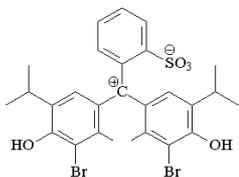
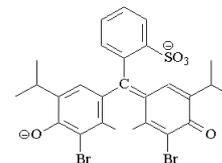


Domaines de prédominance du bleu de bromothymol



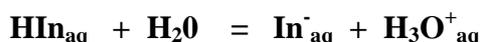
◆ Objectifs :

Etudier le mode de fonctionnement d'un indicateur coloré.
Déterminer par spectrophotométrie les domaines de prédominance de cet indicateur, et le pKa du couple associé.



◆ Principe :

● Le bleu de bromothymol peut exister sous deux formes, acide (HIn) et basique (In⁻) ; en solution aqueuse :



C'est un équilibre chimique, et la constante d'équilibre associée à cette réaction s'écrit :

$$K_a = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{In}^{-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$$

On définit également $\text{p}K_a = -\log K_a$

Soit $\text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{In}^{-}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}\right) =$

et par suite $\text{pH} =$

Les deux formes conjuguées ont des couleurs différentes en solution aqueuse : on peut donc observer directement à l'œil nu leur domaine de prédominance :

Une espèce prédomine si sa concentration est supérieure à celle de sa forme conjuguée :

Donc si la forme basique In⁻ prédomine :

et si la forme acide HIn prédomine :

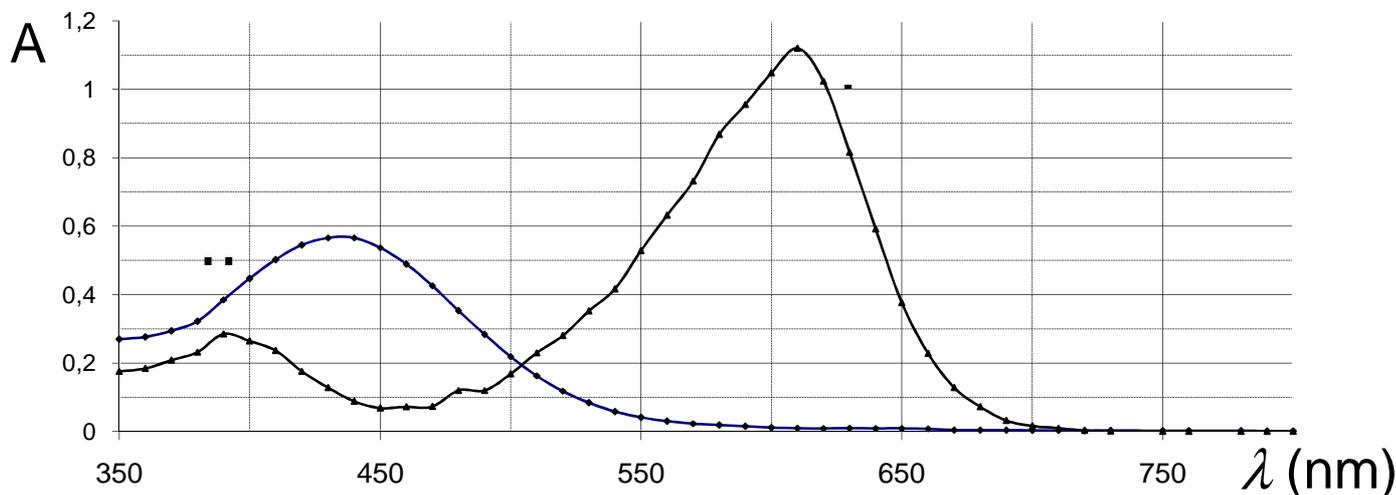
et lorsque $[\text{In}^{-}] = [\text{HIn}]$, alors :

● Les concentrations $[\text{In}^{-}]$ et $[\text{HIn}]$ sont déterminées par spectrophotométrie, pour des solutions de différents pH, mais dont les concentrations en soluté apporté (BBT) sont identiques ; les graphes de $[\text{In}^{-}]$ et $[\text{HIn}]$ en fonction du pH permettent de déterminer le pKa du couple HIn/In⁻ et les domaines de prédominance du BBT.

● On peut également tracer le graphe $\frac{[\text{In}^{-}]_{\text{eq}}}{[\text{HIn}]_{\text{eq}}}$ en fonction du pH, et en déduire le pKa du couple.

