



BUT : Mesures de pH et d'absorbance d'une solution aqueuse.
Déterminer la constante d'acidité d'un couple acide-base.

COMPETENCES :

Réaliser le dispositif expérimental correspondant au protocole – Réaliser une série de mesures et relever les résultats (tableau, graphique, ...) (REA) – Proposer et/ou justifier un protocole, identifier les paramètres pertinents (ANA) – Extraire des informations des données expérimentales et les exploiter – Utiliser les symboles adéquats – valider ou infirmer une information, une hypothèse (VAL)

Préalable

Jesper Neepâm-Trhønpai qui a des ancêtres suédois a toujours été attiré par les couleurs jaune et bleu ... et par la chimie des acides et des bases (comme Arrhenius et Sørensen) ! Les espèces chimiques colorées l'intéressent alors tout particulièrement et notamment les indicateurs colorés acido-basiques.

En effet, ce sont des entités chimiques étonnantes qui ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH de la solution aqueuse qui les contient.

Utilisé dès le XVIII^{ème} siècle, le premier indicateur coloré est un extrait de tournesol. Ensuite d'autres indicateurs naturels comme le chou rouge, l'artichaut ou la betterave vont être utilisés, mais leurs zones de virage sont étendues et leur utilisation peu précise.

Au cours du XIX^{ème} siècle, avec l'essor considérable de la chimie organique de nouvelles substances sont créées dont certaines vont servir d'indicateurs colorés comme la phénolphtaléine ou le bleu de bromothymol (utilisé dès 1877) qui présentent l'avantage d'avoir des zones de virage mieux délimitées.

Le bleu de bromothymol a pour formule brute $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$, son nom en nomenclature est : 4,4'-(3H-2,1-Benzoxathiol-3-ylidène)bis(2-bromo-3-méthyl-6-(1-méthyléthyl)phénol)S,S-dioxyde, et on l'appelle généralement (en toute simplicité) BBT !

Il constitue un couple acide/base dont la forme acide, notée BBTH, et la forme basique, notée BBT⁻, ont des teintes différentes en solution aqueuse : la forme BBTH colore en jaune les solutions aqueuses alors que la forme BBT⁻ les colore en bleu. Jesper est aux anges ...

Jesper récolte donc de la documentation qui doit lui permettre de déterminer, si possible avec précision, à quelles conditions le BBT est jaune ou bleu.

Document 1

Un couple acide-base AH/A⁻ est caractérisé par sa constante d'acidité K_a (dépendant de la température), définie par : $K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[AH]}$ et s'exprimant sans unité.

Le pK_a est lié à la grandeur précédente par la relation : $K_a = 10^{-pK_a}$

Document 2

Dans une solution aqueuse contenant les 2 formes AH et A⁻, les concentrations en forme acide ou basique dépendent du pH de la solution.

L'espèce prédominante dans la solution est celle dont la concentration est la plus grande.

si pH < pK_a, l'espèce acide prédomine

si pH > pK_a, l'espèce basique prédomine

si pH = pK_a alors [A⁻] = [AH]

Document 3

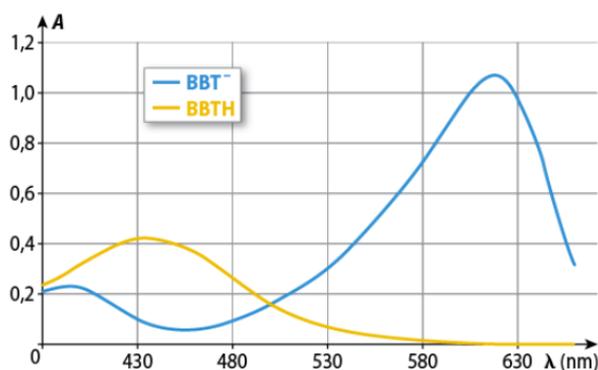
La loi de Beer Lambert (dont l'expression simplifiée est : $A = k \times c$) permet de déterminer la concentration d'une espèce colorée par la mesure de l'absorbance A.

Il faut pour cela se placer de préférence à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance pour cette espèce colorée : ci-contre les courbes pour le couple du BBT.

