

TS	Chimie	Les indicateurs colorés naturels : de la cuisine à la chimie	Exercice résolu
----	--------	---	-----------------

Enoncé

La première utilisation d'un indicateur coloré pour les titrages acido-basiques remonte à 1767 par W. Lewis. Il employait un extrait de tournesol (...).

On utilisait à l'époque des extraits de plantes qui changent de couleur avec l'acidité du milieu (...).

On peut en citer quelques-uns parmi les plus connus et les meilleurs : l'artichaut (...), la betterave rouge (...), le chou rouge. Ce dernier est de loin l'extrait le plus intéressant car sa couleur change nettement suivant la valeur du pH, comme l'indiquent les données ci-après :

pH	0 - 3	4 - 6	7 - 8	9 - 12	13 - 14
couleur	rouge	violet	bleu	vert	jaune

(d'après « Chimie des couleurs et des odeurs »)

A. Première partie : des indicateurs colorés en cuisine

Le chou rouge est un légume riche en fibres et en vitamines, qui se consomme aussi bien en salade que cuit. Mais la cuisson du chou rouge peut réserver des surprises : chou rouge et eau de cuisson deviennent rapidement bleus. Pour rendre au chou sa couleur violette, on peut ajouter un filet de citron ou du vinaigre. Après avoir égoutté le chou, une autre modification de couleur peut surprendre le cuisinier : versée dans un évier contenant un détergent, l'eau de cuisson devient verte.

En utilisant les textes ci-dessus :

1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido-basique.
2. Expliquer brièvement cette propriété.
3. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

B. Deuxième partie : des indicateurs colorés pour les titrages

De nos jours, les indicateurs colorés sont toujours largement utilisés pour les titrages. La pH-métrie est une autre technique de titrage acido-basique qui permet en outre de choisir convenablement un indicateur coloré acido-basique pour ces mêmes titrages. Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse au titrage de l'ammoniac ($\text{NH}_3(\text{aq})$) contenu dans un produit détergent.

Protocole :

Le détergent étant trop concentré pour être titré par la solution d'acide chlorhydrique disponible au laboratoire, on le dilue cent fois.

On titre un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution diluée de détergent par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté $c_a = 2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

On ajoute un volume $V_{\text{eau}} = 20$ mL afin d'immerger les électrodes du pH-mètre après agitation.

Le suivi pH-métrique de la transformation permet de construire la courbe fournie en annexe. Par ailleurs, un logiciel adapté a permis d'obtenir les courbes de distribution des espèces acide et basique du couple ion ammonium/ ammoniac au cours du dosage (ces courbes ont été représentées sur le même graphe que la courbe de suivi pH-métrique).

Données :

- Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- L'acide conjugué de l'ammoniac (NH_3) est l'ion ammonium (NH_4^+)
- Masses molaires atomiques (en g.mol⁻¹) : H = 1 ; N = 14

1. Dilution du détergent

On dispose de la verrerie suivante :

Eprouvettes graduées	5 mL	10 mL	25 mL	50 mL	100 mL
Pipettes jaugées	1,0 mL	5,0 mL	10,0 mL	20,0 mL	
Fioles jaugées	150,0 mL	200,0 mL	250,0 mL	500,0 mL	

Sans justifier, choisir dans ce tableau la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution.

2. Détermination par titrage de la concentration molaire en ammoniac apporté du détergent

- Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.
- Sans justifier, déterminer graphiquement, à l'aide de la courbe $\text{pH} = f(V_a)$, le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence. Donner le nom de la méthode utilisée.
- Après avoir énoncé la condition d'équivalence, déterminer la valeur de la concentration molaire c_b en ammoniac apporté dans le détergent dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire c_D en ammoniac apporté du détergent.

3. Distribution des espèces

- Légender, sur le graphe en annexe, les courbes de distribution des espèces acide et basique du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ au cours du dosage.
- On considère l'état du système avant le dosage ($V_a = 0$). Dans cet état, déterminer les pourcentages d'ammoniac et d'ion ammonium présents, et en déduire les concentrations de ces deux espèces. Calculer alors le pK_a du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$.
- Vérifier alors la valeur obtenue par une méthode graphique.

C. Troisième partie : dosage colorimétrique

On souhaite réaliser un titrage colorimétrique de l'ammoniac contenu dans le détergent dilué avec un des deux extraits naturels (artichaut, betterave rouge et chou rouge) utilisés au dix huitième siècle.