◆ Etude spectrophotométrique : choix de la longueur d'onde.

Les spectres d'adsorption des formes acide HIn et basique In⁻ sont donnés ci-dessous. Quelle longueur d'onde faut-il choisir pour déterminer le rapport $\frac{[In^-]}{[HIn]}$, connaissant la concentration en soluté apporté ?



◆ Protocole expérimental.

● Matériel et produits.

Pipette jaugée 10 mL

Pipette graduée 1 mL

Propipette

Petits bocal numérotés

Spectrophotomètre + cuves

pHmètre + sonde + solutions étalons

Solution de bleu de bromothymol à $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

● Préparation des solutions.

- Prélever dans un bécher 10 mL de chaque solution et verser dans un bécher numéroté.
- Ajouter 1 mL précisément de solution de bleu de bromothymol.
- Rassembler tous les béchers.
- Mesurer le pH de chaque solution.
- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde choisie.
- Faire le « blanc » avec une cuve remplie de solution incolore.
- Mesurer l'absorbance de chaque solution.

- Compléter le tableau suivant :

Solutions	pH	A
S1		
S2		
S3		
S4		
S5		
S6		
S7		
S8		
S9		
S10		
S11		
S12		

◆ Exploitation.

● Couleur des solutions.

- *Quelle est la couleur des solutions de BBT en milieu acide ? en milieu basique ?*
- *Ces couleurs sont-elles compatibles avec les spectres d'adsorption des espèces HIn et In^- ? justifier.*
- *Déterminer visuellement les domaines de prédominance de chaque espèce, et la zone de virage.*

● Relation entre l'absorbance et les concentrations $[HIn]$ et $[In^-]$.

- *Ecrire la relation entre la concentration en BBT apporté (c) et les concentrations $[HIn]$ et $[In^-]$: penser à la conservation de la matière !!*
- *A la longueur d'onde choisie, seule la forme In^- absorbe : écrire la relation entre l'absorbance A d'une solution de pH donné, en fonction de la concentration $[In^-]$.*
- *On considère qu'à pH élevé, seule la forme basique In^- est présente. Que vaut la concentration $[HIn]$? Que vaut $[In^-]_{max}$?*

L'absorbance atteint alors sa valeur maximale A_{max} . Exprimer A_{max} en fonction de (c).

- *Exprimer In^- en fonction de A , A_{max} , et c .*
- *Exprimer $[HIn]$ en fonction de c et de $[In^-]$.*

● Calculs de la concentration en BBT apporté.

Dans chaque bécher numéroté, contenant 10 mL d'une solution à pH déterminé, on a ajouté 1 mL de solution de bleu de bromothymol de concentration $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Calculer la concentration (c) en soluté apporté.

$n_{\text{BBT apporté}} =$ }
 Volume de solution

● Calculs avec EXCEL.

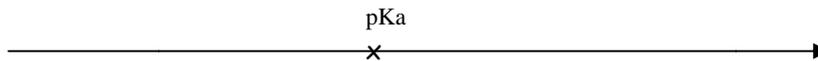
- Recopier les données nécessaires, reproduire et compléter le tableau ci-dessous.

pH	A	$[\text{In}^-]$	$[\text{HIn}]$	$\log([\text{In}^-]/[\text{HIn}])$

- Construire sur le même graphe les courbes $[\text{HIn}]$ et $[\text{In}^-]$ en fonction du pH.
- Imprimer le tableau et les courbes.
- *En déduire les domaines de prédominance des formes acide et basique de l'indicateur.*
- *Vérifier l'hypothèse faite préalablement, à l'absorbance maximale.*
- *Déterminer la zone de virage de l'indicateur coloré, sachant que la zone de virage est définie par l'intervalle de pH pour lequel la concentration de l'une des deux formes devient 10 fois plus importante que la concentration de l'autre forme :*

Comme $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$, sachant que $\log 10 = 1$, et que $\log \frac{1}{10} = -1$, quelle est l'étendue de la zone de

virage ?



Représenter cette zone de virage sur le graphe.

- Montrer qu'un point particulier de ce graphe permet de déterminer le pKa du couple HIn/In^- .
En déduire la constante d'équilibre Ka.

- Tracer la courbe pH en fonction du rapport $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$. La relation $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ est-elle vérifiée ? En déduire la valeur de pKa. Comparer à la valeur précédemment déterminée.