sa forme oxydée (BM^+) et incolore sous sa forme réduite (BMH).

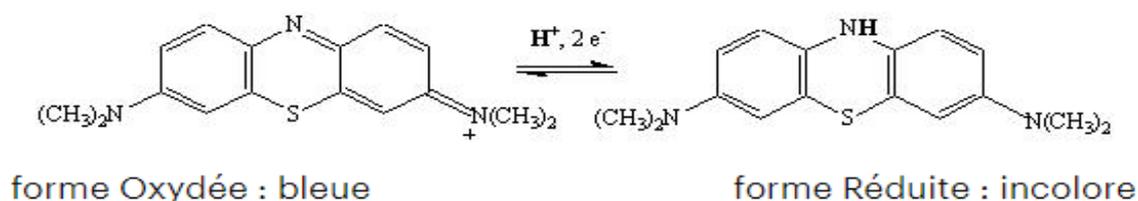


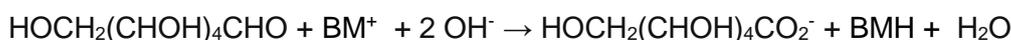
Figure 20 : molécule du bleu de méthylène (forme oxydée à gauche, réduite à droite)

➤ Les demi-équations rédox qui entrent en jeu (en milieu basique) :

- couple O_2/HO^- : $\text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4 \text{e}^- = 4 \text{HO}^-_{(aq)}$
- couple $\text{RCOO}^-/\text{RCHO}$: $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$
- couple BM^+/BMH : $\text{BM}^+ + 2 \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{BMH} + \text{HO}^-$

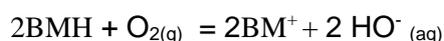
Initialement, le bleu de méthylène est réduit par le glucose, la solution devient donc incolore, et ce en quelques minutes seulement.

➤ Équation bilan entre le glucose et le bleu de méthylène



Lorsque l'on agite la fiole, le dioxygène présent dans la fiole se dissout dans la solution et entre en contact avec l'indicateur, ce qui l'oxyde.

➤ Équation bilan entre le bleu de méthylène et le dioxygène :



La couleur bleue réapparaît. Le cycle peut continuer tant qu'il reste du glucose en solution et du dioxygène dans la fiole bouchée.

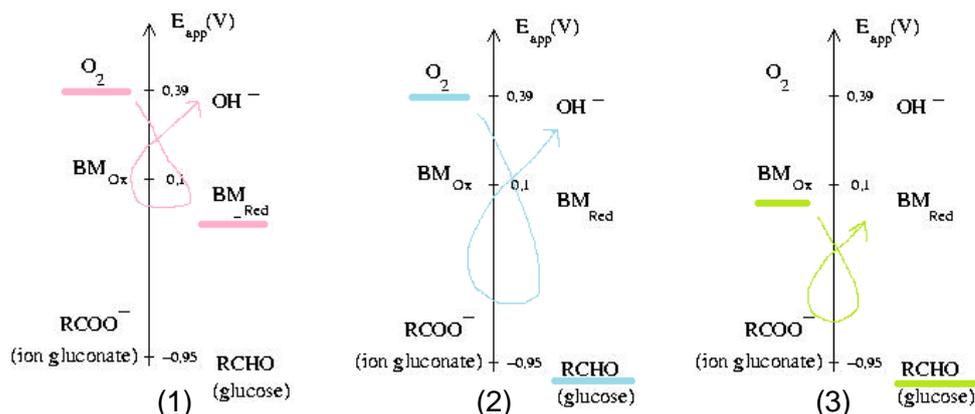


Figure 1 : Potentiels apparents des couples intervenant dans la réaction

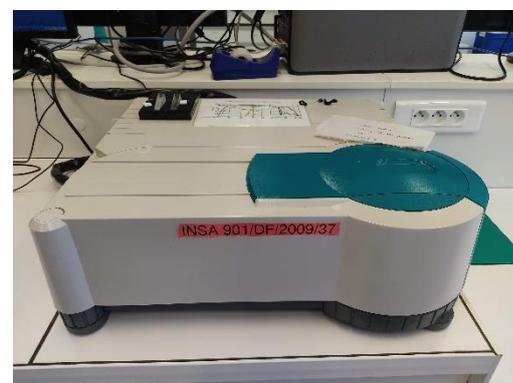
1 et 2) Pendant l'agitation, du dioxygène est introduit dans la solution. Celui-ci participe à deux réactions : l'oxydation du bleu de méthylène et l'oxydation du glucose. En effet il possède le potentiel apparent le plus haut, c'est donc l'oxydant le plus fort. Thermodynamiquement, la réaction la plus favorable est celle entre le dioxygène et le glucose en raison d'une différence de potentiels apparents plus importante. Pourtant, la solution se colore très rapidement car la cinétique joue aussi un rôle important. Il y a donc dans la solution, après disparition du dioxygène, le BM oxydé, l'ion gluconate et du glucose qui n'a pas réagi.

3) Il n'y a plus de O_2 dans la solution, la réaction principale devient donc celle entre le BM oxydé (oxydant le plus fort) et le glucose (réducteur le plus fort). Il y a dans la solution du BM réduit et l'ion gluconate.

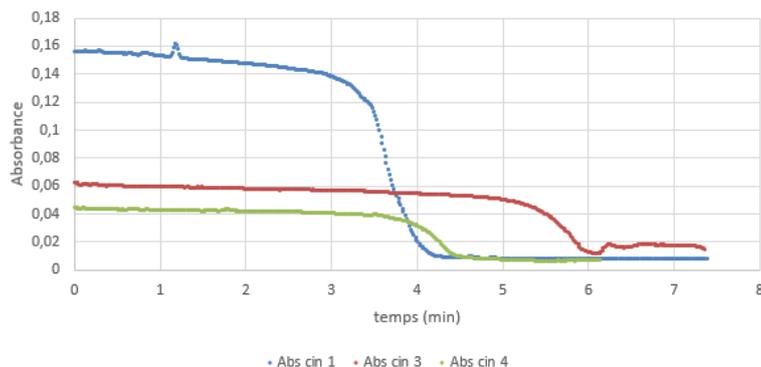
D'après les résultats (cf Annexe 1), on en conclue que le dioxygène est le réactif limitant. En effet, une mole de dioxygène réagit avec une mole de glucose et la quantité de matière initiale du dioxygène est inférieure à celle du glucose.

Lorsque nous avons réalisé l'expérience, nous avons bien observé le changement de couleur. Lorsque la solution redevient incolore, on observe tout de même à la surface de la solution une couche bleue sur quelques millimètres. En effet, il s'agit d'une zone où le dioxygène est en contact avec la solution donc le bleu de méthylène est oxydé. A l'intérieur de la solution, le dioxygène a été consommé, l'indicateur est incolore.

