

Expériences portant sur la notion d'indicateur coloré

par René MAHÉ, Didier DEVILLIERS et Éric MAHÉ
Université Pierre et Marie Curie - Paris VI
4, place Jussieu - 75252 Paris Cedex 05

RÉSUMÉ

A partir du concept d'indicateur coloré, ont été rassemblées, dans un ordre classique, de nombreuses expériences de chimie qui s'y rattachent. Cet article doit être considéré comme un recueil où les enseignants (et les candidats aux concours) pourront puiser les manipulations et les interprétations nécessaires à une approche expérimentale illustrant les propriétés des indicateurs colorés.

INTRODUCTION et DÉFINITION DU THÈME

Cet article résulte de réflexions inspirées par les évolutions survenues dans la conception des épreuves de montages à l'oral du CAPES de Sciences Physiques 1997 (BO du 2 mai et du 18 juillet 1996).

L'introduction de thèmes très généraux permet dorénavant de rassembler un grand nombre de phénomènes et d'expériences dans un ensemble didactique cohérent. Ces thèmes sont propices à laisser beaucoup de liberté dans le choix d'un objectif et à susciter une grande diversité dans la démarche pédagogique. Cette nouvelle alternative doit permettre une meilleure personnalisation, aussi bien dans les progressions d'un programme d'enseignement donné que dans l'élaboration d'une épreuve de montage.

Nous exposons ici une présentation synthétique de l'aspect expérimental du thème n° 30 sur les indicateurs colorés afin d'aider le lecteur à reconstituer une séquence logique d'expériences adaptée à l'objectif à atteindre.

La notion d'indicateur coloré recouvre une partie importante de toute la chimie (analytique et inorganique [1], organique [2], etc.) ; elle implique un nombre considérable d'études et d'expériences en chimie. Nous définirons, ici, cette notion au sens le plus large ; la couleur observée peut être associée à la présence d'un élément (tests de flamme [3a], etc.), d'un composé, d'une réaction, etc.

Parmi les multiples questions susceptibles de servir de support au choix d'un objectif, nous pouvons retenir :

- pourquoi certains composés chimiques ont-ils une couleur caractéristique ?
- comment les couleurs peuvent-elles être reliées à des propriétés chimiques ?
- comment interpréter la couleur d'une solution, d'un précipité ?
- quelle est la signification d'un changement de couleur d'un échantillon donné ?
- comment peut-on suivre l'évolution d'une réaction en observant (mesurant) les variations de couleurs ?
- peut-on utiliser certains indicateurs colorés (et comment) pour réaliser des dosages, caractériser des complexations, des précipitations, effectuer des séparations d'ions ? ...

1. NOTIONS THÉORIQUES REQUISES

1.1. Structure et couleur des indicateurs [4a] [5a] [6a] [7a] [7']

Une espèce ne peut être colorée que si la molécule qui la constitue absorbe sélectivement certaines longueurs d'onde du spectre visible.

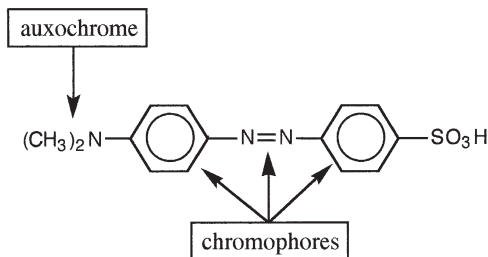
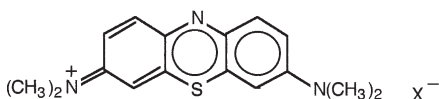
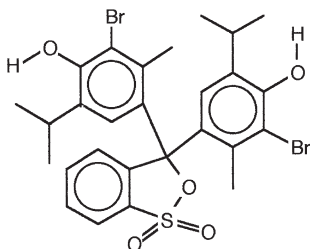
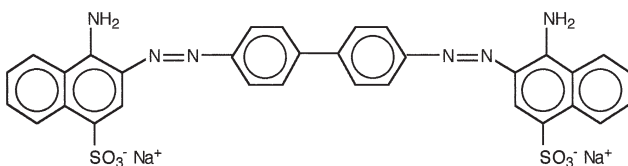
Ces molécules sont constituées par l'association de deux types de groupements d'atomes :

- Les groupes chromophores. Ils peuvent être des groupes aromatiques, des groupes de liaisons conjuguées mais aussi des métaux de transition, etc. Ces groupes possèdent des électrons dans des orbitales π (liantes), n (non liantes) de telle manière que les états excités possibles, essentiellement p^* (antiliants), correspondent à des énergies d'absorption situées dans le proche UV ou le visible.

Groupe chromophore	Transition électronique	Absorption λ_{\max} (nm)
Alcène $>C=C<$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180
Carbonyl $>C=O$	$\pi \rightarrow \pi^*$	185
Benzène ϕ	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$	277 200 - 255
Azo $-N=N-$	$n \rightarrow \pi^*$	347
Nitroso $-N=O$	$n \rightarrow \pi^*$	665

Tableau 1 : Quelques groupes chromophores.

- Les groupes auxochromes, tels que $-OH$, $-OCH_3$, $-NH_2$, $-Cl$, $-N(CH_3)_2$, ligands, etc. Ils possèdent tous des électrons non partagés. Lorsqu'ils sont couplés aux groupes chromophores, ils ont pour conséquence d'influer sur les énergies d'absorption des transitions électroniques des chromophores, de sorte que les molécules ainsi formées peuvent absorber dans le visible ; elles sont colorées.

Exemples**Figure 1** : Hélianthine (forme acide).**Figure 2** : Bleu de méthylène (forme oxydée).**Figure 3** : Bleu de bromothymol (forme acide).**Figure 4** : Rouge Congo
(forme basique).**1.2. Indicateur coloré et état chimique¹ [8a]**

Les indicateurs colorés sont des espèces chimiques, pouvant exister sous plusieurs formes, dont l'une au moins est fortement colorée. Les concentrations relatives de ces formes varient en fonction de certaines propriétés (redox, acido-basiques, etc.) de la solution. Donc, les changements de coloration d'une telle solution permettent de suivre l'évolution de la propriété étudiée.

1. Il n'est pas nécessaire que cet état soit à l'équilibre [3b], [10], [11], [12], [13a].

Considérons ici, un système en équilibre, dans lequel se produit une réaction correspondant à un **échange de particules** p entre les espèces X_1 et X_2 :



avec :

$$r_1 = \frac{[X_2]}{[X_1]}$$

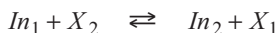
On superpose à ces espèces un couple constitué par les deux formes (In_1 et In_2) de l'indicateur coloré :



avec :

$$r_2 = \frac{[In_2]}{[In_1]}$$

La présence simultanée de ces deux couples accepteur-donneur de particules p se traduit par l'équilibre :



La coloration de la solution est celle de In_1 ou In_2 selon la position de cet équilibre. Elle dépend donc de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[In_2] \cdot [X_1]}{[In_1] \cdot [X_2]} = \frac{r_2}{r_1}$$

Afin de ne pas perturber l'état du système étudié, la concentration de l'indicateur coloré doit rester faible devant celle de l'espèce X [9]². La valeur de $r_2 = \frac{[In_2]}{[In_1]}$ dont dépend la couleur de la solution est imposée par celle de $r_1 = \frac{[X_2]}{[X_1]}$.