Remarque : L'absorbance A d'une solution contenant plusieurs formes colorées est égale à la somme des absorbances dues à chaque espèce colorée.

Document 4

Spectre d'absorption $A = f(\lambda)$ pour BBT et BBTH



Jesper décide donc de déterminer le pK_a du BBT, il faut l'aider ...

1. Préviation des mesures à effectuer

- 1.1. En utilisant les documents précédents, déterminer quel paramètre peut modifier les concentrations $[BBT^-]$ et $[BBTH]$ dans une solution aqueuse de bleu de bromothymol.

Pour déterminer le pK_a , il faut tracer les courbes $[BBT^-] = f(pH)$ et $[BBTH] = g(pH)$.

- 1.2. Justifier que la mesure de l'absorbance permettra de tracer ces courbes.

Pour obtenir uniquement la concentration de l'espèce BBT^- avec le plus de précision possible, le spectrophotomètre est réglé à 620 nm.

- 1.3. Donner 2 raisons justifiant le choix de λ_{max} pour le réglage du spectrophotomètre.

APPEL 1	Appeler le professeur pour valider ou en cas de difficulté	
---------	--	---

2. Préparation des solutions

- Chaque groupe prépare une solution en suivant le **protocole fourni par le professeur**.

3. Mesures

- Mesurer le pH de la solution préparée.
- Le « blanc » étant réalisé avec la solution A, mesurer l'absorbance **de la solution préparée**.
- Noter ces valeurs au tableau et sur la feuille bilan.

APPEL 3	Appeler le professeur pour vérification ou en cas de difficulté	
---------	---	---

4. Calculs et représentation graphique

- Compléter le tableau Excel avec les mesures de A et pH.
- Insérer un graphique contenant les 2 courbes représentant les variations $[BBT^-] = f(pH)$ et $[BBTH] = g(pH)$. Utiliser une couleur différente pour chaque courbe et affiner les échelles sur les axes.

- 4.1. Repérer quelques points et représenter, sur la fiche bilan, l'allure des 2 courbes obtenues.
- 4.2. Sur le graphique, préciser les coordonnées du point d'intersection des 2 courbes.

APPEL 4	Appeler le professeur pour vérification ou en cas de difficulté	
---------	---	---

5. Exploitation du graphique

- 5.1. Expliquer comment on peut déterminer la valeur du pK_a du couple associé au BBT.
- 5.2. Donner cette valeur et en déduire la valeur de K_a .
- 5.3. Calculer l'écart relatif avec la valeur théorique ($pK_{a(théo)} = 7,1$ à $25^\circ C$) : $\frac{|pK_{a(exp)} - pK_{a(théo)}|}{pK_{a(théo)}}$.
- 5.4. Quelles peuvent être les sources d'erreurs ?

APPEL 5	Appeler le professeur pour vérification ou en cas de difficulté	
---------	---	---

6. Comment a-t-on obtenu $[BBT^-]$ et $[BBTH]$?

Remarque : S'aider des documents pour répondre aux questions qui suivent.

L'équation de la réaction entre l'espèce BBTH et l'eau est : $BBTH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons BBT^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

- 6.1. Identifier les deux couples acide-base et écrire les demi-équations associées.
- 6.2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du bleu de bromothymol.

Quel que soit le pH, dans toutes les solutions préparées précédemment, on a : $[BBT^-] + [BBTH] = c$

Dans la solution B, on constate que le pH est largement supérieur au pK_a du couple du BBT.

- 6.3. Quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans cette solution ? Argumenter.
- 6.4. Montrer que l'on peut écrire : $[BBT^-] \approx c$?
- 6.5. Montrer que l'on peut alors déduire le coefficient de proportionnalité k (de la loi de Beer-Lambert) à partir de la valeur de l'absorbance de la solution B (notée A_B). Justifier l'unité pour k .

Le coefficient k calculé est alors le même pour toutes les solutions.

- 6.6. Quelle relation mathématique permet de calculer $[BBT^-]$ pour toutes les solutions étudiées.
- 6.7. Proposer alors le calcul permettant de déterminer $[BBTH]$ pour toutes les solutions étudiées.