

TP 7 : Détermination du pK_a d'un indicateur coloré : Le bleu de Bromothymol

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

Q1 : Ecrire l'équation de la réaction entre HIn et l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité associée à cet équilibre.

But du TP : On déterminera dans une solution aqueuse de pH connu, la valeur du rapport ; ce rapport sera mesuré par spectrophotométrie d'absorption, on en déduira le pK_a.

I – Principe de la détermination du rapport

La détermination du rapport se fait à partir des valeurs des absorbances des trois solutions suivantes, pour une longueur d'onde donnée.

Solution 1	Solution 2	Solution 3
<p>BBT à pH connu (7)</p> <p>Solution verte</p> <p>Les deux formes colorées présentes le sont à des concentrations molaires du même ordre de grandeur.</p> <p>[HIn]₁ + [In⁻]₁ = C</p> <p>Absorbance A₁ (ou A'₁)</p>	<p>BBT à pH = 1</p> <p>solution jaune</p> <p>[In⁻] << [HIn]</p> <p>Forme majoritaire : HIn</p> <p>[HIn]₂ » C</p> <p>Absorbance A₂ (ou A'₂)</p>	<p>BBT à pH = 13</p> <p>solution bleue</p> <p>[HIn] << [In⁻]</p> <p>Forme majoritaire In⁻</p> <p>[In⁻]₃ » C</p> <p>Absorbance A₃ (ou A'₃)</p>

II – Protocole opératoire

La solution de bleu de bromothymol est initialement à 0,4 g.L⁻¹.

On prépare 100 mL de chacune des solutions suivantes :

Solution S₁	Dans une fiole jaugée de 100 mL, rincée avec de l'eau de Volvic, introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec de l'eau de Volvic, homogénéiser. On obtient une solution verte S ₁ dont le pH est de 7,0.
Solution S₂	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L ⁻¹ , introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec la solution d'acide chlorhydrique et homogénéiser. On obtient une solution jaune S ₂ dont le pH » 1.
Solution S₃	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec une solution de soude à 0,1 mol.L ⁻¹ , introduire 1 mL de la solution de BBT. Compléter avec de la soude et homogénéiser. On obtient une solution bleue S ₃ dont le pH » 13.

Pour chacune des trois solutions, on trace le spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ à l'aide du spectrophotomètre (spectre rapide).

Remarque: Le blanc réactif est fait en prenant pour S₁ l'eau de Volvic de pH = 7,0 ; en prenant pour S₂, l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹; en prenant pour S₃, la soude à 0,1 mol.L⁻¹.

Q2 : Recopier l'allure des courbes d'absorbance de S₁, S₂, S₃. Remplir le tableau suivant :

$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 615 \text{ nm}$ sont les 2 longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption du BBT dans l'eau de Volvic (S₁).

	Solution S ₁	Solution S ₂	Solution S ₃
$\lambda_1 = 420 \text{ nm}$	A ₁ =	A ₂ =	A ₃ =
$\lambda_2 = 615 \text{ nm}$	A' ₁ =	A' ₂ =	A' ₃ =

III – Exploitation des graphes obtenus pour le calcul du pK_A du BBT :

Appliquons la loi de Beer-Lambert à chacune des trois solutions, S₁, S₂, S₃ :

• Pour l₁: $A_1 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_1 + \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_1$ $A_2 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_2$ $A_3 = \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_3$

En utilisant les relations du § I : $[\text{HIn}]_1 + [\text{In}^-]_1 = C$ $[\text{HIn}]_2 \gg C$ $[\text{In}^-]_3 \gg C$ on obtient :

$$A_1 = [\text{HIn}]_1 + [\text{In}^-]_1$$

$$A_1 = [\text{HIn}]_1 + (C - [\text{HIn}]_1)$$

$$A_1 = [\text{HIn}]_1 (-) + A_3 \text{ d'où}$$

• Pour l₂: $A'_1 = \epsilon_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_1 + \epsilon_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_1$ $A'_2 = \epsilon'_{\text{HIn}} l [\text{HIn}]_2$ $A'_3 = \epsilon'_{\text{In}^-} l [\text{In}^-]_3$