Selon la nature des particules p échangées : électrons, protons (ou les deux à la fois), ligands, ions, etc. l'indicateur est un système redox, acido-basique (ou mixte), complexe, ionique, etc.

2. Sauf, bien entendu, si $\frac{[In_1]}{[In_2]}$ est un couple de la réaction étudiée (Exemple : § 2.2.2.)

2. ILLUSTRATION EXPÉRIMENTALE

2.1. Les indicateurs colorés acido-basiques (de pH)

2.1.1. Généralités [14]

Une description globale regroupant tous les indicateurs colorés, considérés comme échangeurs de particules, (ici le proton H^+) conduit à :



La transposition de cette définition générale à l'étude des systèmes *acido-basiques* est évidente ; il y a transfert protonique entre les deux formes du couple indicateur acido-basique (In_a / In_b). In_a et In_b sont respectivement un acide faible et sa base faible conjuguée ; *au moins une de ces deux formes est colorée*.

Les virages de couleurs sont régis par l'équilibre (α) :

$$pH = pK_a + \log r$$

avec :

$$r = \frac{[In_b]}{[In_a]}$$

Les indicateurs bicolores ont un intervalle de virage dépendant des valeurs expérimentales de r (au voisinage de leur pK_a).

Par exemple, avec l'hélianthine ($pK_a = 3,7$), si pour un observateur donné, le rouge de la forme acide est perceptible pour $r \leq 0,25$ et le jaune de la forme basique pour $r \geq 5$, l'intervalle de virage est défini par :

$$3,1 \leq pH \leq 4,4$$

Les indicateurs unicolores deviennent colorés pour un pH de virage : pH_v .

Par exemple, avec la phénolphtaléine ($pK_a = 9,6$), la forme basique est rouge-violet. Lorsque la concentration totale de l'indicateur est égale à c , le **seuil** de perception du virage a lieu pour une concentration b de la forme basique, de sorte que :

$$pH_v = 9,6 + \log \frac{b}{c - b}$$

Ce seuil dépend alors de c .

On admet qu'avec une solution alcoolique commerciale à 0,2 % de phénolphtaléine ce seuil est $r_s = [In_b] / [In_a] \approx 0,12$, de sorte que $pH_v \approx 8,7$ (il n'y a pas à proprement parler de zone de virage).

2.1.2. Nature et synthèse des indicateurs colorés acido-basiques

Ce sont toujours des espèces organiques correspondant à des couples acide/base dont les pK_a se situent dans les zones de pH souhaitées. On cite quelques indicateurs acido-basiques courants dans le tableau 2.

Nom usuel	Solvant	Couleur en milieu		pH zone de virage	pK _a
		acide	basique		
Bleu de thymol (1 ^{er} virage)	Éthanol	rouge - jaune		1,2 - 2,8	1,7
Jaune de méthyle	Éthanol	rouge - jaune		2,9 - 4,0	3,1
Méthylorange ou hélianthine	Eau	rouge - jaune orangé		3,1 - 4,4	3,7
Bleu de bromophénol	Eau	jaune - bleu		3,0 - 4,6	4,2
Vert de bromocrésol	Éthanol	jaune - bleu		3,8 - 5,4	4,7
Rouge de méthyle	Éthanol	rouge - jaune		4,2 - 6,2	5,1
Pourpre de bromocrésol	Éthanol	jaune - violet bleuâtre		5,2 - 6,8	6
Rouge de chlorophénol	Éthanol	jaune - rouge		4,8 - 6,4	6,1
Rouge de bromophénol	Éthanol	jaune - rouge		5,2 - 6,8	≈ 6
Bleu de bromothymol	Éthanol	jaune - bleu		6,0 - 7,6	7
Rouge de phénol	Éthanol	jaune - rouge		6,4 - 8,0	7,9
Rouge de crésol	Éthanol	jaune - rouge		7,2 - 8,8	8,3
α-naphtholphtaléine	Éthanol	rose - vert		7,3 - 8,7	8,4
Bleu de thymol (2 ^e virage)	Éthanol	jaune - bleu		8,0 - 9,6	8,9
Phénolphtaléine	Éthanol	incolore - rouge		8,7	9,6
Thymolphtaléine	Éthanol	incolore - bleu		9,0	9,2
Jaune d'alizarine G	Eau	jaune - lilas		10,0 - 12,0	≈ 11

Tableau 2 : Quelques indicateurs usuels de pH [15], [16a], [17].

En outre, de nombreux végétaux contiennent des pigments organiques naturels diversement colorés en fonction du pH, [4b], [18], [19], [20] et [21].

Exemples

- la betterave rouge recèle des bétacyanines (colorant alimentaire E 162),
- la rose rouge, la fleur du maïs, etc. contiennent des cyanidines,

– d'autres végétaux comme le chou rouge, l'artichaut, etc. sont expérimentalement plus intéressants car ils renferment des anthocyanes qui présentent diverses formes colorées selon le pH. Des perles, dites «caméléons», peuvent être fabriquées à partir de ces végétaux et servir d'indicateurs acido-basiques, [22], [23]. Ils permettent de visualiser des pH avec une précision d'une ou deux unités.

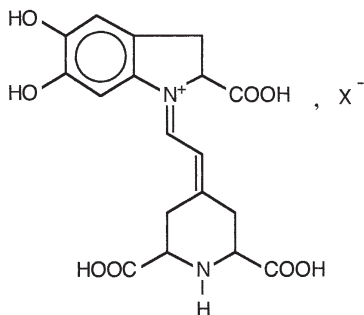


Figure 5 : Bétacyanines.

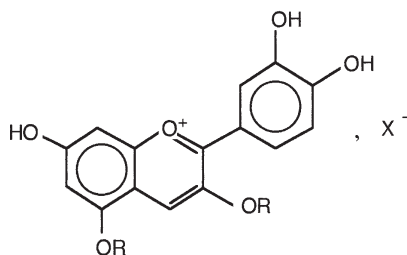


Figure 6 : Cyanidines (R = sucre).

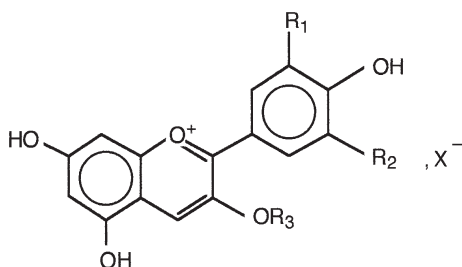


Figure 7 : Forme rouge d'anthocyanidines.

Zone de pH	0 - 3	4 - 6	7 - 8	9 - 12	13 - 14
Couleur	rouge	violet-mauve	bleu	vert	jaune-orangé

Tableau 3 : Couleurs des solutions aqueuses contenant des anthocyanidines en fonction du pH.

Certains indicateurs colorés de pH peuvent être facilement synthétisés. Citons par exemple : [6b]

– l'hélianthine. A partir d'acide sulfanilique $\text{HO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$, de nitrite de sodium en milieu acide ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) et de N,N-diméthylaniline $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

- la phénolphtaléine. A partir de phénol C_6H_5OH et d'anhydride phtalique $C_6H_4(OC-O-CO)$ en milieu sulfurique.
- le rouge de méthyle.

2.1.3. Utilisation des indicateurs colorés acidobasiques

Ils sont employés pour mettre en évidence les points équivalents (P.E.) lors de dosages acido-basiques (A/B).

Lorsque le pH de la solution augmente, la couleur de la forme acide (In_a) domine avant le P.E. et celle de la forme basique (In_b) après le P.E., si l'on a pris soin de choisir un indicateur dont le pK_a est proche de la valeur du pH du P.E.

