

# TP n°2

## Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré

### Objectif :

La 3',3''-dibromothymolsulfonephtaléine est un indicateur coloré de pH, mieux connu sous le nom de bleu de bromothymol (BBT). Le BBT constitue un couple acido-basique, que l'on notera  $HX/X^-$ .

**Cette expérience a pour but la détermination de la constante d'acidité  $K_a$  de ce couple.**

### Travail à réaliser :

Vous disposez de trois solutions aqueuses :

- une solution ( $S_0$ ) de bleu de bromothymol, à une concentration d'environ  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- une solution aqueuse ( $S_1$ ) de dihydrogénophosphate de potassium  $K(H_2PO_4)$  ;
- une solution aqueuse ( $S_2$ ) d'hydrogénophosphate de sodium  $Na_2(HPO_4)$ .

Les solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) sont toutes deux à la même concentration, d'environ  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ), introduites en proportions variables, ont pour but de constituer des solutions tampon, c'est-à-dire des solutions de pH très stable et proche de la valeur du  $pK_a$  de ce couple  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ , soit 7,2.

Le protocole qui vous est proposé est le suivant :

- Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire précisément 2,00 mL de solution ( $S_0$ ), et diluer en complétant au trait de jauge avec la **solution ( $S_1$ )**.
- Étalonner un pH-mètre et mesurer le pH de la solution ainsi obtenue. Au besoin, ajouter une goutte ou deux de solution d'acide chlorhydrique concentré (lunettes !) pour abaisser le pH à environ 3 ou 4 unités en-dessous de la zone de virage du BBT. Grâce à un diagramme de prédominance, conclure quant à la forme acido-basique du BBT essentiellement présente.
- Au moyen du spectrophotomètre interfacé, prendre le spectre de cette solution entre 380 et 660 nm et l'afficher dans Regressi. Repérer au nm près la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption, que l'on notera  $\lambda_1$ . Relever l'absorbance de la solution à cette longueur d'onde, que l'on notera  $A_{1,MAX}$ . Interpréter la couleur de la solution.
- Recommencer les trois étapes précédentes, en diluant cette fois 2,00 mL de solution ( $S_0$ ) avec la **solution ( $S_2$ )**. Au besoin, ajouter une goutte ou deux de solution de soude concentrée (lunettes !) pour augmenter le pH à environ 3 ou 4 unités au-dessus de la zone de virage du BBT. La longueur d'onde du maximum d'absorption sera notée  $\lambda_2$ , et l'absorbance à cette longueur d'onde  $A_{2,MAX}$ .
- **Point isobestique** : en superposant les spectres des deux solutions réalisées, déterminer pour quelle longueur d'onde  $\lambda_{iso}$  ils se coupent. Montrer qu'en ce point, nommé point isobestique du BBT, les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon_{HX,iso}$  et  $\epsilon_{X^-,iso}$  sont égaux, à une valeur commune qu'on notera  $\epsilon_{iso}$ .  
Montrer alors que quel que soit le pH de la solution préparée, son spectre passera toujours par le point isobestique, tant que la concentration totale  $C_0$  de BBT sera la même.  
Appeler le professeur pour validation.
- Dans la fiole jaugée de 50 mL, constituer 5 solutions différentes, contenant chacune 2,00 mL de solution ( $S_0$ ) et un mélange des solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) afin d'obtenir différentes valeurs de pH voisines du  $pK_a$  du couple  $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$  et bien réparties dans la zone de virage du BBT. Pour cela, on introduira dans la fiole ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) dans les proportions approximatives suivantes : 10/1 ; 3/1 ; 1/1 ; 1/3 ; 1/10.  
Pour chaque solution ainsi préparer, mesurer comme précédemment son pH et son spectre.
- Dépouiller les tableaux de valeurs des spectres pour relever précisément l'absorbance aux trois longueurs d'onde déterminées dans l'étude précédente :  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_{iso}$ . On notera  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_{iso}$

les valeurs d'absorbance mesurées. Rassembler les résultats dans un tableau à 4 colonnes : pH ;  $A_1$  ;  $A_2$  et  $A_{iso}$ .

