

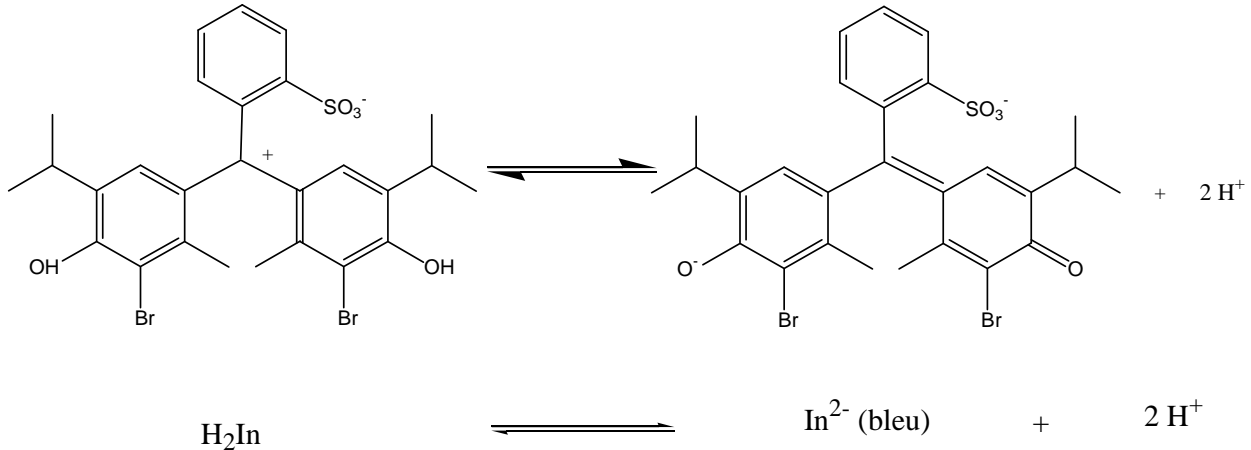
# T.P. C6 : Détermination du pKa d'un indicateur coloré acidobasique : le Bleu de Bromothymol

Objectif du T.P. :

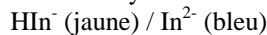
- Comprendre le mode de fonctionnement d'un indicateur coloré.
- Déterminer le diagramme de distribution des formes acide, notée  $HIn$ , et basique, notée  $In^-$ , du Bleu de Bromothymol en fonction du pH.
- En déduire le domaine de prédominance de ces espèces en fonction du pH.
- En déduire les  $K_a$  de cet indicateur coloré acidobasique.

## I.- Caractéristique du bleu de Bromothymol

C.1. : Le bleu de bromothymol est un diacide  $H_2In / In^-$  :



En solution aqueuse, on peut considérer que le bleu de bromothymol est un monoacide :



Q.2. : A partir de sa formule topologique, donner la formule brute du bleu de bromothymol ainsi que sa masse molaire moléculaire (on rappelle que, dans une formule topologique, les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone ne sont pas représentés. Par convention, les atomes de carbone se trouvent aux sommets des lignes brisées et portent chacun autant d'atome d'hydrogène que nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet).

## II.- Recherche des longueurs d'onde du maximum d'absorption pour chacune des deux formes acide et basique

E.3. : Préparer trois béchers A, B et N contenant :

Bécher A : 10 mL (mesurés à l'éprouvette graduée) de solution ( $S_a$ ) d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Bécher B : 10 mL (mesurés à l'éprouvette graduée) de solution ( $S_b$ ) d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire volumique  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Bécher N : 10 mL (mesurés à l'éprouvette graduée) d'eau du robinet.

Puis ajouter dans chaque bécher, à l'aide de la burette graduée présente sur le bureau, 1,0 mL de la solution ( $S_{ind}$ ) de bleu de bromothymol de concentration molaire volumique  $C_{ind} = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Enfin, agiter chaque mélange.

Q.4. : Pourquoi une mesure de volume à l'éprouvette graduée suffit-elle ici ?

Q.5. : Quelle est la couleur de chaque solution ?

Q.6. : En déduire les couleurs des espèces chimiques acide et basique  $HIn$  et  $In^-$  sachant que la forme acide prédomine en milieu acide et que la forme basique prédomine en milieu basique. Comment expliquer la couleur de la solution contenue dans le bécher N ? (cette teinte est appelée **teinte sensible de l'indicateur coloré**).