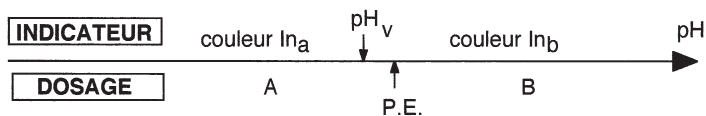


Figure 8 : Virage d'un indicateur et P.E. d'un dosage.

On peut donc imaginer une multitude de dosages acido-basiques réalisables à partir d'un choix judicieux d'indicateurs colorés [24a].

Solution à titrer	Solution titrante	pH (P.E.)	Indicateurs possibles
$CH_3COOH 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	NaOH	8,8 ₇	bleu de thymol phénolphtaléine
$HCl 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	NaOH	7	vert de bromocrésol bleu de bromothymol phénolphtaléine
$HCOOH 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	$EtNH_2$	7,2 ₂	bleu de bromothymol rouge de phénol rouge neutre
$NH_3 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	HCl	5,1 ₂	orangé d'éthyle vert de bromocrésol
$\phi OH 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	HCl	5,4 ₉	vert de bromocrésol rouge de méthyle rouge de chlorophénol violet de bromocrésol
pyridine $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	HCl	5,7 ₄	rouge de méthyle violet de bromocrésol

Solution à titrer	Solution titrante	pH (P.E.)	Indicateurs possibles
$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	NaOH	4,5 ₀	hélianthine rouge Congo orangé d'éthyle vert de bromocrésol
		9,6 ₀	bleu de thymol phénolphtaléine
8-Hydroxyquinoléine (oxine) $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	NaOH	7,3 ₆	rouge de crésol bleu de bromophénol rouge de phénol
		11,4	bleu de méthyle (bleu de Poirrier)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \text{ } 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	HCl	7,6 ₃	rouge de phénol bleu de bromothymol
		3,9 ₁	hélianthine orangé d'éthyle

Tableau 4 : Exemples d'indicateurs colorés adaptés à quelques dosages acido-basiques.

L'association de deux ou plusieurs indicateurs colorés peut améliorer la perception d'un virage près du P.E. et ainsi réduire l'erreur systématique de titrage (différence entre le P.E. et le pH_v).

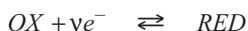
Il est même possible de préparer et d'utiliser des indicateurs dits «universels» [25], [25'] valables dans une large gamme de pH ; par exemple un mélange de rouge de méthyle, de jaune de méthyle, de bleu de thymol et de bleu de bromothymol en solution dans l'éthanol permet de visualiser les couleurs suivantes : bleu-vert, vert, jaune, orange enfin rouge au fur et à mesure que le pH de la solution varie de 10 vers 0. Des rubans de papier imprégné de ces indicateurs de pH sont couramment utilisés.

2.2 Les indicateurs colorés redox (de potentiel)

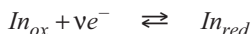
2.2.1. Généralités [8a], [26a]

Les indicateurs colorés d'oxydoréduction sont des *échangeurs d'électrons* ; ils sont donc constitués par les deux formes conjuguées (de coloration différente) d'un couple redox (In_{ox} / In_{red}).

Au couple étudié :



on ajoute une faible quantité du couple indicateur (cf. note de bas de page ²):



La solution où s'établit l'équilibre global :



a donc la coloration de la forme oxydée ou de la forme réduite de l'indicateur.

Si l'on admet, en première approximation, que la couleur de la forme oxydée ou de la forme réduite commence à apparaître, lorsque, respectivement :

$$[In_{ox}] \geq 10 [In_{red}] \quad \text{ou} \quad [In_{red}] \geq 10 [In_{ox}]$$

Puisque :

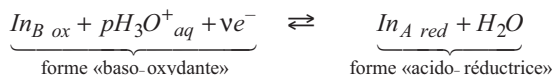
$$E = E^{o'} (In_{ox} / In_{red}) + \frac{0,06}{v} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$$

les zones de virage sont définies par les potentiels limites :

$$E^{o'} - \frac{0,06}{v} \leq E \leq E^{o'} + \frac{0,06}{v}$$

Le plus souvent, le seuil de perception visuelle d'apparition de chacune des couleurs (à envisager séparément) est inférieur à ce que nous avons supposé et resserre donc les valeurs limites de ces potentiels.

De nombreux indicateurs colorés utilisés en oxydoréduction sont constitués par deux espèces entre lesquelles il y a un échange simultané de protons et d'électrons. Ces «indicateurs mixtes» réagissent, par exemple, (cf. bleu de méthylène) selon :



(bien que plus rares, on peut concevoir d'autres couples : acido-oxydant / baso-réducteur). Ces propriétés apparaissent sur les diagrammes $E = f(pH)$ des indicateurs.

2.2.2. Nature des indicateurs colorés redox

Indicateur	Couleur		E° (V)
	Forme oxydée	Forme réduite	
Nitrophénanthroline fer(II) (nitroferroïne)	bleu pâle	rouge	1,25
Orthophénanthroline fer(II) (ferroïne)	bleu pâle	rouge	1,06
Méthylphénanthroline fer(II) (méthylferroïne)	bleu pâle	rouge	1,02
Acide diphénylamino-sulfonique	rouge violet	incolore	0,85
Diphénylamine	violet	incolore	0,76
I_3^- / I^- (en présence d'amidon)	bleu	incolore	0,53
Bleu de méthylène	bleu	incolore	0,52
Ferrocène-ferricinium	bleu	jaune	0,40

Tableau 5 : Quelques indicateurs de potentiel redox [16b].

Les indicateurs colorés sont beaucoup moins utilisés pour les titrages redox que pour les titrages acido-basiques. Plusieurs raisons expliquent cette différence.

- Souvent une espèce au moins de l'un des deux couples redox concernés par le titrage est elle-même colorée (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$, I_3^- , etc.). Cette espèce joue donc simultanément un rôle de réactif de dosage et d'indicateur coloré de fin de réaction [28].
- En milieu aqueux les échanges électroniques sont généralement beaucoup plus lents que les échanges protoniques ; la précision d'un changement de coloration peut en être affectée.

2.2.3. Utilisation des indicateurs colorés redox

Comme pour les indicateurs colorés acido-basiques un des buts recherchés est de mettre en évidence les points équivalents des dosages concernés (ici redox). Parmi les nombreuses expériences possibles, nous ne retiendrons que quelques exemples classiques :

Cérimétrie

Sous sa forme oxydée le cérium Ce_{aq}^{4+} (toujours hydrolysé en solution aqueuse) possède un potentiel élevé ; c'est un oxydant énergétique. [16b], [24b,c], [27a], [29] : ($E^{o'} = 1,70 V$ dans $HClO_4$ $1 mol.L^{-1}$; $1,61 V$ dans HNO_3 $1 mol.L^{-1}$; $1,44 V$ dans H_2SO_4 $1 mol.L^{-1}$).

Il est généralement conseillé de préparer les solutions aqueuses à partir de $Ce(SO_4)_2$, $2(NH_4)_2SO_4$, $2H_2O$ (dissous dans H_2SO_4 1 mol. L⁻¹) plutôt que de $Ce(NO_3)_4$, $2NH_4NO_3$ (dissous dans HNO_3 dilué) ; quoique ce dernier soit plus facilement soluble (et nettement moins cher) le caractère oxydant de NO_3^- risque de perturber les dosages des espèces réductrices envisagées.