□ **Exploitation des résultats, phase 1**

À chaque pH, l'absorbance mesurée est due aux deux formes du BBT : HX et  $X^-$ . La loi de Beer-Lambert s'écrit alors :

$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_{HX,\lambda_1} \cdot \ell \cdot [HX] + \epsilon_{X^-, \lambda_1} \cdot \ell \cdot [X^-] \\ A_2 = \epsilon_{HX,\lambda_2} \cdot \ell \cdot [HX] + \epsilon_{X^-, \lambda_2} \cdot \ell \cdot [X^-] \end{cases}$$

Or pour toutes les solutions,  $[HX] + [X^-] = C_0$ , concentration identique totale du BBT, ce qui permet d'exprimer les absorbances en fonction de la concentration de l'une des formes du BBT seulement, par exemple  $[X^-]$  :

$$\begin{cases} A_1 = \epsilon_{HX,\lambda_1} \cdot \ell \cdot C_0 + (\epsilon_{X^-, \lambda_1} - \epsilon_{HX,\lambda_1}) \cdot \ell \cdot [X^-] \\ A_2 = \epsilon_{HX,\lambda_2} \cdot \ell \cdot C_0 + (\epsilon_{X^-, \lambda_2} - \epsilon_{HX,\lambda_2}) \cdot \ell \cdot [X^-] \end{cases}$$

On peut alors exprimer  $[X^-]$  en fonction de  $A_2$  dans la deuxième équation, puis remplacer dans la première. Ceci montre, après simplification, que  $A_1$  et  $A_2$  sont reliés par la relation affine suivante :

$$A_1 = \alpha \cdot A_2 + \beta$$

(avec  $\alpha = \frac{\epsilon_{X^-, \lambda_1} - \epsilon_{HX,\lambda_1}}{\epsilon_{X^-, \lambda_2} - \epsilon_{HX,\lambda_2}}$  et  $\beta = \frac{\epsilon_{X^-, \lambda_1} \epsilon_{HX,\lambda_2} - \epsilon_{HX,\lambda_1} \epsilon_{X^-, \lambda_2}}{\epsilon_{HX,\lambda_2} - \epsilon_{X^-, \lambda_2}} \ell C_0$ )

La première phase de l'exploitation consiste à placer sur un graphe les points  $A_1$  en fonction de  $A_2$ , et de déterminer la constante  $\alpha$  par régression linéaire.

□ **Exploitation des résultats, phase 2**

Afin de ne pas faire intervenir la constante  $C_0$ , qui n'est pas connue avec précision, on va utiliser les valeurs de  $A_{1,MAX}$  et de  $A_{2,MAX}$  mesurées dans la première partie de la séance.

On écrit pour cela :

$$\begin{cases} A_{1,MAX} = \epsilon_{HX,\lambda_1} \cdot \ell \cdot C_0 \\ A_{2,MAX} = \epsilon_{X^-, \lambda_2} \cdot \ell \cdot C_0 \end{cases}$$

On peut alors aisément tirer des relations de Beer-Lambert les concentrations de HX et  $X^-$  en fonction des absorbances :

$$\begin{cases} [X^-] = \frac{A_{1,MAX} - A_1}{(\epsilon_{HX,\lambda_1} - \epsilon_{X^-, \lambda_1}) \ell} \\ [HX] = \frac{A_{2,MAX} - A_2}{(\epsilon_{X^-, \lambda_2} - \epsilon_{HX,\lambda_2}) \ell} \end{cases}$$

Il reste à exprimer la constante d'acidité recherché. En échelle logarithmique, on a :

$$pH = pK_a + \log \frac{[X^-]}{[HX]} = pK_a - \log(-\alpha) + \log \frac{A_{1,MAX} - A_1}{A_{2,MAX} - A_2}$$

N.B. La constante  $\alpha$  a été déterminée lors de la phase 1 de l'exploitation.

