

TP N°6 : DETERMINATION PAR SPECTROPHOTOMETRIE DES DOMAINES DE PREDOMINANCE D'ESPECES ACIDES ET BASIQUES EN SOLUTION : CAS DU BLEU DE BROMOTHYMOLE

Matériel :

- Une pipette jaugée de 2 mL
- Une pipette jaugée de 20 mL
- 2 béchers de 50 mL
- 1 burette graduée
- Bureau prof :
 - 1 spectrophotomètre + cuves
 - pH-mètre + solution tampon 4,7,9

Produits :

- Solution de bleu de bromothymol de concentration molaire $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$
- Solution de « Britton-Robinson »
+ 3 béchers 250 mL

Pré requis : *A rappeler*

- Relation entre l'absorbance et la concentration molaire effective d'une espèce colorée en solution pour une longueur d'onde et une épaisseur de solution traversée données. Rappeler cette relation.
- Constante d'acidité d'un couple acide/base : La constante d'acidité K_A d'un couple acide / base est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide AH avec l'eau.
 - ✓ Écrire l'équation de réaction d'un acide AH avec l'eau :
 - ✓ Exprimer la constante d'acidité du couple AH / A^- :
 - ✓ Par définition, $\text{p}K_A = -\log K_A$

Objectifs :

- Comprendre le mode de fonctionnement d'un indicateur coloré.
- Déterminer par spectrophotométrie le diagramme de distribution, en fonction du pH, des formes acide et basique du bleu de bromothymol et en déduire le domaine de prédominance de ces espèces en fonction du pH.

Présentation de la démarche :

- Pour déterminer le domaine de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromothymol, il faut disposer de solutions de cet indicateur dans lesquelles les quantités en forme acide, HIn et en forme basique In^- sont variables (à concentration molaire apportée constante en indicateur). Une série de solutions de pH croissant est préparée à partir de la solution de Britton-Robinson, d'une solution de soude et d'une quantité constante de bleu de bromothymol.
- **Faire observer aux élèves l'évolution de la coloration de cette série de solutions ;** justifier ainsi la technique choisie pour cette étude, la spectrophotométrie.
- **S'il existe un domaine de longueur d'onde où seule l'une des formes de l'indicateur absorbe,** alors, en se plaçant à la longueur d'onde correspondant pour cette espèce au maximum d'absorption, il est aisé, par la mesure de l'absorbance des solutions précédemment préparées, de tracer la courbe de l'évolution des concentrations molaires des formes acide et basique du bleu de bromothymol en fonction du pH. Ce graphique est appelé diagramme de distribution des espèces.
- Concernant le choix de la longueur d'onde, l'enseignant peut proposer :
 - soit d'imposer la longueur d'onde d'étude, en l'occurrence 620 nm, à laquelle seule la forme basique In^- absorbe ; Les mesures suivantes ont été faites à 620 nm.
 - soit de demander aux élèves de la choisir, au vu des spectres d'absorption des formes acide et basique du bleu de bromothymol (donnés dans « Commentaires et compléments »).



- L'exploitation du graphique permet de déduire :
- les domaines de prédominance des espèces acide et basique de l'indicateur ;
 - le pK_A du couple HIn/In^- et donc la constante d'acidité ;
 - la zone de virage de l'indicateur coloré (ce qui permet de confirmer les observations précédentes).

I Manipulation :

Chaque binôme prendra en charges deux solutions, les résultats seront ensuite mis en commun et exploiter par tous.

Toutes les mesures de pH doivent être effectuées avec le même pH-mètre.

- Préparation de la solution S_i :
 - Prélevez, dans un premier bécher, à l'aide de la pipette jaugée, un volume $V = 20,00$ mL de solution « Britton-Robinson ».
 - Ajoutez, à la burette, le volume V_i de solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ selon les indications figurant dans le tableau au verso. **Agitez** la solution à l'aide d'un agitateur magnétique.
 - Prélevez 20,00 mL de cette solution ainsi préparée dans un second bécher.
 - Ajoutez-y 2,00 mL de solution de bleu de bromothymol à $3,00 \cdot 10^{-4}$. **Agitez.** soit (S_i) la solution ainsi préparée.
- Mesurez le pH de la solution (S_i) à l'aide du pH-mètre tout en agitant. **Inscrivez votre résultat dans le tableau du verso, ainsi qu'au tableau du professeur.**
- Mesure de l'absorbance de la solution (S_i) à l'aide d'un spectrophotomètre unique :
 - Régalez le spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda = 620$ nm et faites le blanc (cuve contenant de l'eau distillée).
 - Rincez une cuve avec la solution (S_i), remplissez-la de la même solution et mesurez l'absorbance cette solution (S_i). **Inscrivez votre résultat dans le tableau du verso.**
- Laissez la solution préparée sur la paillasse professeur.**