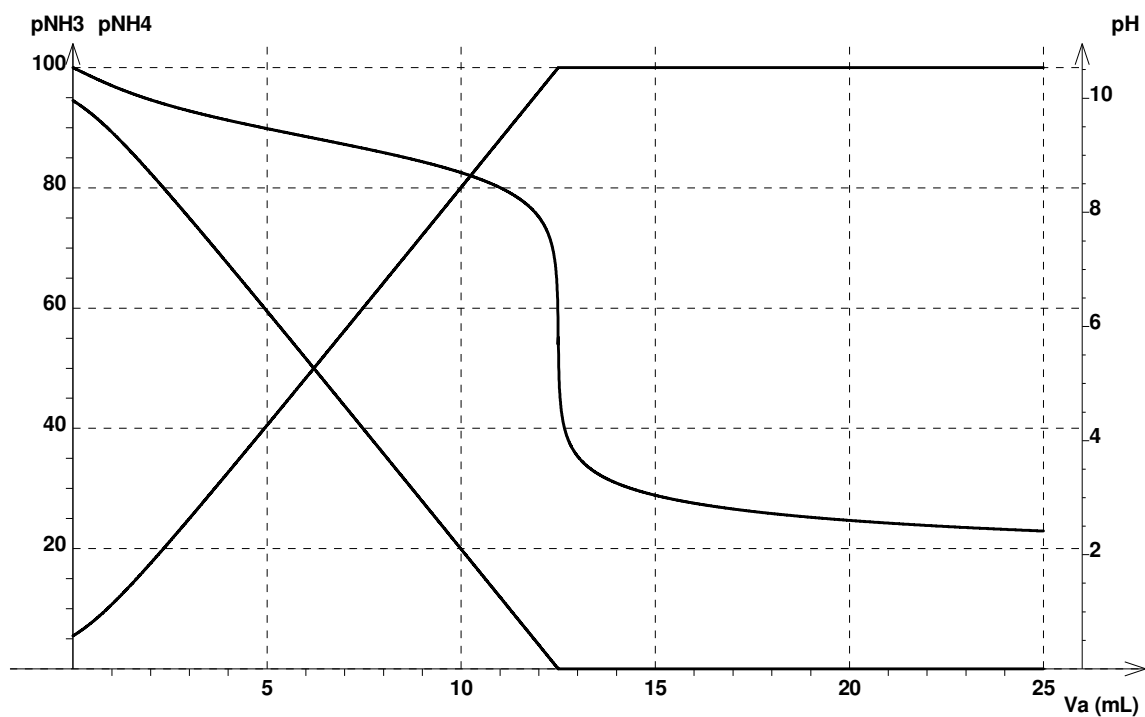
Pour les extraits d'artichaut et de betterave, on considère que les teintes sont dues à la prédominance d'une espèce chimique, notée HInd pour sa forme acide et Ind⁻ pour sa forme basique. Le pK_a des couples HInd/ Ind⁻ sera noté pK_i . La zone de virage d'un indicateur coloré s'étend sur un domaine de pH compris entre $\text{pK}_i - 1$ et $\text{pK}_i + 1$,

	Artichaut	Betterave
pK_i (à 25°C)	7,5	11,5
Teinte pour HInd dominant	incolore	rouge
Teinte pour Ind⁻ dominant	jaune pâle	jaune

La couleur du chou rouge est due à la présence d'anthocyane, espèce chimique existant sous trois formes différentes suivant le pH du milieu. Chaque forme a une couleur : rouge, bleu, jaune.

- Expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser l'extrait d'artichaut ou de betterave pour réaliser le dosage colorimétrique de la deuxième partie.
- Pourrait-on utiliser le chou rouge pour réaliser ce dosage colorimétrique ?

Annexe

Remarques :

- L'axe des abscisses est commun à toutes les courbes.
- L'axe des pH est à droite et l'axe des pourcentages est à gauche.

Corrigé

A. Première partie : des indicateurs colorés en cuisine

1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido-basique.

Un indicateur coloré, est une espèce chimique dont la couleur dépend du pH de la solution.

2. Expliquer brièvement cette propriété.

Un indicateur coloré est constitué d'un couple acide/base dont les deux formes ont des couleurs différentes. Suivant son pH, la solution a la couleur de la forme prédominante.

3. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

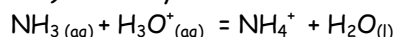
Le vinaigre est acide, car le chou rouge devient violet en sa présence (pH : 4 à 6). Le détergent est basique car l'eau de rinçage devient verte (pH : 9 à 12).

B. Deuxième partie : des indicateurs colorés pour les titrages

1. Sans justifier, choisir dans ce tableau la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution.

Pipette jaugée de 5,0 mL et fiole jaugée de 500,0 mL.

2. a) Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.



b) Sans justifier, déterminer graphiquement, à l'aide de la courbe $\text{pH} = f(V_a)$, le volume de la solution d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence. Donner le nom de la méthode utilisée.