Nous avons par la suite étudié la cinétique de la réaction de réduction du bleu de méthylène par le glucose, c'est-à-dire la décoloration de la solution. Pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV-visible Cary 50 Scan ainsi que le logiciel Kinetics. En effet, cet appareil permet de suivre la cinétique car à l'aide de la loi de Beer-Lambert ($A=k \cdot c$), on suit l'évolution de l'absorbance qui varie au cours de la décoloration de la solution. On peut alors directement et précisément suivre la vitesse de décoloration de notre échantillon et en déduire l'ordre de la réaction.



Graphique des résultats expérimentaux de l'étude cinétique



Voici le graphique de l'absorbance en fonction du temps pour quatre décolorations successives sur le même système initial.

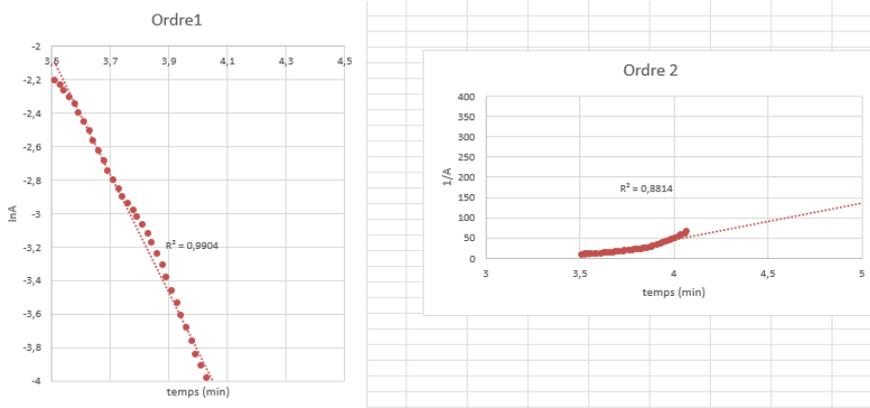
Nous pouvons constater que la première fois que l'on secoue la décoloration survient au bout d'environ 3 minutes contre environ 5 minutes lors du 3ème essai. De plus, il est frappant que lors du 1er essai l'absorbance initiale du liquide est d'environ 0,15 tandis que lors du 3ème l'absorbance commence à 0,06.

Ainsi, pour résumer cette étude nous constatons des modifications de la cinétique à chaque nouvelle réaction : d'une part au niveau de la décoloration (En effet, plus on secoue à nouveau, plus la décoloration démarre tardivement) et d'autre part l'absorbance initiale diminue elle aussi à chaque nouvelle réaction.

Remarques :

- L'essai n°2 n'a pas pu être enregistré à cause d'un problème avec le logiciel.
- Des augmentations anormales de l'absorbance peuvent être observées sur le graphique (minute 1 pour l'essai 1 et minute 6 pour l'essai 3). Cela peut être dû à des vibrations de l'appareil de mesure qui auraient légèrement remélangé la cuve contenant le liquide, une erreur de mesure de l'appareil lui-même ou encore une inhomogénéité de composition locale dans la cuve.
- La solution voit sa teinte évoluer au fil des cycles agitation/repos (de bleu à violet). Cela est probablement lié à la réaction principale de consommation du glucose, ou à la dégradation du bleu de méthylène.

Nous avons étudié la cinétique des réactions au semestre 3. Nous avons ici appliqué nos connaissances pour déterminer l'ordre de la réaction de réduction du bleu de méthylène par le glucose. On peut trouver l'ordre uniquement par rapport à l'indicateur (BM^+) car les autres réactifs sont en grand excès (cf équation bilan entre le glucose et le bleu de méthylène). Pour cela, nous avons utilisé la courbe 1 (bleue) et calculé $\ln A=f(t)$ et $1/A=f(t)$ entre 3min30 et 4 min (la pente). (Cf Annexe 3 pour les calculs)



Pour l'ordre 1, le coefficient de corrélation vaut $R^2=0.99$. En revanche, l'ordre 2 n'est pas envisageable au vu du coefficient et de l'allure de la courbe. Il s'agit donc d'un ordre 1. La relation est donc $\ln A= -3.5t + 10.27$

Ainsi, une expérience assez simple comme celle-ci peut nous aider à étudier la cinétique d'une réaction.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

5.1. Conclusions sur le travail réalisé

Lors de ce projet nous avons fait de nombreuses recherches sur les indicateurs colorés et leurs applications. Nous avons pu illustrer cette étude bibliographique avec trois manipulations : l'expérience de la Bouteille Bleue, la détermination du pKa du BBT par spectrométrie et le dosage des ions durs de l'eau par l'EDTA à l'aide du NET. Pour ce dernier, nous devons analyser les problèmes rencontrés et essayer d'apporter une correction au protocole. Il était fascinant de voir que nos recherches se vérifiaient expérimentalement et qu'il y avait des applications concrètes. De plus, nous avons réussi à comprendre pourquoi le protocole pour le dosage ne fonctionnait pas. C'était très intéressant de réaliser quelle était l'origine des erreurs lors des manipulations et de réfléchir à des manières d'y remédier.

5.2. Conclusions sur l'apport personnel de cet E.C. projet

Au cours de ce projet, nous avons pu développer de nombreuses connaissances et compétences dans le domaine de la chimie, notamment sur l'aspect manipulation. Cela nous sera utile à l'avenir. En effet, nous sommes deux dans le groupe à vouloir continuer nos études dans le département CFI, et ce projet est assurément un avantage pour la suite. Nous avons aussi découvert de nouvelles machines que nous n'utilisons pas au cours du cycle STPI. Mais même sans envisager une future carrière dans ce domaine, c'était une expérience très intéressante puisqu'elle nous a permis de mettre en application toutes les recherches que nous avons faites et de donner une dimension concrète à la théorie. Nous avons appris à penser autrement, comme lorsque nous devons élaborer un protocole nous-même, ce qui est très différent de suivre celui que l'on nous donne en TP habituellement. Nous avons apprécié de réaliser l'entièreté du processus par nous-même, du protocole à l'analyse des résultats, en passant par la recherche des risques, la préparation de toutes nos solutions et la manipulation. En dehors de l'aspect scientifique, c'est aussi une expérience humaine. Nous avons appris à travailler en groupe, à répartir le travail entre nous. Notre étions seulement quatre dans le groupe, cela a donc été facile de s'adapter au travail en équipe, de s'exprimer et de s'écouter.

5.3. Perspectives pour la poursuite de ce projet

Le thème des indicateurs colorés est un sujet très vaste dans le domaine de la chimie, et les applications sont très diverses. En ces quelques mois, nous n'avons donc pas eu assez de temps pour explorer toutes les pistes qui s'offraient à nous.

Pour continuer ce projet, il serait intéressant de faire d'autres expériences afin de valider nos observations. Une manipulation que l'on pourrait réaliser est celle du chou rouge, en utilisant des méthodes d'analyse pour aller plus loin qu'une simple expérience qualitative. La couleur du jus de chou rouge varie selon le pH, et on observe de nombreuses teintes.