Si les espèces redox des couples antagonistes sont de la même couleur, il faut évidemment avoir recours à un indicateur coloré redox pour visualiser le point équivalent.

On utilise la méthode de dosage en retour pour doser de nombreux composés organiques (acide malonique et quelques acides carboxyliques, alcools, aldéhydes, cétones, ...) ; dans ces cas, l'excès de Ce^{4+} par rapport au réducteur à doser est réduit par Fe_{aq}^{2+} [24c].

L'indicateur généralement utilisé en cérimétrie est l'orthophénantroline ferreuse (cf. tableau 5).

Manganimétrie

Le potentiel élevé du couple MnO_4^- / Mn_{aq}^{2+} ($E^\circ = 1,51$ V) traduit de fortes propriétés oxydantes de MnO_4^- (en milieu acide) qui se décolore par réduction en Mn^{2+} [30a], [31].

De très nombreux dosages redox simples sont possibles : peroxyde d'hydrogène, oxalates, arsénites, nitrites, sels ferreux, stanneux, des alcools, etc. La méthode de dosage en retour permet d'élargir le champ d'application de la manganimétrie [28], [32], [33a].

On peut également réduire le permanganate (MnO_4^-) en manganate (MnO_4^{2-} , vert), par exemple pour doser un thiosulfate, un sulfite, l'éthanol, etc., à condition d'opérer en milieu basique, (la valeur de $E_{(MnO_4^- / MnO_4^{2-})}^{\circ}$ dépend du pH) [8b], [26b].

Chromimétrie

Le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7^{(3)}$ est également un oxydant énergétique ($E_{(Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+})}^{\circ} = 1,36$ V) [24c], [33b], [34]. Lors de sa réduction, la couleur de la solu-

3. Attention au caractère toxique des dichromates.

tion passe du jaune pâle au vert émeraude très pâle caractéristique de Cr_{aq}^{3+} ; il faut avoir recours à un indicateur coloré redox adapté, généralement le diphénylaminosulfonate (cf. tableau 5). (*Exemple* : Dosage de l'éthanol dans l'alcootest [33c], [35], [36a], [37]).

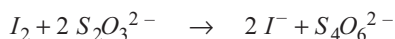
Iodométrie

L'iodométrie repose sur le fait que dans le couple redox I_2 / I^- l'espèce oxydée I_2 est colorée (jaune-brun en solution aqueuse, rose-violet en milieu aromatique) [38]. Le diiode $I_2(s)$ se dissout plus facilement dans l'eau en présence d'iodure I^- pour donner des ions polyiodures I_3^- , I_5^- , ... de même couleur que I_2 .

($E_{(I_3^- / I^-)}^0 \approx 0,54 V$) [24d], [30b], [39], [40].

On peut rendre plus sensible la perception de la présence d'iode en utilisant de l'empois d'amidon ; le complexe (de structure hélicoïdale) [41] diiode-amidon est d'un bleu spécifique. La couleur caractéristique de l'iode est utilisée :

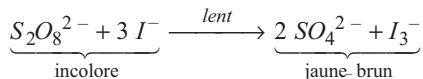
- Dans de nombreux dosages redox, soit directs, soit le plus souvent en retour. L'excès de diiode est généralement décoloré par le thiosulfate selon la réaction :



Le milieu ne doit pas être trop acide pour éviter la dismutation de $S_2O_3^{2-}$, ni trop basique pour éviter la dismutation de I_2 , [8c], [42], [43].

Citons, entre autres, les dosages des sulfites, sulfures, chromates, aldéhydes, cétones, sucres, phénols, etc. [24c], [27b], [33d], [44].

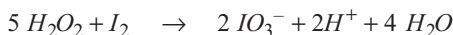
- Pour suivre des cinétiques, comme par exemple l'apparition de I_2 (I_3^-) due à l'oxydation (lente) de I^- par le peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ ou par H_2O_2 , [13b], [39], [45], [46], [47], [48] :



ou encore la réaction de LANDOLT [3c], [45] ou l'oxydation de la ferroïne par HNO_3 [49].

- Pour mettre en évidence certaines «réactions oscillantes» [3b], [13a], [50] comme par exemple la réaction de BRAY [51] (très schématiquement) :





dans laquelle la coloration de I_2 apparaît, puis disparaît périodiquement au cours de l'évolution des réactions.

Visualisation d'un intermédiaire de réaction dans le cas de l'oxydation catalysée d'un sel de l'acide tartrique $KOOC-(CHOH)_2-COONa$ par le peroxyde d'hydrogène ; le catalyseur employé ($CoCl_2, 6H_2O$) donne une couleur rose à la solution avant et après la réaction. Mais, une couleur verte apparaît pendant le temps d'existence du complexe intermédiaire [52], [53].

Expérience de la bouteille bleue [13c]

Il s'agit d'une réaction d'oxydation du glucose par le bleu de méthylène et par le dioxygène dissous dans une solution aqueuse très basique. Le bleu de méthylène joue à la fois un rôle de catalyseur et d'indicateur redox.

Expérience de la bouteille tricolore [13c]

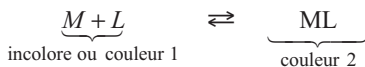
Dans les mêmes conditions que dans l'expérience précédente, le glucose est oxydé mais le bleu de méthylène est remplacé par du carmin d'indigo.

La forme oxydée du carmin d'indigo (bleu-vert) passe par une forme intermédiaire semi-quinone (rouge), puis est réduite (jaune).

2.3. Les indicateurs colorés de complexation (de pM ou de pL)

2.3.1. Généralités

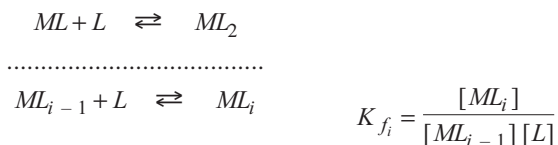
De très nombreux ions métalliques⁴ (M) en solution aqueuse sont susceptibles de se complexer en présence de ligands (L). Lorsque les complexes formés possèdent une couleur caractéristique, on peut dire que le ligand est un indicateur coloré de complexation.



$$K_{f_1} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (\text{ou } K_{d_1} = \frac{1}{K_{f_1}})$$

4. Afin d'alléger l'écriture, on ne préjuge pas de la valeur des charges de M (cation) ou de L (anion ou neutre).

Dans le cas général de complexes «successifs»⁵ on peut écrire :



On caractérise la stabilité de ces complexes soit par la série des constantes de formation K_{f_i} soit par les constantes de formation globale β_{f_i} :

$$\beta_{f_i} = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = K_{f_1} \cdot K_{f_2} \cdots K_{f_i}$$

Les valeurs de ces constantes de formation sont généralement connues et rassemblées dans différentes tables [16c], [54], [55], [56].

2.3.2. Nature et synthèse des indicateurs colorés de complexation

Nous présentons dans les tableaux 6 et 7 quelques-uns des ligands et chélates parmi les très nombreux indicateurs utilisés en chimie analytique. Leurs propriétés complexantes et leur couleur peuvent varier avec le pH.

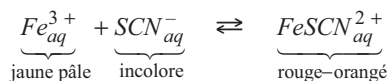
La synthèse de certains d'entre-eux peut être envisagée comme celle du PAN (tableau 7) [36b].