$$\text{d'où } A'_1 = [\text{HIn}]_1 + [\text{In}^-]_1$$

$$A'_1 = (C - [\text{In}^-]_1) + [\text{In}^-]_1$$

$$A'_1 = [\text{In}^-]_1 (-) + A'_2 \text{ d'où}$$

donc

$$\text{Or } \text{pH}_1 = \text{pK}_a + \log \text{ donc } \text{pK}_a = \text{pH}_1 - \log \text{ donc}$$

Q3 : Calculer la valeur du pKa du BBT.

IV- DOMAINE DE PREDOMINANCE DES FORMES ACIDE ET BASIQUE :

On dispose d'une solution S constituée d'un mélange de plusieurs acides (solution de Britton-Robinson) : 12,5 mL d'acide phosphorique à 1,0 mol/L + 12,5 mL d'acide éthanöïque à 1,0 mol/L + 125 mL d'acide borique à 0,10 mol/L .On complète à un litre dans une fiole jaugée . Par ajout de différents volumes de soude, dans un volume donné de S, on obtient des solutions dont le pH varie régulièrement.

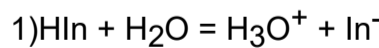
Dans des béchers numérotés de 1 à 8, verser 20,0 mL de solution S, ajouter le volume V de soude à 0,1 mol/L indiqué dans le tableau et agiter. Mesurer ensuite le pH et noter la couleur de la solution .

n°	1	2	3	4	5	6	7	8
V (mL)	10,0	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
pH								
couleur								

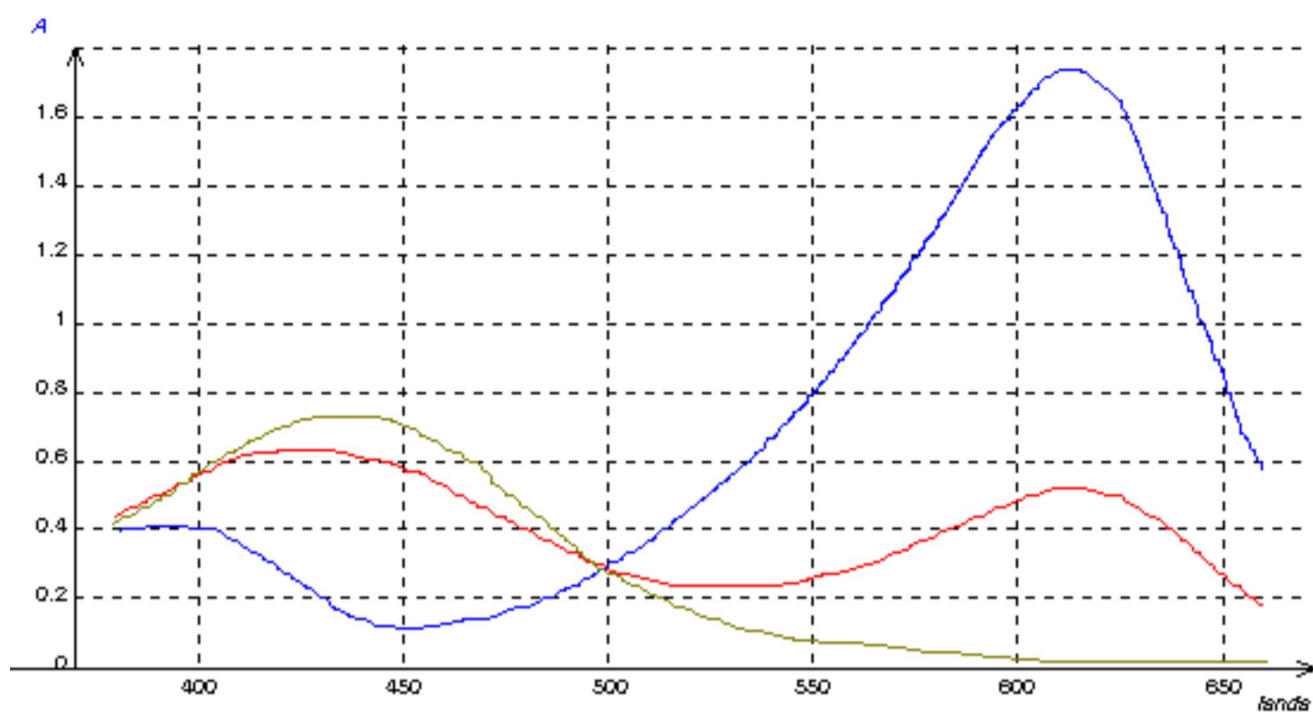
Q4 : Tracer le diagramme de prédominance des formes acide et basique du BBT en fonction du pH. Inscire sur ce diagramme la zone de virage observée ci-dessus.