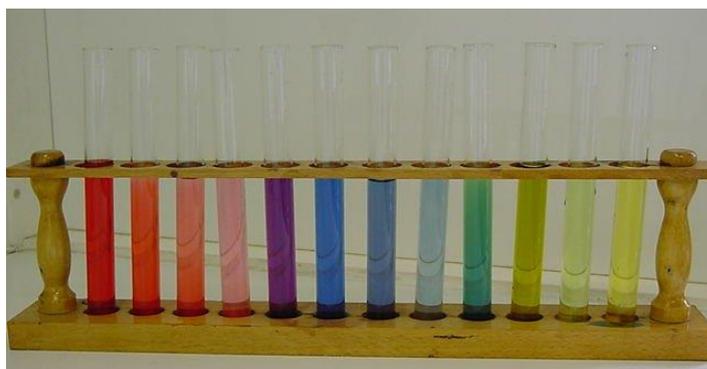


Figure 22 : Expérience du chou rouge

6. BIBLIOGRAPHIE

Définition des indicateurs :

[Indicateur coloré — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

IC acido-basique :

[Les indicateurs colorés - Maxicours](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Indicateur de pH — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Les indicateurs colorés | Définition - cours de chimie \(webphysique.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Phénolphtaléine — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

IC de complexométrie:

[Dosage par complexation](#)(valide à la date du 10/06/2022)

[Indicateur de complexométrie — Wikipédia.](#) (valide à la date du 10/06/2022)

<https://fr.m.wikipedia.org/wiki/EDTA>(valide à la date du 10/06/2022)

https://uel.unisciel.fr/chimie/solutaque/solutaque_ch08/co/apprendre_ch8_19.html(valide à la date du 10/06/2022)

https://fr.wikipedia.org/wiki/Titrage_complexom%C3%A9trique(valide à la date du 10/06/2022)

https://fr.wikipedia.org/wiki/Noir_%C3%89riochrome_T(valide à la date du 10/06/2022)

https://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_de_l%27eau(valide à la date du 10/06/2022)

<http://www.chimix.com/an13/cap13/caplp3.html>(valide à la date du 10/06/2022)

[\(Microsoft Word - Indicateurs color\351s.doc\) \(free.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Un point sur les indicateurs colorés \(AB, rédox, autres\) \(futura-sciences.com\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

IC redox :

[Indicateur rédox — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Microsoft Word - redox.doc \(univ-lemans.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Les dosages rédox](#)(valide à la date du 10/06/2022)

[11.les-dosages-redox-1.pdf](#)(valide à la date du 10/06/2022)

IC de précipitation :

[Précipité — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[\(Microsoft Word - Indicateurs color\351s.doc\) \(free.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Argentimétrie — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Séquence n°23 Dosage par titrage avec indicateurs colorés](#) (valide à la date du 10/06/2022)

Bouteille bleue :

[La bouteille bleue | CultureSciences-Chimie \(ens.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[La bouteille bleue - Expérience \(science-questions.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

Relation structure-proprietés:

Cours de CFI3 'Spectroscopie UV-Visible'

[Couleur des espèces chimiques — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Microsoft Word - Ch-4-Chimie-des-couleurs2016.docx \(physique-chimie-a-la-casa.fr\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Molécules organiques colorées - Maxicours](#) (valide à la date du 10/06/2022)

https://fr.wikipedia.org/wiki/Complexe_de_transfert_de_charge(valide à la date du 10/06/2022)

[Auxochrome — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Chromophore — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[Théorie de Witt — Wikipédia \(wikipedia.org\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

[cours_thcouleur_pigment_colorants.pdf \(wordpress.com\)](#) (valide à la date du 10/06/2022)

Autres facteurs :

[Couleurs chaudes et froides](#)(valide à la date du 10/06/2022)

[La genèse des couleurs, un dialogue entre lumière et matière](#)(valide à la date du 10/06/2022)

[Les Molécules Organiques et leur Couleur | Superprof](#)(valide à la date du 10/06/2022)

[Paramètres influençant la couleur d'une substance - Maxicours](#)(valide à la date du 10/06/2022)

7. ANNEXES

7.1. Annexe 1 : Détermination du pKa du BBT par spectrométrie

7.1.1. Fiche de données de Sécurité :

Nom	Formule	Pictogramme	Dangers	EPI
Acide phosphorique	H_3PO_4		Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané
Acide acétique (éthanoïque)	CH_3COOH		Liquide et vapeurs inflammables Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané
Acide borique	H_3BO_3		Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au développement.	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané
Bleu de Bromothymol	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$		Liquide et vapeurs très inflammables.	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané

7.1.2. Protocole

Nous allons créer une solution tampon maison, dont on fera varier lentement le pH.

Préparation des solutions nécessaires pour le tampon :

- Il faut tout d'abord préparer 500 mL d'acide phosphorique à 1 mol/L.

La solution mère a une teneur de 85% en acide phosphorique et une densité de 1,685 kg/L (ou 1 685 g/L). On a également la masse molaire de l'acide phosphorique, qui vaut : $M = 97,994 \text{ g/mol}$.

Comme on veut une solution fille de 500 mL d'une concentration de 1 mol/L, on aura 0.5 mol d'acide phosphorique dans la solution fille.

Ce qui représente une masse : $m_{ap} = M \cdot n = 97.994 \cdot 0.5 = 48.997 \text{ g}$.

On aura donc une masse de 48.997g d'acide phosphorique dans la solution fille, ce qui représente 85% de la solution mère.

En utilisant un produit en croix, on trouve que la masse à peser est de : $m = m_{ap} \cdot 100/85 = 57,64 \text{ g}$

Pour ensuite trouver le volume final, on a : $V = m/d = 57,64 / 1,685 = 34,2 \text{ cm}^3$

Il faut donc que l'on verse environ 34 mL de solution mère, puis on complète les 500 mL avec de l'eau distillée afin d'obtenir la solution fille, d'une concentration de 1 mol/L.

- Nous allons ensuite préparer 500 mL d'acide éthanoïque à 1 mol/L.

La solution mère a une teneur de presque 100% en acide éthanoïque et une densité de 1,05 kg/L (ou 1 050 g/L). On a également la masse molaire de l'acide éthanoïque, qui vaut : $M = 60,052 \text{ g/mol}$.

Comme on veut une solution fille de 500 mL d'une concentration de 1 mol/L, on aura 0.5 mol d'acide phosphorique dans la solution fille.

Ce qui représente une masse : $m_{ae} = M \cdot n = 60,052 \cdot 0.5 = 30,026 \text{ g}$.