2.3.3. Utilisation des indicateurs colorés de complexation en chimie analytique

1 - Détection d'ions

En présence de thiocyanate SCN^- , les ions ferriques, en milieu aqueux, donnent plusieurs complexes colorés (du rouge-orangé au rouge sang), plus ou moins solubles et dont les proportions relatives varient en fonction de $[SCN^-]$: $Fe(SCN)_n^{3-n}$ avec $1 < n < 5$.

Par exemple :



5. En réalité, dans un système en équilibre, tous les complexes coexistent.

si : $[SCN^-] \approx 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$

Les ions Fe_{aq}^{3+} peuvent être détectés de cette manière avec une grande sensibilité (de l'ordre de 1 à 10 ppm) ; ceci est vrai pour la plupart des complexes stables très colorés [57a].

Dans le tableau 6, nous ne donnons que quelques exemples parmi les milliers de complexes colorés existant⁶ [58].

Ions	Réactif	Complexe principal	Couleur
Fe^{2+}	orthophénanthroline	$[Fe^{II}(O\varphi)_3]^{2+}$	Rouge
Fe^{2+}	hexacyanoferrate (III)	$Fe_3[Fe^{III}(CN)_6]_2$	Bleu de Turnbull*
Fe^{2+}	diméthylglyoxime	$Fe^{II}(Hdmg)_2$	Rouge
Fe^{3+}	orthophénanthroline	$[Fe^{III}(O\varphi)_3]^{3+}$	Bleu
Fe^{3+}	hexacyanoferrate (II)	$Fe_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$	Bleu de Prusse*
Fe^{3+}	thiocyanate (excès)	$Fe_2[Fe^{III}(SCN)_5]_3$	Rouge sang
Cu^{2+}	ammoniaque	$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$	Bleu céleste
Co^{2+}	eau	$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	Rose
Co^{2+}	chlorure	$[Co^{II}Cl_4]^{2-}$	Bleu
Co^{2+}	thiocyanate	$[Co^{II}(SCN)_4]^{2-}$	Bleu dans l'alcool
Ni^{2+}	diméthylglyoxime	$Ni^{II}(Hdmg)_2$	Précipité rouge
Cr^{3+}	ammoniaque	$[Cr^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	Jaune
Al^{3+}	dihydroxy 1.2 anthraquinone (alizarine)	$Al^{III}(Haliz)_3$	Laque rouge

* Les structures de ces deux complexes sont identiques : $M^I Fe^{II} Fe^{III} (CN)_6, xH_2O$ (avec $M^I = Na^+$, etc.) [59a].

Tableau 6 : Quelques complexes colorés spécifiques en milieu aqueux.

Signalons le procédé «par essais à la touche» sur une plaque de porcelaine à godets qui permet de réaliser très rapidement une grande quantité de tests colorés (plaque à vingt-cinq godets). Il suffit de déposer à l'aide d'une pipette PASTEUR une goutte de la solution de l'ion à détecter et une goutte du réactif (en milieu approprié) pour observer les résultats du test [60].

6. On connaît plus de deux mille complexes formés avec Co^{3+} et autant avec Cr^{3+} .

Rappelons aussi la détection classique de présence des ions nitrates et nitrites par formation **à froid** de l'anneau brun de RICHEMONT $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$ avec $FeSO_4$ en milieu sulfurique concentré [59b], ainsi que celle de NH_3 par le réactif de NESSLER [59c].

2 - Dosages complexométriques

Dans cette méthode le dosage d'un ion métallique M implique la formation préalable d'un complexe entre cet ion et un indicateur coloré de complexométrie. On détruit ensuite ce complexe intermédiaire par formation d'un complexe plus stable avec le réactif titrant (ligand, chélate, ...) [24e].

Par exemple, lors du dosage de Mg^{2+}_{aq} avec le noir ériochrome T (triacide H_3I), la forme HI^{2-} est bleue vers $pH \approx 10$ lorsqu'elle n'est pas complexée ; par contre le complexe MgI^- qui se forme dans ces conditions est rouge ($pK_d = 7$) [56].

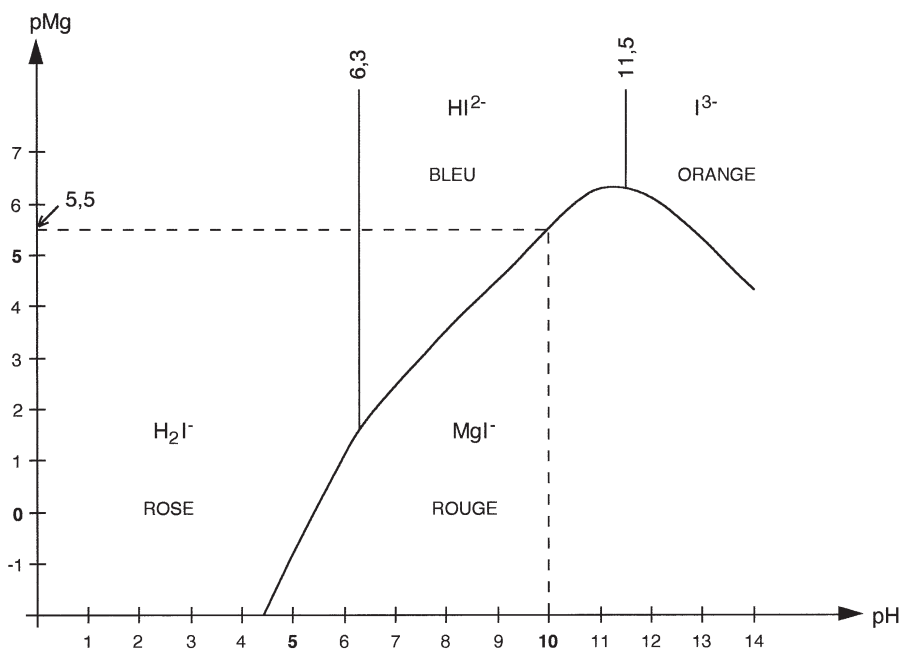


Figure 9 : $pMg = f(pH)$ du noir ériochrome T.

En présence d'edta (H_4Y) c'est le complexe incolore MgY^{2-} ($pK_d = 8,7$) qui se forme au détriment de MgI^- (rouge), le noir ériochrome T n'étant plus complexé redevient bleu [61], [62]. On considère ici, en première approximation, que l'edta (H_4Y) est un tétraacide ($pK_1 = 2,07$, $pK_2 = 2,75$, $pK_3 = 6,24$, $pK_4 = 10,34$) et qu'à $pH = 10$, Y^{4-} est l'espèce la plus complexante.

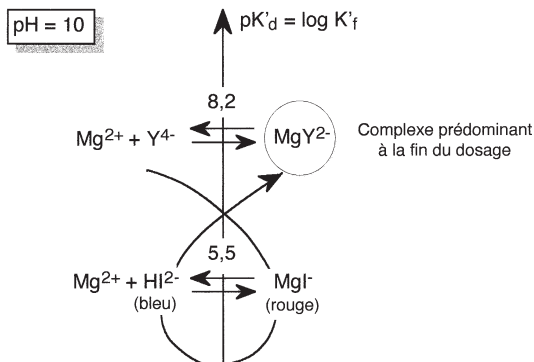


Figure 10 : Le complexe MgY^{2-} est plus stable que le complexe MgI^- .

Le noir ériochrome T forme également des complexes colorés (en rouge) avec Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} ... ; il est donc utilisable pour les dosages de ces ions (l'orange de xylénol est également un bon indicateur de complexométrie) [24e].