Q5 : Calculer le rapport $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ dans les béchers 1, 5, 8.

TP C7 : Correction :



2)



	Solution S ₁	Solution S ₂	Solution S ₃
λ₁ = 420 nm	A ₁ = 0,625	A ₂ = 0,706	A ₃ = 0,281
λ₂ = 615 nm	A' ₁ = 0,525	A' ₂ = 0,022	A' ₃ = 1,74

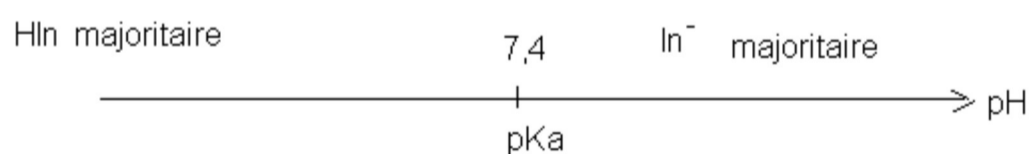
3)

$$pK_a = pH_1 - \lg\left(\frac{A_1 - A'_1}{A_3 - A'_3} * \frac{A_2 - A'_2}{A_1 - A'_1}\right) = 7 - \lg\left(\frac{0,525 - 0,022}{1,74 - 0,022} * \frac{0,706 - 0,281}{0,625 - 0,281}\right) = 7,4$$

Les tables donnent : pKa = 7,3

4)

n°	1	2	3	4	5	6	7	8
V (mL)	10,0	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
pH	10	9	8	6,8	5,9	5,3	4,7	4,2
couleur	bleu	bleu	bleu	bleu-vert	jaune-vert	jaune	jaune	jaune