On aura donc une masse de 30,026g d'acide éthanoïque dans la solution fille, et comme la solution mère est composée à presque 100% d'acide éthanoïque, on considère que la masse d'acide éthanoïque dans la solution mère est également de 30,026g.

Pour ensuite trouver le volume final, on a : $V = m/d = 30,026 / 1,05 = 28,60 \text{ cm}^3$

Il faut donc que l'on verse environ 29 mL de solution mère, puis l'on complète les 500 mL avec de l'eau distillée afin d'obtenir la solution fille, d'une concentration de 1 mol/L.

- Enfin, nous préparons 200 mL d'acide borique à 0,1 mol/L.

On part d'acide borique en poudre, de masse molaire $M = 61,83 \text{ g/mol}$.

On veut une solution fille de 200mL d'une concentration (c) de 0,1 mol/L, on fera donc :

$$m_{ab} = M \cdot c \cdot V_f = 61,83 \cdot 0,1 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 1,24 \text{ g.}$$

Il faut donc que l'on verse environ 1,24 g d'acide borique en poudre, puis l'on complète les 200 mL avec de l'eau distillée afin d'obtenir la solution fille, d'une concentration de 0,1 mol/L.

Nous allons ensuite mettre dans un bécher 200 mL de solution contenant $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide phosphorique, la même quantité d'acide acétique et $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol d'acide borique, ce qui correspond au tampon appelé "britton Robinson".

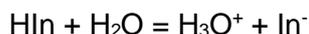
La solution d'acide phosphorique a une concentration à 1 mol/L, on introduira donc 2,5mL de solution d'acide phosphorique, et la même quantité d'acide éthanóique dans le bécher. La solution d'acide borique a une concentration de 0,1mol/L, donc on va introduire 2,5mL de solution d'acide borique. ($2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 0,1 \text{ mol/L} = 2,5 \text{ mL}$)

Plonger une électrode de pH et ajouter une quantité suffisante de BBT pour avoir une absorbance correcte (environ 0,8). Afin de respecter la même concentration en BBT que pour les 3 autres solutions, il nous faudrait environ 1/10^{ème} de BBT. Prendre l'absorbance et ajouter de la soude 1 mol/L progressivement pour fixer les pH successivement à plusieurs valeurs entre pKa-1 et pKa+1. Pour chaque pH fixé, prélever de quoi mettre en milieu et remplir la cuve puis remettre dans le bécher après mesure, afin de conserver le même volume (et donc la même concentration).

7.1.3. Exploitation des résultats

Le bleu de bromothymol est un composé organique qui existe sous deux formes :

- sa forme acide HIn est jaune en milieu aqueux
- sa base conjuguée In⁻ est bleue en milieu aqueux



Le couple HIn / In⁻ est caractérisé par sa constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$

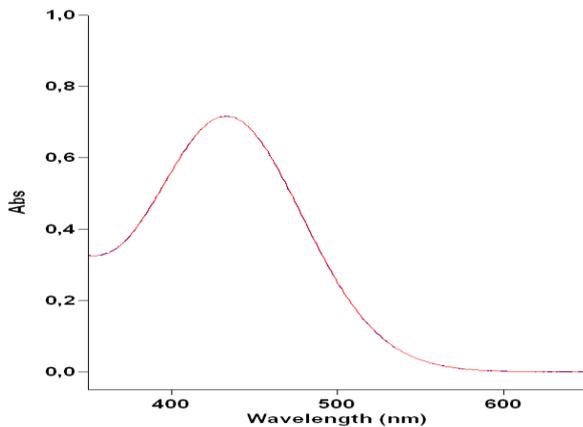
On déterminera dans des solutions aqueuses de pH connu, avec une concentration de BBT constante tout au long de l'expérience, la valeur du rapport $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$; ce rapport sera mesuré par spectrophotométrie d'absorption, on en déduira le pKa.

1. Relation entre les concentrations des espèces prédominantes et la concentration du BBT

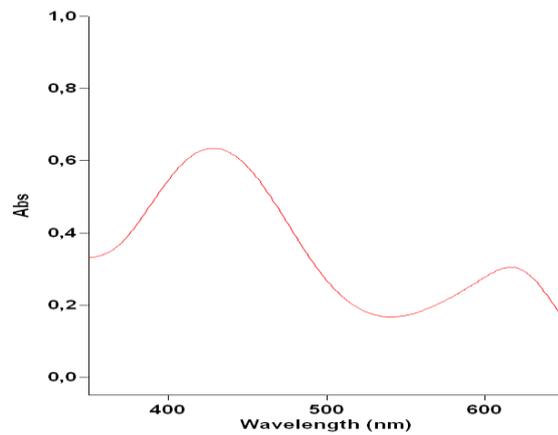
A partir des couleurs des solutions, on a pu identifier la forme prédominante du BBT présente dans les solutions à pH donné entre 4 et 10

Solution jaune orangé (pH << pKa) : acide	Solution verte (pH ≈ pKa) : neutre	Solution bleue (pH > pKa) : basique
$[\text{In}^-] \ll [\text{HIn}]$ Forme majoritaire : HIn $[\text{HIn}]_1 \approx C$ On notera l'absorbance A ₁	Les deux formes colorées présentes le sont à des concentrations molaires du même ordre de grandeur. $[\text{HIn}]_2 + [\text{In}^-]_2 = C$ On notera l'absorbance A ₂	$[\text{HIn}] \ll [\text{In}^-]$ Forme majoritaire In ⁻ $[\text{In}^-]_3 \approx C$ On notera l'absorbance A ₃

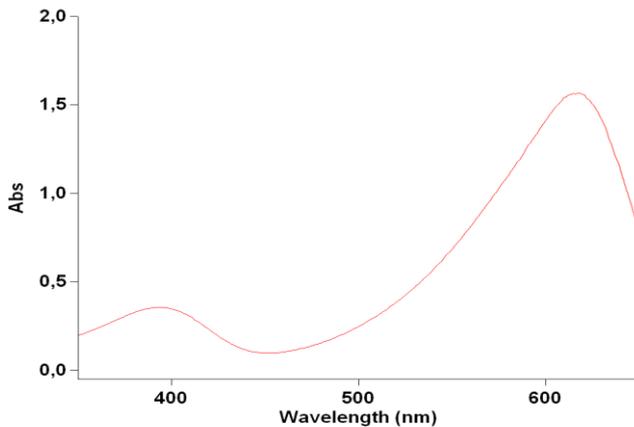
2. Spectre d'absorption à différents pH



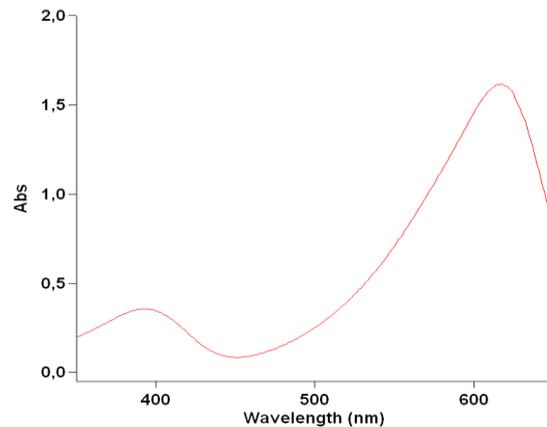
pH=2.06 (forme acide prédominante)



pH= 6.42 (premier changement de couleur)



pH = 8.58 (deuxième changement de couleur)



pH = 11.83 (forme basique prédominante)