Sur le tableau 7 nous donnons quelques autres indicateurs colorés usuels de complexométrie ; cette méthode permet de doser un grand nombre de cations métalliques (il existe plus de trois cents indicateurs colorés de complexométrie) [57b].

Notons enfin que certains composés de produits d'usage courant, alimentaire, industriel, tels que les ions nitrate, phosphate, ammonium, l'acide ascorbique, etc. peuvent être rapidement dosés par l'observation directe de l'intensité de la couleur de complexes spécifiques.

Les diverses techniques de dosage des **nitrates** reposent toujours sur la séquence des réactions suivantes [7b], [63] : nitrates \rightarrow nitrites \rightarrow sels de diazonium \rightarrow colorant azoïque (violet). La première étape de réduction donne en milieu acide le cation nitrosyle $\overset{\oplus}{N}=\overset{\ominus}{O}$ qui réagit dans la seconde étape de diazotation avec l'acide sulfanilique pour donner l'acide 4- diazobenzène sulfonique $HO_3S-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}$ lequel forme dans la

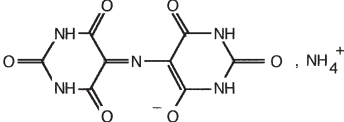
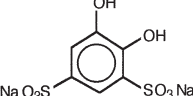
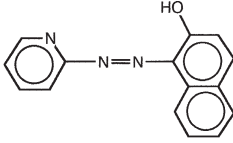
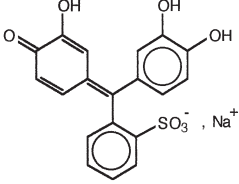
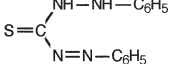
Indicateurs	Couleur de l'indicateur	Ions complexés	log K _f	Couleur du complexe	pH d'utilisation
 <p>(mélange solide 1% dans NaCl) purpurate d'ammonium MUREXIDE</p>	rouge violet pH ≤ 9,2 violet 9,2 ≤ pH ≤ 10,9 bleu pH ≥ 10,9	Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Ca ²⁺	5,2 3,5 8,1 8,1 2,6	jaune jaune jaune fuchsia rouge	pH ≥ 11
 <p>NaO₃S (utilisé pur) 4,5-dihydroxy-1,3-benzènesulfonate TIRON</p>	incolore	Fe ³⁺	20,7	bleu-vert	
 <p>(solution 0,1% dans le méthanol) 1(2-pyridylazo)2-naphtol PAN</p>	rouge orangé pH ≤ 12 rose pH ≥ 12,5	Sn ²⁺ Cu ²⁺ Cd ²⁺ Ni ²⁺ Zn ²⁺ Al ³⁺ Co ³⁺	12,5 16 12,7 11,2 12,9	rose fuchsia rouge rouge rose fluorescent fluorescent	5 à 7
 <p>(solution 0,1% dans l'eau) VIOLET DE PYROCATECHINE</p>	rouge pH ≤ 0,2 jaune 0,2 ≤ pH ≤ 7,8 violet 7,8 ≤ pH ≤ 9,8 rouge-pourpre pH ≥ 11,7	Bi ³⁺ Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Mg ²⁺		bleu bleu-verdâtre	2 à 4 ≈ 10
 <p>(solution 250 mg.L⁻¹ dans CCl₄ ou CHCl₃) diphénylthiocarbazone DITHIZONE</p>	vert dans CCl ₄ (ou CHCl ₃)	Ag ⁺ Zn ²⁺ Pb ²⁺	15,7 19,3 7,3	jaune rouge rouge	2 8 7

Tableau 7 : Quelques indicateurs usuels de complexométrie [24e].

(Les valeurs correspondent à log K_f même s'il y a plusieurs complexes «successifs»)

dernière étape avec le N-(naphtyl-1)-éthylène-diamine-dihydrochlorure le colorant azoïque cherché.

D'après des techniques proposées commercialement, on peut évaluer $[NO_3^-]$ de 3 à 225 ppm :

- visuellement sur des bandelettes («puces» chimiques Merckoquant®),
- par colorimétrie, par photométrie ou par réflexométrie.

De même pour les **phosphates**, par exemple, on peut former différents complexes colorés permettant des dosages colorimétriques avec :

- un réactif vanado-molybdique donnant un complexe jaune ($\lambda_{\text{mesure}} = 430 \text{ nm}$),
- un réactif contenant un molybdate d'ammonium en milieu réducteur qui donne un hétéropolyanion $PO_4(MoO_3)_{12}^{3-}$ bleu ($\lambda_{\text{mesure}} = 700 \text{ nm}$).

3 - *Équilibres de partage* [1]

Outre son usage déjà vu dans les dosages complexométriques, la dithizone peut être utilisée pour effectuer des extractions ou des séparations d'ions.

En effet, les complexes entre la dithizone (en phase organique CCl_4 ou $CHCl_3$) et les ions en phase aqueuse se forment en fonction du pH de la solution.

pH	2	3	3,5	4	6,5	9,5	10,5	12	13
Formation quantitative de dithizonate	Hg^{2+} jaune ⁷	Ag^+ jaune	Cu^{2+} rouge violet	Bi^{3+} orangé	Sn^{2+} rouge rosé	Pb^{2+} rouge	Zn^{2+} rouge	Tl^+ rouge	Cd^{2+} rouge orangé

Tableau 8 : Formation de quelques dithizonates.

□ Supposons que l'on ait à extraire Pb^{2+} (à l'état de traces dans une solution aqueuse) ; après agitation entre cette solution et la phase organique contenant la dithizone, pour $pH \geq 9,5$ on observe la formation quantitative de dithizonate de plomb $PbDz_2$ (rouge) dans la phase organique ($PbDz_2$ est pratiquement insoluble dans la phase aqueuse).

Après plusieurs extractions, la phase organique reste verte, ce qui indique que Pb^{2+}_{aq} est pratiquement éliminé de la phase aqueuse.

7. Une photo-isomérisation de ce complexe (jaune $\xrightleftharpoons{h\nu}$ bleu) est remarquable [64].

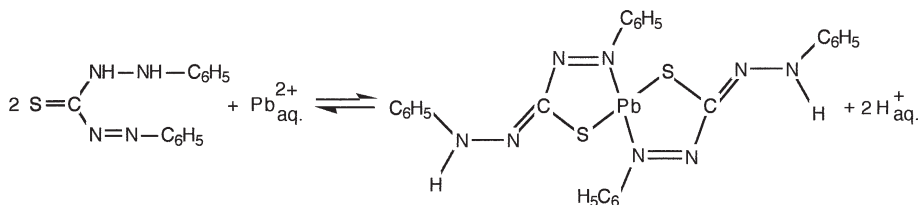


Figure 11 : Formation du dithizonate de plomb.

Si l'objectif est de séparer $\text{Cu}^{2+}_{\text{aq}}$ à partir d'une solution contenant par exemple $\text{Pb}^{2+}_{\text{aq}}$ et $\text{Zn}^{2+}_{\text{aq}}$ on prendra soin d'effectuer les extractions successives en solution tamponnée $\text{pH} \approx 5$; le dithizonate de Cu^{2+} passe quantitativement dans la phase organique. La phase aqueuse ne contient plus que Pb^{2+} et Zn^{2+} pour lesquels les dithizonates n'ont pas été formés à ce pH [16d], [24f], [26c], [64].