La zone de virage se situe manifestement dans l'intervalle : 8-6

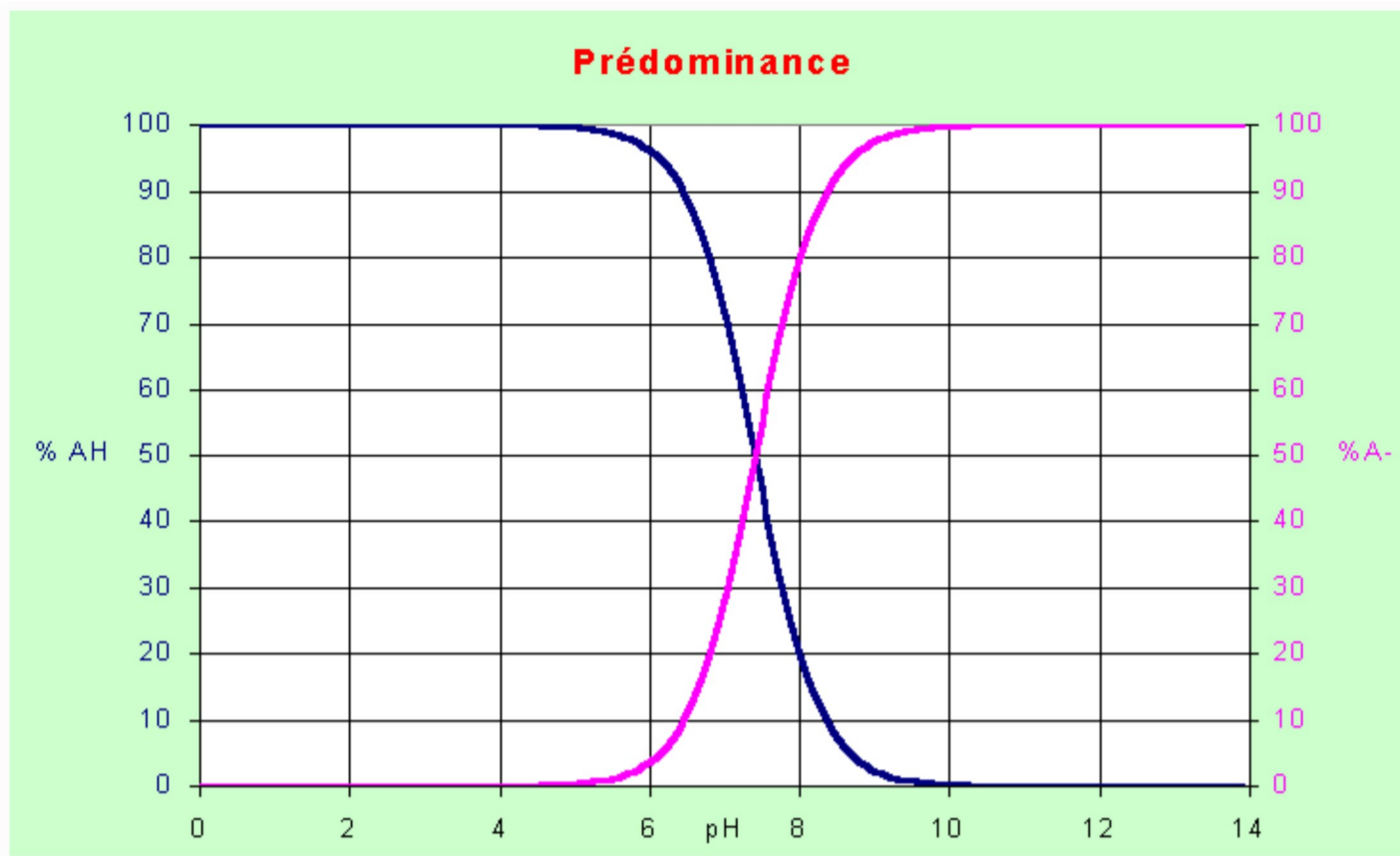
5) $pH = pK_a + \log\left(\frac{[In^-]}{[HIn]}\right)$ s'écrit aussi: $\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10^{pH - pK_a}$

ce qui donne :

tube 1 : $[In^-]/[HIn] = 10^{10 - 7,4} = 400$

tube 5 : $[In^-]/[HIn] = 0,03$

tube 8 : $[In^-]/[HIn] = 6,3 \cdot 10^{-4}$



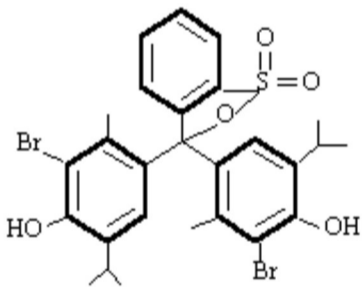
Le diagramme ci-dessus permet de retrouver ces valeurs :

tube 1 : $99,8/0,25 = 400$

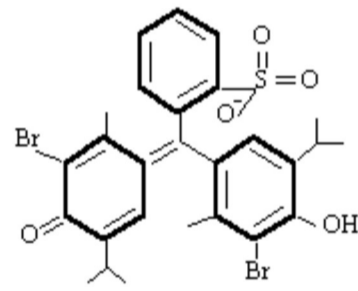
tube 5 : $3/96,9 = 0,03$

tube 8 : $0,063/99,93 = 6,3 \cdot 10^{-4}$

Supplément : les formules



L'acide HIn



La base In⁻