3. Application de la loi de Lambert-Beer avec c la concentration de BBT, l la longueur de la cuve et ϵ l'absorptivité molaire du BBT

A partir des absorbances mesurées à 430 nm et à 560 nm et en faisant une régression linéaire de pH en fonction de $\log ([In^-]/[HIn])$ on peut ainsi obtenir la valeur du pKa du BBT en prenant l'ordonnée à l'origine de la courbe.

a. 1ere méthode : avec une seule longueur d'onde

- pH faible $A_1 = \epsilon_{HIn} l [HIn]$ donc $[HIn]=c$ ainsi $\epsilon_{HIn} = \frac{A_1}{lc}$
- pH autour de 7: $A_2 = \epsilon_{HIn} l [HIn] + \epsilon_{In^-} l [In^-]$
- pH fort: $A_3 = \epsilon_{[In^-]} l [[In^-]]$ donc $[In^-]=c$ ainsi $\epsilon_{[In^-]} = \frac{A_3}{lc}$

En remplaçant ϵ_{HIn} et ϵ_{In^-} dans l'équation 2 on a

$$A_2 = \frac{A_1}{c} [HIn] + \frac{A_3}{c} [In^-]$$

or

- $[In^-] = C - [HIn]$ donc $A_2 = \frac{A_1}{c} [HIn] + \frac{A_3}{c} (C - [HIn])$ et ainsi $\frac{[HIn]}{c} = \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3}$
- $[HIn] = C - [In^-]$ donc $A_2 = \frac{A_1}{c} (C - [In^-]) + \frac{A_3}{c} [In^-]$ et ainsi $\frac{[In^-]}{c} = \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_1}$

Alors

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A_1 - A_2}{A_2 - A_3}$$

Or $pH = pka + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$ et ainsi

$$pH = pKa + \log \left(\frac{A_1 - A_2}{A_2 - A_3} \right)$$

b. 2eme méthode : avec deux longueurs d'onde

❖ Pour la première longueur d'onde

- pH faible $A_1 = \epsilon_{HIn} l [HIn]$ donc $[HIn]=c$ ainsi $\epsilon_{HIn} = \frac{A_1}{lc}$
- pH autour de 7: $A_2 = \epsilon_{HIn} l [HIn] + \epsilon_{In^-} l [In^-]$
- pH fort: $A_3 = \epsilon_{[In^-]} l [[In^-]]$ donc $[In^-]=c$ ainsi $\epsilon_{[In^-]} = \frac{A_3}{lc}$

En remplaçant ϵ_{HIn} et ϵ_{In^-} dans l'équation 2 on a

$$A_2 = \frac{A_1}{c} [HIn] + \frac{A_3}{c} [In^-] \text{ or } [In^-] = C - [HIn]$$

Donc

$$A_2 = \frac{A_1}{c} [HIn] + \frac{A_3}{c} (C - [HIn])$$

Donc

$$\frac{[HIn]}{c} = \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3}$$

❖ Pour la deuxième longueur d'onde

- Couleur jaune : $A_1' = \epsilon_{HIn} l [HIn]$ donc $\epsilon_{HIn} = \frac{A_1'}{lc}$
- Couleur verte: $A_2' = \epsilon_{HIn} l [HIn] + \epsilon_{In^-} l [In^-]$
- Couleur bleu: $A_3' = \epsilon_{[In^-]} l [[In^-]]$ donc $\epsilon_{[In^-]} = \frac{A_3'}{lc}$

En remplaçant ϵ_{HIn} et ϵ_{In^-} dans l'équation 2 on a

$$A_2' = \frac{A_1'}{c} [HIn] + \frac{A_3'}{c} [In^-] \text{ or } [HIn] = C - [In^-]$$

Donc

$$A_2' = \frac{A_1'}{c} (C - [In^-]) + \frac{A_3'}{c} [In^-]$$

Donc

$$\frac{[In-]}{C} = \frac{A2' - A1'}{A3' - A1'}$$

A la fin on a

$$\frac{[In-]}{[HIn]} = \frac{A2' - A1'}{A3' - A1'} * \frac{A1 - A3}{A2 - A3}$$

Or $pH = pka + \log \frac{[In-]}{[HIn]}$ et ainsi

$$pH = pKa + \log \left(\frac{A2' - A1'}{A3' - A1'} * \frac{A1 - A3}{A2 - A3} \right)$$

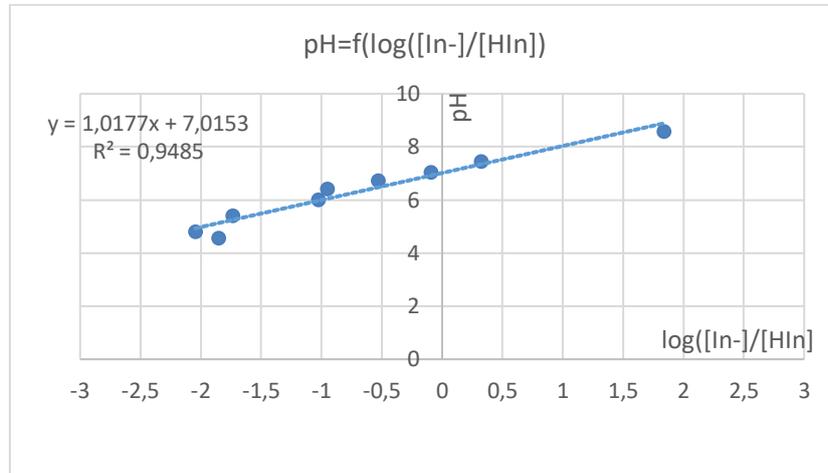
4. Exploitation des résultats

Nous avons réalisé le dosage d'une solution tampon, à laquelle on a ajouté du BBT en très petite quantité, par une solution de soude, tout en relevant à chaque volume de soude ajouté le pH de la solution, les absorbances à deux longueurs d'onde données et les zones de changement de couleur