On détermine le point d'équivalence par la méthode des tangentes parallèles. Graphiquement on trouve $V_E = 12,5$ mL et $\text{pH}_E = 5,9$.

c) Après avoir énoncé la condition d'équivalence, déterminer la valeur de la concentration molaire c_b en ammoniac apporté dans le détergent dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire c_D en ammoniac apporté du détergent.

A l'équivalence, la quantité d'ions oxonium apportée par la solution titrante est égale à la quantité de molécules d'ammoniac initialement présente dans le bécher. : $n(\text{NH}_3)_0 = n(\text{H}_3\text{O}^*)_E$

$$\Rightarrow c_b \cdot V_0 = c_a \cdot V_E \Rightarrow c_b = \frac{c_a \cdot V_E}{V_0} \text{ soit : } c_b = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 12,5}{20,0} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le détergent a été dilué 100 fois, donc : $c_D = 100 \cdot c_b = 1,3 \text{ mol.L}^{-1}$

3. a) Légèrer, sur le graphe en annexe, les courbes de distribution des espèces acide et basique du couple $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ au cours du dosage.

A l'équivalence, tout l'ammoniac présent dans le bécher a été transformé en ions ammonium. Il y a donc 100% de la forme acide, l'ion ammonium, et 0% de la forme basique. La courbe décroissante représente donc le pourcentage d'ammoniac et la courbe croissante le pourcentage d'ions ammonium.

b) On considère l'état du système avant le dosage ($V_a = 0$). Dans cet état, déterminer les pourcentages d'ammoniac et d'ion ammonium présents, et en déduire les concentrations de ces deux espèces. Calculer alors le pK_a du couple $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$.

Pour $V_a = 0$, on détermine graphiquement : $p(NH_3) = 94\%$ et $p(NH_4^+) = 6\%$.

La conservation de la matière permet d'écrire que, dans le bécher, pour $V_a = 0$:

$$[NH_3] + [NH_4^+] = \frac{c_b \cdot V_0}{V_0 + V_{eau}} = \frac{c_b}{2} \quad (\text{car } V_0 = V_{eau})$$

$$\Rightarrow [NH_3] = \frac{1}{2} \cdot p(NH_3) \cdot c_b \quad \text{Soit } [NH_3] = 0,5 \times 0,94 \times 1,3 \times 10^{-2} = 6,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [NH_4^+] = \frac{1}{2} \cdot p(NH_4^+) \cdot c_b \quad \text{Soit } [NH_4^+] = 0,5 \times 0,06 \times 1,3 \times 10^{-2} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour $V_a = 0$, on lit sur la courbe de dosage : $pH = 10,5$

Par définition, K_a est la constante d'équilibre associée à la réaction entre l'ion ammonium et l'eau, d'équation chimique : $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} = NH_3_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \cdot [NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} \quad \text{et } pK_a = -\log K_a \Rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}}$$

Les concentrations calculées précédemment correspondent à un état d'équilibre pour $V_a = 0$, donc :

$$pK_a = 10,5 - \log \frac{6,1 \times 10^{-3}}{3,9 \times 10^{-4}} = 9,3$$

c) Vérifier alors la valeur obtenue par une méthode graphique.

La relation utilisée précédemment montre que si $[NH_3]_{\text{éq}} = [NH_4^+]_{\text{éq}}$ on a alors $pH = pK_a$. Si les deux concentrations sont égales, les pourcentages des deux espèces sont égaux à 50%. Ceci se produit pour un volume d'acide versé $V = 6,2$ mL égal à l'abscisse du point d'intersection des courbes 1 et 3. On lit ensuite sur la courbe de dosage la valeur du pH pour ce volume d'acide versé : $pH = 9,3$ (valeur calculée précédemment).

C. Troisième partie : dosage colorimétrique

1. Expliquer pourquoi on ne peut pas utiliser l'extrait d'artichaut ou de betterave pour réaliser le dosage colorimétrique de la deuxième partie.

Outre que le passage d'une teinte jaune pâle à l'incolore est difficile à évaluer, l'extrait d'artichaut passera du jaune à l'incolore entre 10,5 mL et 12,4 mL, dans le saut de pH mais avant l'équivalence : ce n'est donc pas l'indicateur qui convient le mieux.

L'extrait de betterave, quant à lui, resterait rouge pendant tout le dosage, rendant impossible le repérage de l'équivalence.

2. Pourrait-on utiliser le chou rouge pour réaliser ce dosage colorimétrique ?

Oui, car il serait vert au début du dosage, deviendrait bleu un peu avant l'équivalence (vers 11 mL) et virerait au violet juste à l'équivalence.