solution (S_i)	V_i	pH	A	$[In^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[HIn]$ (mol.L ⁻¹)
1	4,00	4,8	0,00	0,00	$2,73 \cdot 10^{-5}$
2	4,50	5,2	0,00	0,00	$2,73 \cdot 10^{-5}$
3	5,00	5,8	0,004	0,00	$2,73 \cdot 10^{-5}$
4	5,50	6,3	0,013	0,00	$2,73 \cdot 10^{-5}$
5	6,00	6,7	0,26	$0,65 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
6	6,50	7,0	0,42	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$
7	7,00	7,3	0,63	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$
8	7,50	7,8	0,89	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$0,51 \cdot 10^{-5}$
9	8,00	8,2	1,05	$2,62 \cdot 10^{-5}$	$0,11 \cdot 10^{-5}$
10	8,50	8,7	1,09	$2,72 \cdot 10^{-5}$	0,00
11	9,00	8,8	$1,094 = A_{\max}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$	0,00
12	9,50	11,0	$1,094 = A_{\max}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$	0,00

Faire observer aux élèves l'évolution de la couleur des solutions. Cela justifie l'emploi de la méthode par spectrophotométrie.

II Questions :

- Dans chaque solution la quantité de matière apportée en bleu de bromothymol se retrouve en partie sous la forme acide HIn et en partie sous la forme basique In^- . Compte tenu que les échantillons ont tous le même volume, on peut écrire, c étant la concentration molaire apportée en bleu de bromothymol : $[HIn]_{\text{init}} = [HIn]_f + [In^-]_f$



$$c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = \frac{c_{\text{BBT}} \times V_{\text{BBT}}}{V_{\text{TOTALE}}} = \frac{3,00 \cdot 10^{-4} \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{11,00 \cdot 10^{-3}} = 2,73 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{relation (1)}$$

b. Les mesures sont effectuées à 620 nm, à cette longueur d'onde seule la forme basique, In^- , absorbe.

$$A = k \cdot [\text{In}^-] \quad \text{relation (2)}$$

c. Dans une des solutions préparées (tube n°11) la concentration en forme basique est dominante (pH = 8,8) et on peut considérer qu'il n'y a pas d'indicateur sous sa forme acide $[\text{HIn}] = 0$.
Par ailleurs, l'absorbance de cette solution est maximale (1,094).

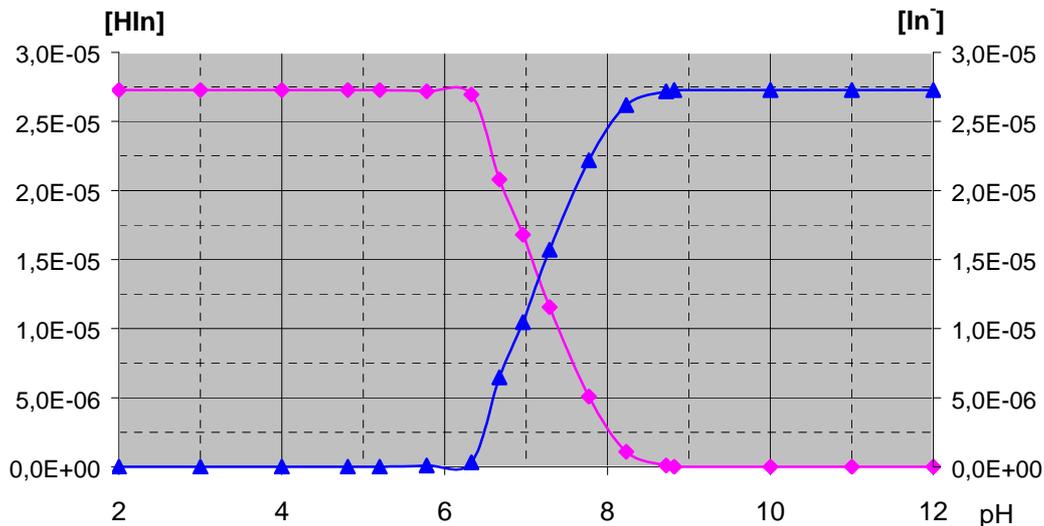
On peut écrire :

$$A_{\text{max}} = k \cdot [\text{In}^-] = k \cdot c \quad \text{relation (3)}$$

d. La combinaison des relations (2) et (3) conduit à $[\text{In}^-] = c \cdot \frac{A}{A_{\text{max}}}$.