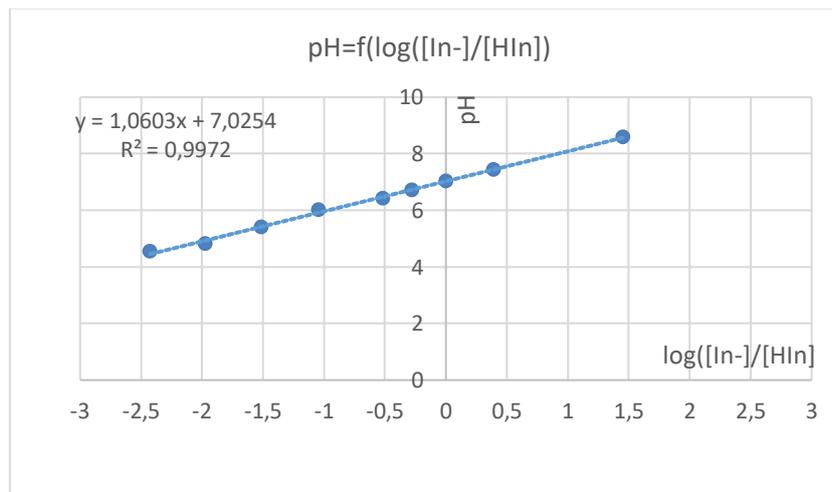
pH	Absorbance à 430nm	Absorbance à 560nm	Volume de soude ajouté
2.06	0.773	0.761	0
4.55	0.7654	0.0393	2
4.81	0.7681	0.0451	2.2
5.4	0.763	0.0615	2.5
6.01	0.7258	0.1071	2.8
6.43	0.7176	0.2358	3
6.72	0.648	0.3308	3.2
7.04	0.5272	0.4644	3.5
7.44	0.4001	0.6443	3.7
8.58	0.2318	0.8618	4
10.19	0.2108	0.8876	4.2
11.16	0.2116	0.8849	4.5
11.82	0.224	0.8909	6

Régression linéaire

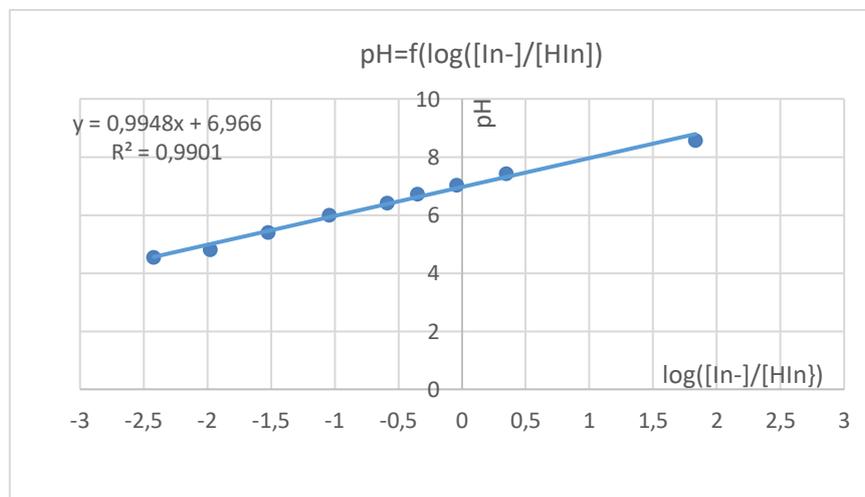
- Avec la première méthode à 430nm



- Avec la première méthode à 560nm



- Avec la deuxième méthode



Mise à part quelques points au niveau du premier graphique, on constate que sur chacun des graphiques les points sont très proches de la courbe. De plus dans chacun des cas R^2 est très proche de 1. Il en est de même pour la pente de la courbe. Tout cela confirme bien la relation affine entre le pH et $\log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$. De plus en prenant l'ordonnée à l'origine, on obtient expérimentalement trois valeurs pour le pKa et en utilisant la table de student, on peut calculer l'intervalle de confiance pour chacune de ces trois valeurs avec la formule :

$$x_{\text{calculé}} \pm \frac{t\left(1-\frac{\alpha}{2}, n-2\right) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

On a obtenu (feuille de calcul en annexe) :

Courbe	Ordonnée à l'origine	Intervalle de confiance	pKa
1	7,0153	2,8578E-01	7,0 +/- 0,3
2	7,0254	6,5876E-02	7,0 +/- 0,1
3	6,966	1,2236E-01	7,0 +/- 0,2

On obtient donc finalement $pK_a = 7,0 \pm 0,2$

5. Comparaison à la valeur théorique

Ecart relatif = $\frac{|valeur\ théorique - valeur\ expérimentale|}{valeur\ théorique} = \frac{7,1 - 7,0}{7,1} = 1,4\%$ assez faible donc valeur cohérente

6. Explication potentielle du faible écart

- Le K_a , par conséquent le pKa, dépend de la température
- On a minimisé la variation du volume de solution pour laquelle la quantité totale de BBT était fixée. Mais en réalité il y a eu des variations très minimes de la concentration de BBT au fur et à mesure de l'ajout de la solution basique dans le bécher. Ci-dessous la variation de la concentration du BBT entre le début et la fin de l'expérience :

$$variation = \frac{\Delta V}{V} = \frac{6-0}{200} = 0,03 = 3\%$$

7.2. Annexe 2 : Dosage des ions durs de l'eau (Ca²⁺ et Mg²⁺) à l'aide du NET

7.2.1. Fiche de données de Sécurité :

Nom	Formule	Pictogrammes	Dangers	EPI
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₆		Nocif par inhalation Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée par inhalation	Porter gants, blouse, lunettes Eviter de respirer les poussières/ fumées/ gaz, etc
NET (noir ériochrome T)	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa		Provoque une sévère irritation des yeux	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané
Soude (Hydroxyde de sodium)	NaOH		Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.	Porter des gants de protection, des lunettes et une blouse.
Borax	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ·8H ₂ O		Provoque une sévère irritation des yeux Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus	Porter gants, blouse, lunettes Rincer immédiatement à l'eau en cas de contact oculaire et cutané

7.2.2. Protocole fourni

Protocole :

- Introduire dans un bécher de 150 mL, à l'aide d'une pipette jaugée 50 mL, de l'eau en bouteille Contrex. Ajouter de l'eau distillée pour arriver à un volume total proche de 75 mL puis 10 mL de solution tampon à pH 10 et 10 à 15 gouttes de N.E.T. (indicateur coloré). La solution prend une couleur violette
- Introduire dans la burette la solution titrante d'EDTA.
- Réaliser le dosage. L'équivalence est repérée par le début d'apparition d'une couleur bleu e persistante (au moins 30 s). [Calcul de V_{eq} prévisionnel en Partie III]

Calculs :

Les solutions d'EDTA et tampon sont habituellement préparée par les techniciens. Or dans notre cas, nous avons réalisé nos solutions nous-même.

- Solution d'EDTA: On cherche à réaliser une solution de concentration $c_{EDTA} = 0.0500$ mol/L et on utilise une fiole de 100mL.

$$m_{EDTA} = c_{EDTA} * V * M_{EDTA} = 0.0500 * 0.1 * 372.24 = 1.86 \text{ g}$$

On dissout cette masse dans de la solution tampon.