E.6. : On a préparé trois cuves très propres contenant :

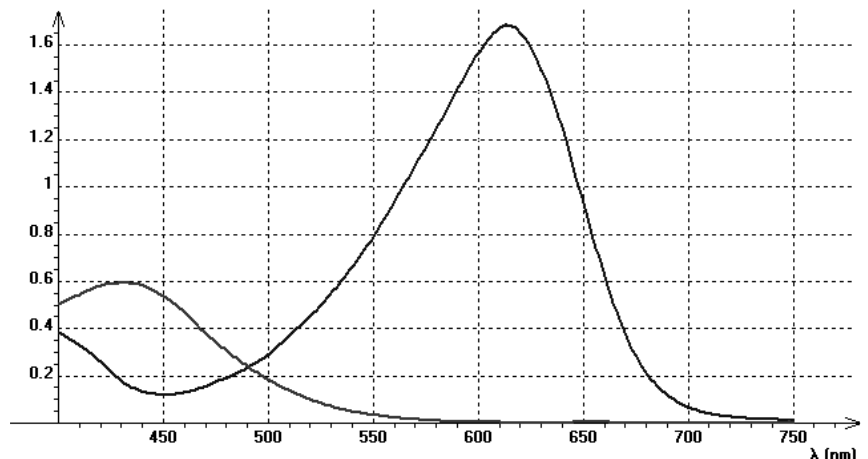
Cuve 0 : de l'eau distillée.

Cuve 1 : la solution du bécher A.

Cuve 2 : la solution du bécher B.

E.7. : On a rapporté ci-contre les spectres des solutions A et B (disponible sur le site).

Q.10. : Identifier le spectre de A et celui de B. Justifier. En déduire la longueur d'onde du maximum d'absorbance :  $\lambda_{max}$  pour chacune de ces solutions. Relever également la valeur de l'absorbance maximale.



Solution	A	B
$\lambda_{\max}$ (nm)		
$A_{\max}$		

Q.11. : Si l'on veut n'étudier que l'absorbance d'une seule espèce, quelle longueur d'onde doit-on choisir ? Justifier votre réponse par deux arguments :  $\lambda_{\max} = \dots\dots\dots$ nm.

### III.- Détermination de [HIn] et [In<sup>-</sup>] en fonction du pH

#### 1) Principe de la démarche

C.12. : Pour déterminer le domaine de prédominance (en intervalle d'unité de pH) des formes acide HIn et basique In<sup>-</sup> du bleu de bromothymol, il faut disposer de solutions de cet indicateur dans lesquelles les quantités en forme acide et basique sont variables, à **concentration molaire apportée c en indicateur coloré bleu de bromothymol (toutes formes confondues) constante**.

Une série de solutions (S<sub>i</sub>) de pH croissant est préparée à l'aide de solution de soude et d'une quantité constante de solution (S<sub>BR</sub>) de « Britton-Robinson » : cette dernière a une composition telle que son pH varie **linéairement** avec la quantité d'ion hydroxyde HO<sup>-</sup> (aq) ajoutés.

Ensuite, on ajoute, à volume constant V de chaque solution (S<sub>i</sub>) ainsi préparée, un volume constant V<sub>ind</sub> d'indicateur coloré.

Enfin, une mesure de pH et une mesure de l'absorbance (à la longueur d'onde du maximum d'absorption déterminée en Q.11.) permet de tracer les diagrammes de distribution des espèces acide et basique en fonction du pH.

#### 2) Préparation des solutions (S<sub>i</sub>) (i variant de 1 à 11)

Solution (S <sub>i</sub> )	V <sub>i</sub> (mL)	Volume lu sur la burette 2 (mL)
1	4,00	<b>4,00</b>
2	4,50	8,50
3	5,00	13,50
4	5,50	19,00
5	6,00	<b>6,50</b>
6	6,50	12,50
7	7,00	19,50
8	7,50	<b>7,50</b>
9	8,00	15,50
10	8,50	8,50
11	9,00	17,50

E.13. : Ecrire sur chaque bécher de 50 mL (il y en a 11 !) utilisé le numéro i correspondant à la solution préparée (1, 2, 3 ...).

E.14. : Remplir une première burette de 20 mL avec la solution de « Britton-Robinson ».

E.15. : Remplir la seconde burette avec la solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration molaire volumique C<sub>b</sub> = 1,00.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

E.16. : Prendre le bécher numéroté i, y verser un volume V = 20 mL de solution de « Britton-Robinson », puis ajouter, à l'aide de l'autre burette le volume V<sub>i</sub> d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique C<sub>b</sub> = 1,00.10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup> selon les indications figurant dans le tableau ci-dessus (les indication en gras correspondent aux remises à zéro de la burette).

#### 3) Préparation des solutions (S'<sub>i</sub>) (i variant de 1 à 11)

E.17. : A l'aide d'une pipette jaugée, prélever 20,0 mL de la solution S<sub>i</sub> du bécher i et la verser dans un bécher numéroté i'.

E.18. : Le bécher i de 50 mL à présent inutile est rincé à l'eau distillée et séché. Il devient alors un bécher i' prêt à recevoir le prélèvement suivant de E.18.

E.19. : Dans chaque bécher i', ajouter 2,00 mL de solution (S<sub>ind</sub>) de bleu de bromothymol prélevé à la burette graduée devant.

E.20. : On a réglé le spectrophotomètre sur la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et on a fait le blanc avec la cuve 0 toujours remplie d'eau distillée pour régler le zéro du spectrophotomètre. Ce réglage sera conservé pour toutes les mesures à venir.