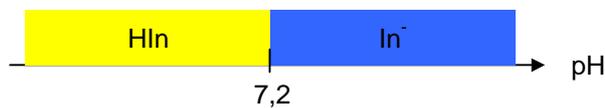
La combinaison des relations (1), (2) et (3) conduit à $[\text{HIn}] = c - [\text{In}^-] = c \cdot \left(1 - \frac{A}{A_{\text{max}}}\right)$

2) Domaines de distribution des formes acide et basique du bleu de bromothymol :



Domaine de prédominance des formes acide et basique de l'indicateur :

Il est rappelé que l'on considère qu'une forme domine devant une autre si sa concentration est supérieure ; l'espèce HIn domine devant l'espèce In^- si : $[\text{HIn}] > [\text{In}^-]$.



Vérification de l'hypothèse :

On vérifie bien sur la courbe que pour la valeur du pH égale à 8,8, l'espèce présente en solution est la forme basique In^- . **L'hypothèse faite à la question 1c est validée** : on peut considérer qu'il n'y a pas d'indicateur sous sa forme acide $[\text{HIn}] = 0$.

3) **La zone de virage est déterminée visuellement** (les solutions 1 à 11 sont disposées côte à côte). Elle peut aussi l'être graphiquement. D'après la définition proposée, l'étendue de la zone de virage d'un indicateur coloré serait de deux unités pH. Dans les tables, pour le bleu de bromothymol par exemple, la zone de virage est de 6,0 – 7,6 ; cela est dû à la prise en compte des coefficients d'absorption molaires qui sont différents pour la forme acide et pour la forme basique du bleu de bromothymol.

4) A l'intersection des deux courbes $[In^-] = [HIn] = \frac{c}{2}$ donc $pH = pK_A = 7,2$.

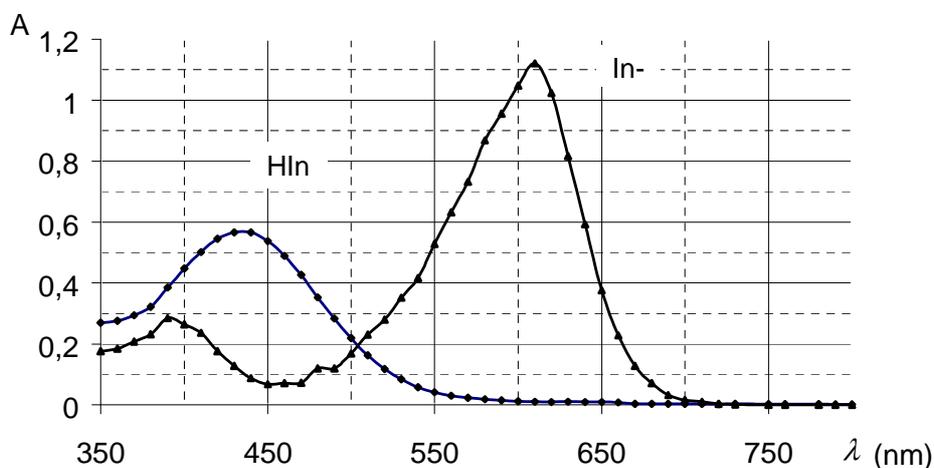
Dans les tables, à 25°C, les valeurs proposées sont :

$pK_A = 7,3$ (Charlot G. (1974). Chimie analytique quantitative I. Méthodes chimiques et physico-chimiques. Masson).

$pK_A = 7,0$ (Bernard M. Busnot F Usuel de chimie générale et minérale. Dunod)

Choix de la longueur d'onde pour faire les mesures :

Les spectres d'absorption des formes acide, HIn, et basique In^- sont donnés ci-dessous :



- Au-delà d'environ 580 nm seule la forme basique, In^- , absorbe.
- Le maximum d'absorption de la **forme basique**, In^- , se situe dans le rouge vers 620 nm. **La teinte de la solution est cyan.**
- Le maximum d'absorption de la **forme acide**, HIn, se situe dans le bleu vers 430 nm. **La teinte de la solution est jaune.**