- Solution tampon :

On dissout 2 g de borax dans 200mL d'eau déionisée. Ensuite on ajoute de la soude en contrôlant grâce une sonde de pH pour atteindre un pH de 10.

7.2.3. Calcul de V_{eq}

- V_{eq} prévisionnel :

$$c(\text{Ca}^{2+}) = 468 \text{ mg/L} \text{ et } c(\text{Mg}^{2+}) = 74.5 \text{ mg/L} ; M(\text{Ca}^{2+}) = 40.1 \text{ g/mol} \text{ et } M(\text{Mg}^{2+}) = 24.3 \text{ g/mol}$$

$$c_{\text{eau}} = c(\text{Ca}^{2+})/M(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})/M(\text{Mg}^{2+}) = 14.74 * 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{A l'équivalence, } c_{EDTA} * V_{eq} = c_{\text{eau}} * V_{\text{eau}}$$

$$\text{d'où } V_{eq} = (14.74 * 10^{-3} * 50 * 10^{-3}) / 0.0500 = 14.74 \text{ mL}$$

7.2.4. Manipulations :

Nous avons réalisé deux séries d'expériences.

Dans un premier temps, nous avons dissous l'EDTA dans de l'eau distillée. Après un suivi pHmétrique, nous nous sommes rendu compte que le pH variait beaucoup, malgré la solution tampon présente dans le bécher. De plus, la valeur du volume équivalent est incohérente avec les calculs. Nous avons résolu ce problème en remplaçant l'eau déionisée par la solution tampon. Par la suite, nous n'avons plus eu de soucis à cause du pH et la valeur du volume équivalent semble plus cohérente.

Lors du premier dosage, on passe d'un $\text{pH}_1=9.2$ à un $\text{pH}_2=4.9$. D'après le diagramme de prédominance, on remarque que l'EDTA se trouve sous deux formes différentes au cours du dosage : HY^{3-} entre pH_1 et $\text{pH}_3=6.2 \pm 1$ puis H_2Y^{2-} . En revanche, lors du second dosage, l'EDTA reste sous la forme HY^{3-} seulement, puisque le pH varie entre 9.2 et 8.5.

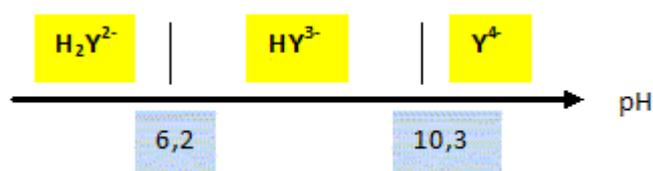
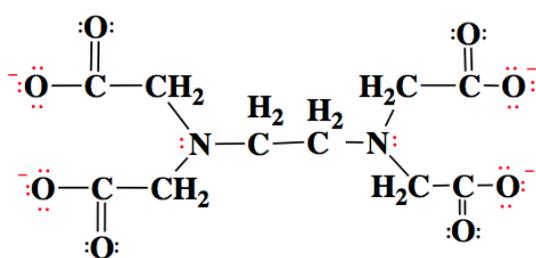


Figure 24 : Diagramme de prédominance de l'EDTA



Ethylènediaminetétraacétate ion (EDTA^{4-})

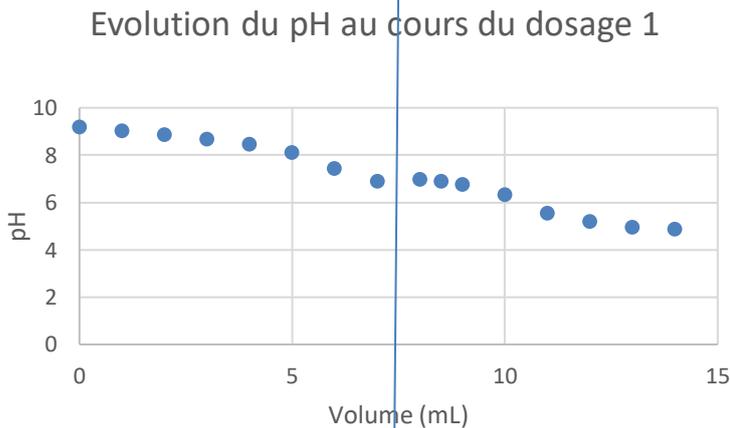
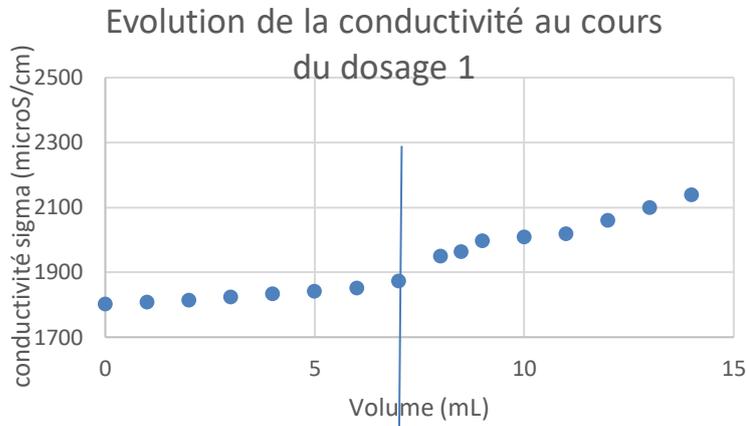
$\text{pK}_{a1} = 0.00$	$\text{pK}_{a4} = 2.69$
$\text{pK}_{a2} = 1.50$	$\text{pK}_{a5} = 6.13$
$\text{pK}_{a3} = 2.00$	$\text{pK}_{a6} = 10.37$

Figure 23 : Les pK_a de l'EDTA

Cela est cohérent avec les courbes de conductimétrie. En effet, on observe une discontinuité pour le premier dosage, aux alentours de $V=7\text{mL}$ soit $\text{pH}=6,5$, qui correspond au passage de la forme HY^{3-} à H_2Y^{2-} . La conductivité varie en fonction de la charge. Lors du second dosage, il n'y a pas de changement de forme car la conductivité varie progressivement, ce qui est conforme aux pK_a .

L'EDTA se trouve sous la forme HY^{3-} dans les solutions, or la réaction avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} est réalisée avec la forme Y^{4-} . Ce n'est pas un problème car, en observant la molécule d'EDTA (figure 23), on remarque que ce sont les atomes d'azote N qui se lient avec H^+ et non ceux d'oxygène. Les ions peuvent alors se lier à l'EDTA, donc la formule de la réaction est toujours valable.