E.21. : Remplir, pour chaque solution (S'<sub>i</sub>), une cuve de spectrophotomètre (apporter beaucoup de soin à la propreté des cuves !) et aller mesurer l'absorbance de la solution au spectrophotomètre sur le bureau. Reporter les valeurs dans le tableau ci-après.

#### 4) Observation de la coloration et choix de la longueur d'onde de travail

Q.22. : Quelle est l'évolution de la coloration de cette série de solutions ? Justifier la technique choisie pour cette étude et le choix de la longueur d'onde  $\lambda$ .

S.23. : Dessiner les 11 béchers (une photo ferait mieux l'affaire ici).

#### 5) Mesures et tableau de résultats

E.24. : Etalonner le pH-mètre avec les solutions tampon à pH = 7 et 4 pour les solutions (S'<sub>i</sub>) de pH ≤ 7, et avec des solutions tampon à pH = 7 et 9 pour les solutions (S'<sub>i</sub>) de pH ≥ 7.

E.25. : Mesurer le pH de chaque solution (S'<sub>i</sub>). Reporter les résultats dans le tableau ci-après.

Solution (S <sub>i</sub> ' )	V <sub>i</sub> (mL)	pH	A	[In <sup>-</sup> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	[HIn] (mol.L <sup>-1</sup> )
1	4,00				
2	4,50				
3	5,00				
4	5,50				
5	6,00				
6	6,50				
7	7,00				
8	7,50				
9	8,00				
10	8,50				
11	9,00				

#### IV.- Tracé de la courbe d'évolution des concentrations des formes acide et basique du bleu de bromothymol : diagramme de distribution

##### 1) Etude préliminaire

Q.26. : En utilisant la loi de conservation de la quantité de matière, écrire la relation entre la concentration molaire volumique apportée C<sub>ind</sub> en bleu de bromothymol et les concentrations molaires volumiques effectivement présentes en forme acide HIn et basique In<sup>-</sup>.

Q.27. : Rappeler la loi de Beer-Lambert.

Q.28. : Connaissant l'absorbance maximale A<sub>max</sub> de la solution à la longueur d'onde λ<sub>max</sub> quand In<sup>-</sup> prédomine, exprimer [In<sup>-</sup>] pour les autres solutions en fonction de C<sub>ind</sub>' , A et A<sub>max</sub> (en effet, on a C<sub>ind</sub> ≠ C<sub>ind</sub>' ).

Q.29. : En considérant que , à pH élevé, seule la forme basique In<sup>-</sup> du bleu de bromothymol est présente, que vaut la concentration molaire volumique en forme acide HIn ? Exprimer [HIn] en fonction de A, A<sub>max</sub> et C<sub>ind</sub>' .

Q.30. : Exprimer C<sub>ind</sub>' en fonction de C<sub>ind</sub>. Calculer C<sub>ind</sub>' .

Q.31. : Calculer les valeurs de [In<sup>-</sup>] et [HIn] correspondant aux différentes valeurs de A et les reporter dans le tableau précédent.

##### 2) Tracé du diagramme de distribution

E.32. : Construire sur le même graphe, les courbes représentatives de l'évolution des concentrations molaires volumiques effectives [In<sup>-</sup>] et [HIn] en fonction du pH ([In<sup>-</sup>] en bleu et [HIn] en jaune).

E.33. : En déduire les domaines de prédominance des formes acide et basique de cet indicateur coloré acidobasique.

E.34. : Vérifier l'hypothèse faite à l'absorbance maximale.

E.35. : Tracer, en fonction du pH, les proportions de chaque forme.

##### 3) Détermination de la zone de virage de l'indicateur

E.36. : Déterminer cette zone, sachant qu'elle est généralement définie, pour un indicateur coloré acidobasique, par l'intervalle de pH dans lequel le rapport des concentrations molaires volumiques des espèces acide et basique est compris entre 10 et 1/10 :

$$\frac{1}{10} \leq \frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 10$$

Q.37. : Quelle est la couleur prise par la solution lorsqu'on est dans la zone de virage du bleu de bromothymol ? Justifier. On parle de **teinte sensible de l'indicateur**. Pourquoi ?

##### 4) Détermination graphique du pKa et de la constante d'acidité Ka du couple HIn / In<sup>-</sup>

E.38. : Montrer qu'un point particulier du graphique tracé au IV.-2) permet de déterminer le pKa du couple HIn / In<sup>-</sup> et donc sa constante d'acidité Ka.

##### 5) Modélisation

Q.39. : Ecrire l'expression du Ka du couple HIn / In<sup>-</sup>.

Q.40. : Déterminer en fonction de pKa et du pH, les grandeurs x et y définies par :

$$x = \frac{[HIn]}{([HIn] + [In^-])} \text{ et } y = \frac{[In^-]}{([HIn] + [In^-])}$$

Q.41 : Tracer x et y en fonction du pH avec les mêmes échelles qu'en E.36.

Q.42. : Superposer les courbes obtenues en E.36. et E.42.. Que remarque-t-on ?