

TP n° 12 : Comment déterminer le pK_A du couple des espèces chimiques associées au bleu de bromothymol par spectrophotométrie ?

Objectifs : Mettre en évidence des différents domaines d'absorption visible d'un indicateur coloré et en déduire la valeur de la constante d'acidité associée et son pK_A .

Principe : On détermine le maximum d'absorption d'une solution de BBT en milieu acide et en milieu basique. On réalise plusieurs solutions de BBT dans différentes solutions de pH de 4 à 10 environ. A partir des absorbances à différents pH, on déterminera les concentrations des formes acides notées « HInd » et basique, notée « Ind⁻ » du BBT. On en déduira la valeur du pK_A du BBT, c'est à dire le pH de la solution contenant autant de forme acide que de forme basique.

I. Spectres d'absorption du BBT en milieu acide et en milieu basique.

Les deux solutions de BBT en milieu acide et milieu basique.

A partir d'une solution de BBT à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, on prépare :

La solution acide en effectuant le mélange suivant :

100 mL de solution de BBT à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ + 100 mL d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ + 800 mL d'eau.

La solution basique en effectuant le mélange suivant :

100 mL de solution de BBT à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ + 100 mL de soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ + 800 mL d'eau.

- En milieu acide, le BBT est de couleur
- En milieu basique, le BBT est de couleur.....

Pour obtenir le spectre d'absorption du BBT dans les deux milieux, vous disposez de :

- un spectrophotomètre relié à un ordinateur.
- un logiciel d'acquisition.

Les différentes manipulations informatiques

- Lancer le logiciel SYNCHRONIE / Exécuter SYNCHROCHIM / Acquisition / OK
- Choisir SPECTROPHOTOMETRE JENWAY 6300 / COM 1
(le logiciel effectue automatiquement un test)
- Plage de mesure / Tracé d'un spectre /
- Début du spectre : 350 nm / Fin du spectre : 700 nm / Intervalle de mesure : 5 nm
- Désactiver la mesure de la transmittance.
- Cliquer sur Acquisition / Démarrer

- Cliquer sur oui pour recalculer la ligne de base (faire un blanc)
- Placer la cuve contenant de l'eau distillée.
- Cliquer sur démarrer.

- Introduire la cuve contenant une solution de BBT de concentration $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Lancer l'acquisition en cliquant sur OK. (Durée environ 5 min).
- Fermer à la fin de l'opération.

On obtient les courbes $A = f(\lambda)$. Imprimer ces courbes.

Enregistrer sous bureau / spectrophotométrie / courbe absorbanceBBT1 et courbe absorbanceBBT2

Déterminer les longueurs d'onde correspondantes aux maximums d'absorption du BBT en milieu acide et en milieu basique.

$\lambda_{\max}(\text{HInd}) = \dots\dots\dots \text{ nm}$ et $\lambda_{\max}(\text{Ind}^-) = \dots\dots\dots \text{ nm}$

II. Réalisation de la gamme de couleur de BBT avec une solution à pH croissant.

- Dans un bécher, prélever à la pipette jaugée, 20 mL de solution de Britton-Robinson (cette solution qui servira de solvant est un mélange d'acides qui a la propriété d'avoir un pH qui varie linéairement en fonction du pH).
- Après étalonnage du pHmètre, mesurer le pH de la solution.
- Ajouter à l'aide d'une burette graduée, un volume V de soude à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ afin d'obtenir un pH égal à 4 (On commencera l'expérience à ce pH).
- Mettre de côté ce premier bécher à pH 4.

On veut fabriquer 15 solutions de Britton-Robinson de pH croissant à partir de pH 4. Pour cela :

- Dans un nouveau bécher, on verse une nouvelle fois 20 mL de solution de Britton-Robinson.
- On ajoute le même volume V , puis on ajoute à nouveau 0,5 mL de soude.
- On mesure le pH.
- On répète cette opération 13 fois avec de nouveaux béchers et des ajouts de 0,5 mL de soude à chaque fois.

Réalisation de la gamme de couleur

- Prélever 10 mL de chaque bécher et placer les dans 15 nouveaux béchers propres et secs.
- Ajouter à la pipette jaugée, 1 mL de solution de BBT de concentration $C = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- Prendre une photo de la gamme réalisée.

III. Mesure de l'absorbance des différentes solutions de BBT.

- Sur le spectrophotomètre, se placer à $\lambda = 630 \text{ nm}$ (c'est à dire λ_{max} de la solution de BBT en milieu basique).
- Mesurer l'absorbance des différentes solutions de BBT.

IV. Résultats et exploitations des résultats.

1. Compléter le tableau fourni sur la feuille annexe après avoir répondu aux questions suivantes :

- 1.1. Quelle est la concentration du BBT dont on mesure l'absorbance ?
- 1.2. En appliquant la loi de conservation de la matière, déterminer la relation qui existe entre la concentration C en BBT, la concentration de sa forme basique $[\text{Ind}^-]$ et sa concentration en forme acide $[\text{HInd}]$.
- 1.3. Quelle est la forme prédominante du BBT dans l'acide chlorhydrique ?
- 1.4. Quelle est la forme prédominante du BBT dans la soude ?
- 1.5. L'expression de l'absorbance A en fonction de la concentration est $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ avec ε , le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique et l , la longueur de la cuve, c'est à dire l'épaisseur de la solution.
Pour une solution contenant les différentes espèces chimiques absorbantes $[\text{HInd}]$ et $[\text{Ind}^-]$, on a :
$$A = \varepsilon_{\text{HInd}} \cdot [\text{HInd}] \cdot l + \varepsilon_{\text{Ind}^-} \cdot [\text{Ind}^-] \cdot l$$
 - 1.5.1. Que devient cette expression en milieu acide ?
 - 1.5.2. Que devient cette expression en milieu basique ?
 - 1.5.3. Que devient cette expression pour la valeur $\lambda = 630 \text{ nm}$?
 - 1.5.4. Montrer que l'on peut écrire que $A_{\text{max}} = \varepsilon_{\text{Ind}^-} \cdot C \cdot l$ à pH élevé.
 - 1.5.5. Etablir la relation entre A_{max} , A , C et $[\text{Ind}^-]$.
 - 1.5.6. En déduire que $\% (\text{Ind}^-) = \frac{A}{A_{\text{max}}} \times 100$

2. Tracer sur une même feuille, les graphes $\% (\text{Ind}^-) = f(\text{pH})$ et $\% (\text{HInd}) = f(\text{pH})$.
3. Sachant que pour $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$ on a $\text{pH} = \text{pK}_A$, en déduire la valeur du pK_A du BBT.

V (soude)	pH	A	$[\text{Ind}^-]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{HInd}]$ (mol.L ⁻¹)	% (Ind ⁻)	% (HInd)
	4	0	0		0	100
		$A_{\text{max}} =$		0	100	0