Dosage 1

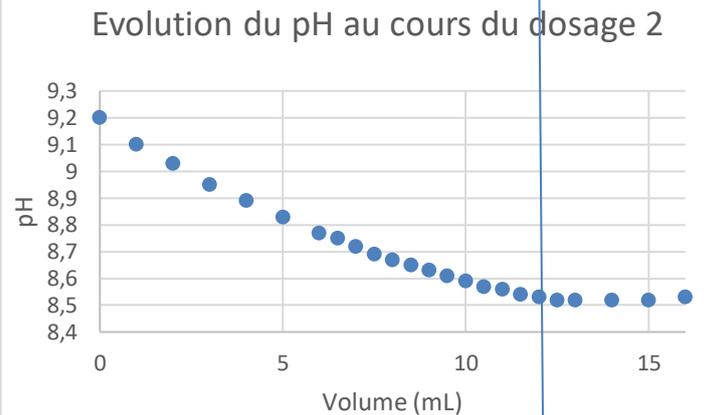
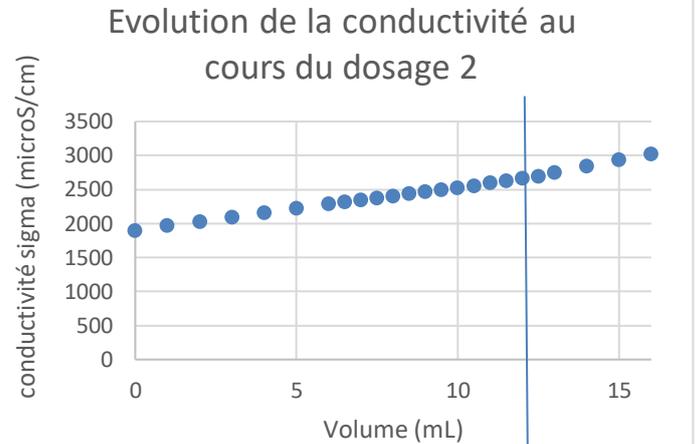


$V_{eq} = 7 \text{ mL}$

$pH_{EDTA} = 4.48$ (dans l'eau déionisée)

Dans ce premier dosage, le pH de la solution d'EDTA est très faible, on observe donc une forte diminution de pH dans le bécher (de 9.2 à 4.9).

Dosage 2



$V_{eq} = 12 \text{ mL}$

$pH_{EDTA} = 8.60$ (EDTA préparé dans la solution tampon $pH = 10$)

Lors du second dosage, on remarque que le pH diminue puis se stabilise aux alentours de 8.6, correspondant à la valeur du pH de la solution d'EDTA titrante. La variation de pH est assez faible, on est plus stable dans ce second cas.

Lors de la deuxième série d'expériences, nous avons seulement observé le changement de couleur. Cette fois-ci, le pH de la solution d'EDTA valait environ 10. Nous avons réalisé la manipulation quatre fois et nous avons trouvé quatre volumes équivalents différents.

Expérience	Volume équivalent en mL
1	14.80
2	16.5
3	16.2
4	17

Les quatre manipulations ont été réalisées dans les mêmes conditions (mêmes quantités, même agitation), à quelques gouttes de NET près. Nous ne savons pas pourquoi les volumes sont aussi différents. Le premier semble plus cohérent avec la valeur prévisionnelle, mais les trois suivants sont plus proches les uns des autres. Dans le protocole du TP, on nous préconise de travailler à pH=10, or nous étions plutôt aux alentours de 9. On peut donc se demander si cela n'aurait pas un lien avec les différentes valeurs de volumes équivalents.

Des investigations supplémentaires seraient nécessaires afin de déterminer quel est le bon volume équivalent et d'où vient le problème, mais nous n'avons pas pu les faire par manque de temps en fin de projet.

7.3. Annexe 3 : La Bouteille Bleue

7.3.1. Fiche de données de Sécurité :

Nom	Formule	Pictogramme	Dangers	EPI
Soude (Hydroxyde de sodium)	NaOH		Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.	Porter des gants de protection, des lunettes et une blouse.
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S		Nocif en cas d'ingestion	Porter des gants de protection, des lunettes et une blouse.
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	Pas de pictogramme	Pas de dangers	Pas d'EPI

7.3.2. Protocole

- **Matériel**

- Glucose
- Soude
- Bleu de méthylène
- 2 Erlenmeyers
- Une bouteille

- **Protocole**

Etape 1 : préparation de la solution de glucose

- Peser 10g de glucose
- Dissoudre le glucose dans 50cL d'eau
- Homogénéiser

Etape 2 : préparation de la solution de soude

- Peser 10g de soude
- Dissoudre la soude dans 50cL d'eau
- Homogénéiser

Etape 3 : préparation de la bouteille bleue

- Verser 15cL de solution de glucose dans une petite bouteille puis 15cL de solution de soude
- Ajouter quelques gouttes de bleu de méthylène et mélanger
- Attendre quelques minutes pour que la solution devienne incolore
- Mélanger la solution pour qu'elle devienne bleue

7.3.3. Résultats de l'expérience :

Solution de glucose : $m= 10.35\text{g}$ $V=0.5\text{L}$ $c= 0.11\text{mol/L}$

$M= 180.156\text{ g/mol}$ **$n=0.057\text{mol}$**

Solution de soude : $m= 9.91\text{g}$ $V=0.5\text{L}$ $c= 0.50\text{mol/L}$

$M= 40.00\text{ g/mol}$ $n=0.25\text{mol}$

Dioxygène :

Volume de la bouteille $V_{\text{bouteille}}=500\text{mL}$ dont $V_{\text{air}}= 200\text{mL}$

Dans les conditions NTP (Normal Temperature and Pressure), le volume molaire est $V_m=22.4\text{ L/mol}$

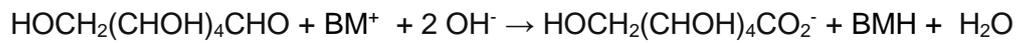
De plus, il y a 20% de dioxygène.

Ainsi, on obtient $n= (0.2*200*10^{-3})/22.4$

$n= 1.786*10^{-3}\text{ mol}$

7.3.4. Etude cinétique :

Réaction entre le glucose et le bleu de méthylène (sous forme BM^+ oxydée bleue)



On considère seulement la concentration de BM^+ car les autres réactifs sont en excès. Ainsi, la vitesse $v = k_{obs} [BM^+]^a$. On suppose l'ordre de réaction égal à 1.

De plus, d'après la définition de la vitesse $v = -d[BM^+]/dt$.

On obtient donc $k_{obs} [BM^+] = -d[BM^+]/dt$.

$$-k_{obs} dt = 1/[BM^+] d[BM^+] \rightarrow \text{On intègre.}$$

$$-k_{obs} * t = \ln[BM^+] - \ln[BM^+]_0$$

$$\ln[BM^+] = k_{obs} * t - \ln[BM^+]_0$$

En identifiant avec la courbe tracée, $k_{obs} = -a = 3,5 \text{ min}^{-1}$ avec a : le coefficient directeur.