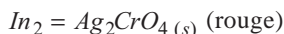
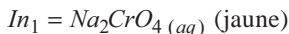
2.4. Les indicateurs colorés de précipitation

Conformément à la définition générale retenue pour les indicateurs colorés $\text{In}_1 / \text{In}_2 : \text{In}_1 + p \rightleftharpoons \text{In}_2$, nous admettrons qu'une espèce présentant un aspect et (ou) une couleur différent(s) avant et après le P.E. d'un dosage, qu'elle soit sous forme dissoute ou sous forme de précipité sera considérée comme indicateur coloré de fin de réaction.

Nous ne retiendrons ici que trois méthodes de dosage parmi les plus courantes.

- Méthode de MOHR (1856) [30c], [65a]

On verse Ag^+_{aq} dans la solution de chlorure (Cl^-_{aq}) à doser. L'addition de quelques gouttes de chromate de sodium (Na_2CrO_4) permet d'observer, avec précision, la fin de précipitation de AgCl (blanc), le moins soluble, car le P.E. coïncide avec le début de précipitation de Ag_2CrO_4 , le plus soluble.



- Méthode de CHARPENTIER-VOLHARD (1874) [30c], [65b]

On verse le thiocyanate SCN^-_{aq} dans la solution d'ion argent (Ag^+_{aq}) à doser. L'addition de quelques gouttes d'alun ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 24\text{H}_2\text{O}$) permet d'observer la fin de précipitation de $\text{AgSCN}_{\text{blanc}}$ (P.E.) lorsqu'apparaît la couleur rouge du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}_{\text{aq}}$.





• Méthode de FAJANS [24g], [26d]

Les exemples de ce genre de dosages sont relativement nombreux (plus d'une dizaine). Ils sont basés sur le fait que lors d'un dosage par précipitation c'est l'ion en excès dans la solution qui s'adsorbe sur le précipité. Ainsi, au début du dosage de Cl_{aq}^- par Ag_{aq}^+ , c'est Cl_{aq}^- (en excès) qui est adsorbé à la surface du précipité de $AgCl$. Au P.E. c'est Ag_{aq}^+ qui est adsorbé préférentiellement, il communique une légère charge positive à ce précipité qui adsorbe alors un indicateur coloré anionique approprié.

Ions dosés	Réactif de précipitation	Indicateur coloré d'adsorption	Couleur
Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	fluorescéine dichlorofluorescéine	jaune → mauve
Mg^{2+}	$NaOH$	jaune de thiazole	jaune → rose
Zn^{2+}	$K_4Fe(CN)_6$	diphénylamine	incolor → violet
Hg_2^{2+}	$NaCl$	bleu de bromophénol	orangé → bleu
$C_2O_4^{2-}$	$Pb(CH_3CO_2)_2$	fluorescéine	jaune → rouge orangé

Tableau 9 : Exemples de dosages de FAJANS.

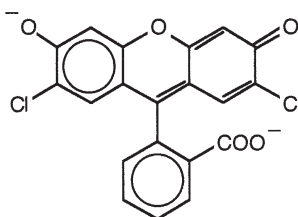


Figure 12 : Dichlorofluorescéine (forme basique).

2.5. Détermination de grandeurs intrinsèques des indicateurs colorés

Cas des indicateurs colorés acidobasiques

L'étude spectrophotométrique de l'absorbance des formes colorées des indicateurs permet de déterminer la constante apparente de l'équilibre :



En effet, nous savons [4c], [5b], [24h], [27c], [66], que conformément à la loi de BEER-LAMBERT l'absorbance (A) est proportionnelle à un coefficient d'absorption «linéique» molaire (ϵ_λ) défini pour une substance et une longueur d'onde données, à l'épaisseur (ℓ) de la cuve contenant la solution étudiée et à la concentration (c) de la substance absorbante ($c \leq 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$).

$$A = \epsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$$

avec ϵ_λ (en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; ℓ (en cm) ; c (en mol.L^{-1}).

D'après sa définition, l'absorbance $A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi_1}$ (Φ_0 et Φ_1 étant respectivement les flux lumineux incident et transmis) est une grandeur additive. Si un faisceau monochromatique traverse une solution contenant deux substances absorbantes ($\epsilon_{\lambda(1)}$ et $\epsilon_{\lambda(2)}$) à des concentrations respectives c_1 et c_2 :

$$A_1 = \log \frac{\Phi_0}{\Phi_1} = \epsilon_{\lambda(1)} \cdot \ell \cdot c_1$$

$$A_2 = \log \frac{\Phi_0}{\Phi_2} = \epsilon_{\lambda(2)} \cdot \ell \cdot c_2$$

l'absorbance résultante sera égale à :

$$A = A_1 + A_2 = (\epsilon_{\lambda(1)} \cdot c_1 + \epsilon_{\lambda(2)} \cdot c_2) \cdot \ell$$

La détermination de la constante de l'équilibre (α), dans un milieu donné, se fait en deux stades :

– Le tracé de la courbe d'absorption (figure 13) des deux formes In_a et In_b de l'indicateur à la concentration c , A_a et $A_b = f(\lambda)$ permet de choisir la longueur d'onde optimale pour laquelle la différence d'absorbance est maximum entre les deux formes (par exemple $\lambda_{opt} \approx 580 \text{ nm}$ pour le rouge de crésol).

– Le tracé de la courbe $A = f(pH)$ à 580 nm (figure 14) sur laquelle on observe un point d'inflexion lorsque $[In_a] = [In_b] = c/2$. L'ordonnée de ce point est égale à :

$$A = \frac{A_a + A_b}{2}$$

et son abscisse à $pH = pK_a$ (pK_a du rouge de crésol = 8,3).

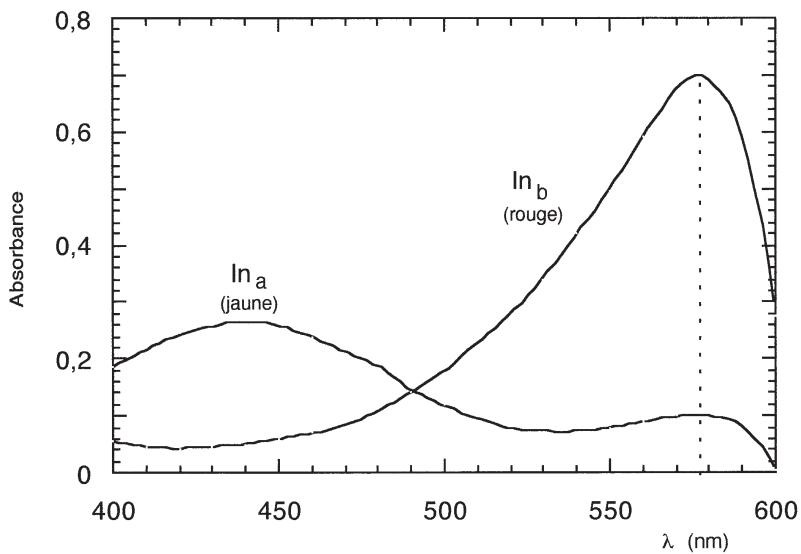


Figure 13 : Courbe expérimentale d'absorption du rouge de crésol.