La relation précédente peut s'écrire :

$$\log \frac{A_{1,MAX} - A_1}{A_{2,MAX} - A_2} = pH - pK_a + \log(-\alpha)$$

Ainsi, en portant sur un graphe, les valeurs de  $\log \frac{A_{1,MAX} - A_1}{A_{2,MAX} - A_2}$  en fonction du pH, on doit obtenir

des points alignés, ce que l'on va vérifier par régression linéaire. La pente de la droite modèle devrait être de 1, et son ordonnée à l'origine de  $-pK_a + \log(-\alpha)$ .

La valeur de  $\alpha$  étant connue, il ne reste plus qu'à en déduire celle de  $pK_a$ .

## **Compte-rendu, à rendre en fin de séance**

Le compte-rendu (un par binôme) doit contenir

- 1) une introduction, qui rappelle l'objectif de l'expérience et le principe de la réalisation ;
- 2) les spectres de vos sept solutions, superposés sur un seul graphe, en indiquant bien quel était le pH de chaque solution ; observe-t-on bien le point isobestique ? Évaluer la dispersion-type expérimentale  $\delta A$ .
- 3) le tableau de valeurs rassemblant les résultats pH ;  $A_1$  ;  $A_2$ .
- 4) les deux graphes demandés dans le protocole, avec les résultats commentés des régressions linéaires ;
- 5) la réponse à l'objectif, avec comparaison avec la valeur de la littérature, ainsi qu'avec la valeur trouvée par les autres groupes.

On rendra également avec le compte-rendu les grilles d'évaluation, complétées individuellement.

## **Formule utile**

### ***Loi de Beer-Lambert***

Soit une solution contenant des espèces chimiques dissoutes notés  $X_i$ .

Lorsque la solution est suffisamment diluée (chaque entité dissoute absorbe la lumière indépendamment), l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée s'exprime par :

$$A = \sum_i \epsilon_{i,\lambda} \cdot \ell \cdot [X_i]$$

... où  $\epsilon_{i,\lambda}$  est le coefficient d'absorption molaire de  $X_i$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $[X_i]$  sa concentration et  $\ell$  la longueur optique de la cuve du spectrophotomètre.

$\epsilon_{i,\lambda}$  dépend fortement de la longueur d'onde ; cette dépendance est mise en évidence en traçant le **spectre d'absorption**  $A = f(\lambda)$  de l'espèce  $X_i$  en solution.

NOM :

## Grille d'évaluation TP n°2

<b>Compétences générales</b>		A	B	C	D
<b>S'approprier</b>	Formuler l'objectif, énoncer ou rechercher la définition des termes utilisés Énoncer une problématique d'approche expérimentale Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés				
<b>Analyser</b>	Estimer les valeurs approximatives de pH à utiliser pour obtenir différentes proportions d'indicateur coloré Justifier un protocole expérimental				
<b>Réaliser</b>	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée (voir détails ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir détails ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur deux graphes				
<b>Valider</b>	Confronter un modèle à des résultats expérimentaux (voir détails ci-dessous) Comparer son résultat final aux données de la littérature et faire une analyse critique				
<b>Communiquer</b>	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible S'appuyer sur des graphes Faire ressortir les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Utiliser un vocabulaire scientifique adapté Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude, lorsqu'on l'a évaluée				
<b>Faire preuve d'initiative</b>	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

<b>Capacités spécifiques</b>
<i>utilisation du matériel</i>
Mesurer des volumes en sélectionnant le matériel adapté à la précision requise Étalonner un pH-mètre Mesurer le pH d'une solution Régler le « zéro » pour une mesure d'absorbance Prendre le spectre UV-visible d'une solution Mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure Savoir que l'incertitude est un paramètre caractérisant la dispersion des mesures Évaluer une incertitude de type A
<i>vérification d'un modèle linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel (modélisation affine) et en extraire les résultats, dont le coefficient de corrélation et les incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi linéaire

**Note :**

--