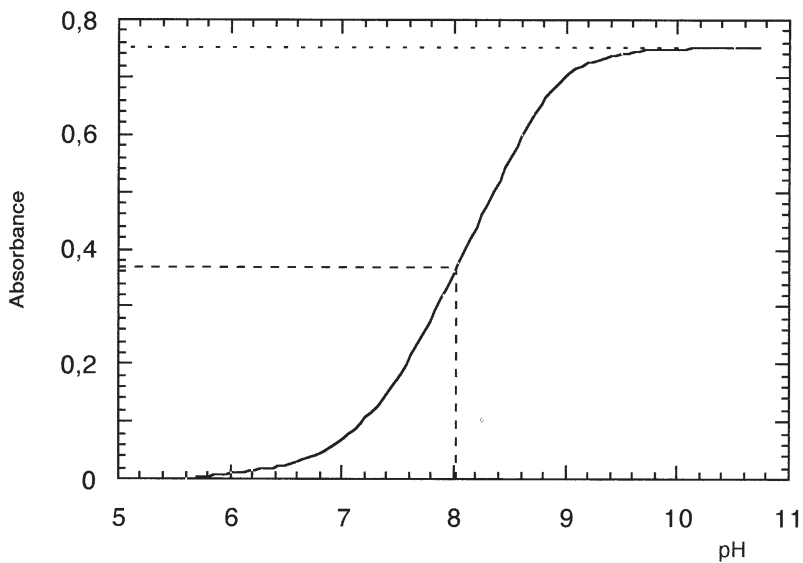


Figure 14 : $A = f(pH)$ expérimental du rouge de crésol.

On peut vérifier les résultats expérimentaux suivants :

	λ_{opt}	pK_a
bleu de bromophénol	600 nm	4,2
rouge de méthyle	530 nm	5,1
bleu de bromothymol	620 nm	7
etc.		

Cas des indicateurs colorés redox

Une transposition des expériences spectrophotométriques précédentes permet de déterminer le potentiel standard apparent $E^{o'}$ d'un indicateur redox. En effet :

$$E = E^{o'}(In_{ox} / In_{red}) + \frac{0,06}{v} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$$

Lorsque $[In_{ox}] = [In_{red}]$, la courbe $A = f(E)$, que l'on peut obtenir, par exemple, par ajout d'un oxydant (Ce^{IV} , ...) dans la solution de l'indicateur, admet un point d'inflexion pour $A = \frac{A_{ox} + A_{red}}{2}$; son abscisse correspond à la valeur de $E^{o'}$ cherchée.

Cas des indicateurs colorés de complexométrie

On ne peut bien comprendre le comportement (la stabilité) d'un complexe coloré que si l'on connaît la valeur de sa constante apparente de formation. Parmi les nombreuses méthodes envisageables pour cette détermination, nous citerons :

• La potentiométrie

□ Formation de $Cu(NH_3)_4^{2+}$ (réaction spécifique de Cu_{aq}^{2+}).

$$\beta'_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_{aq}}{[Cu_{aq}^{2+}] \cdot [NH_3]_{aq}^4}$$

Dans une cellule potentiométrique (E.C.S électrode de cuivre) si les ions Cu_{aq}^{2+} , à la concentration c_0 , contenus dans une solution donnée sont pratiquement tous complexés par un excès (connu) de NH_3 , la mesure de la f.é.m. donne immédiatement accès à la valeur de β'_4 car :

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = k \cdot c_0$$

avec k = facteur de dilution

$$\text{f.é. m.} = E^{o'} (Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}) - E_{réf} + 0,03 \log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_{aq}}{[NH_3]_{aq}^4} - 0,03 \log \beta'_4$$

Ici : $\beta'_4 = 10^{12,6}$

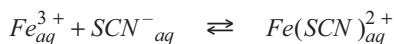
□ Formation de $Fe(SCN)_{aq}^{2+}$ (cf. § 2.3.3.)

On verse $v \text{ cm}^3$ de SCN^- dans une solution contenant un mélange de Fe_{aq}^{3+} et de Fe_{aq}^{2+} en milieu $HClO_4$.

La courbe potentiométrique $E = f(v)$ donnant :

$$\text{f.é. m.} = E^{o'} (Fe_{aq}^{3+} / Fe_{aq}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe_{aq}^{3+}]}{[Fe_{aq}^{2+}]} - E_{réf}$$

montre un saut de potentiel lorsque Fe_{aq}^{3+} est complexé. Puisque dans cette expérience $[SCN^-]$ reste suffisamment faible devant $[Fe_{aq}^{3+}]$, on peut admettre que seul le complexe $Fe(SCN)_{aq}^{2+}$ se forme.



avec :

$$K'_{f'} = \beta' = \frac{[Fe(SCN)_{aq}^{2+}]}{[Fe_{aq}^{3+}] \cdot [SCN^-]_{aq}} = 10^{2,5}$$

• La spectrophotométrie

□ Formation de $Fe(SCN)_{aq}^{2+}$. On introduit des quantités croissantes d'un thiocyanate dans plusieurs séries d'échantillons de Fe_{aq}^{3+} . Les mesures d'absorbance (à 480 nm) permettent de tracer des droites de BEER-LAMBERT : $A = f([SCN^-])$. Les rapports des valeurs des absorbances, pour différentes valeurs de $[Fe_{aq}^{3+}]$ à $[SCN^-]_{aq}$ constante, donnent facilement une valeur expérimentale de $K'_{f'} \approx 10^{2,5}$ qui tient compte des différents complexes détectés à cette longueur d'onde [67], [68].

CONCLUSION

Nous avons montré que les expériences (et les références bibliographiques qui s'y rapportent) susceptibles d'être retenues pour traiter le thème sont extrêmement nombreuses et variées.

Compte tenu de l'ampleur du sujet, il convient d'aborder toute étude liée à ce thème par la définition préalable d'un objectif limité et précis ; celui-ci justifie le choix :

- des expériences retenues : intérêt scientifique, introduction d'une notion, vérification et reproductibilité d'une loi, interprétation de phénomènes à un niveau donné,
- du fil directeur qui a présidé à l'élaboration pédagogique d'une séquence expérimentale.

La notion «d'indicateur coloré» qu'elle soit étudiée en elle-même ou utilisée dans ses domaines d'application se révèle particulièrement féconde pour aborder par l'expérience de nombreux concepts physico-chimiques.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient J. ÉBERLÉ pour avoir bien voulu leur faire bénéficier de ses conseils.

POUR EN SAVOIR PLUS⁸

- F. BRENON-AUDAT, F. RAFFLEGEAU et D. PRÉVOTEAU : «*Chimie inorganique et minérale*» - Dunod, 1995. [27]
- G. CHARLOT : «*Analyse qualitative*» - Masson, 1963 et «*Chimie analytique quantitative*», 6^e édition, Masson, 1974. [26] et [17]
- A. DURUPHY, M. DUBUSC, M. GIACINO et A. JAUBERT : «*Chimie Option Sciences Expérimentales, première S*» - Hachette, 1994. [6]
- D. C. HARRIS : «*Quantitative Chemical Analysis*» - 4^e édition, Freeman, 1995. [24]

8. NDLR : Les auteurs ont fourni une bibliographie très complète à l'appui de cet article. Elle figure à la rubrique «l'UdP au fil des mois» du serveur UdP sur Internet :
http://www2.cnam.fr/~haage/UDP_test/index.htm
Elle peut également être envoyée en version «papier» à tout collègue qui en fera la demande au secrétariat de l'UdP.

- R. MAHÉ, J. FRAISSARD : «*Équilibres chimiques en solution aqueuse*» - Masson, 1989. [8]
- Olympiades de la Chimie, «*Premier et deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades de la Chimie*», 1990, 1994. [33] et [44].
- J. SARRAZIN et M. VERDAGUER : «*L'oxydoréduction*», Ellipses, 1991. [13]