

COMMENT DÉTERMINER LA CONSTANTE D'ACIDITÉ D'UN COUPLE ACIDO-BASIQUE PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE ?

TP collectif

OBJECTIF

On se propose déterminer la constante d'acidité de différents couples acido-basiques. Dans le cas d'un couple acido-basique dont les deux formes sont colorées, on se propose de mettre en évidence les domaines d'absorption visible d'un indicateur coloré acido-basique (le bleu de bromothymol ou BBT), d'en déduire les domaines de prédominance des espèces chimiques correspondant au couple, et de déterminer le pK_a du couple

PROTOCOLE

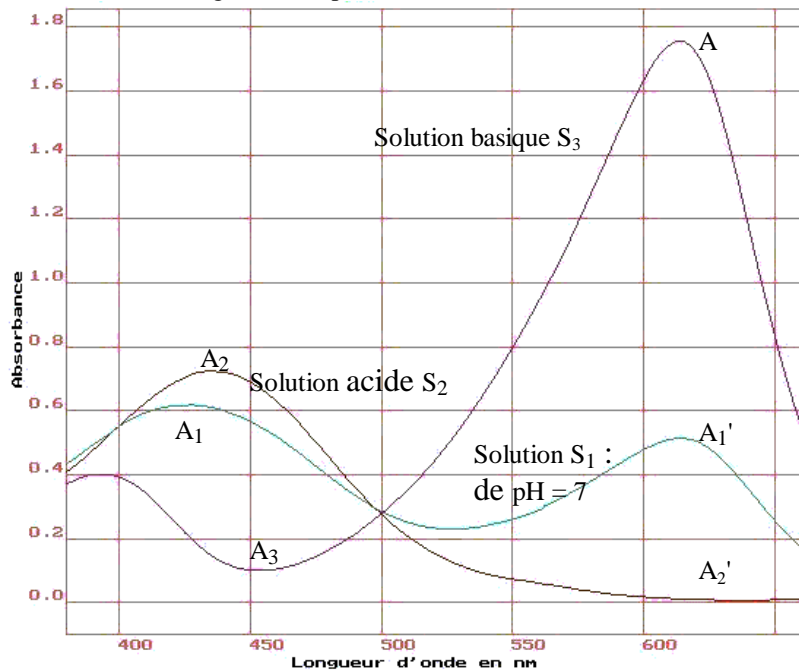
1° Préparation des solutions (chaque binôme prépare 2 solutions)

- Étalonner le pH-mètre (étalonnage effectué par le professeur ou le 1^{er} binôme).
- Dans un bécher, prélever à la pipette jaugée 20 mL de solution de Britton-Robinson
- Placer les électrodes dans la solution ainsi prélevée.
- Ajouter à la burette, un volume de solution de soude (0,100 mol/L) de façon à avoir un pH croissant (voir tableau p 2), environ toutes les demi-unités de pH voire moins.
- Une fois la solution préparée, prélever à la pipette jaugée 10 mL qui est versé dans un grand tube à essai.
- Dans le tube, ajouter 1,00 mL mesuré à la pipette jaugée de solution de BBT ($5,00 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) ; boucher puis agiter.
- Aligner les différentes solutions préparées et noter la variation de couleur.

2° Obtention du spectre d'absorption de l'indicateur coloré en milieu acide et basique (faite par le professeur)

Il convient de choisir la concentration de l'espèce absorbante afin que l'absorbance reste inférieure à la valeur maximale de 1.99 affichée par le spectrophotomètre Jenway. Une solution de bleu de bromothymol de concentration $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ convient.

- Lancer SYNCHRONIE
- Faire la ligne de blanc avec la solution de Britton-Robinson (voir ci-contre) et doit être faite au tout début de la manipulation : pour la suite, il est inutile de la refaire.
- L'étalonnage terminé, pendant la préparation des solutions, introduire la cuve contenant la solution du tube n°1 dans le spectrophotomètre et cliquez sur OK.
- Cliquer sur Fermer lorsque l'opération est terminée.
- Refaire un enregistrement pour les solutions des tubes n° 7 et n° 13.



Le maximum d'absorption est : $\lambda \approx 430$ nm pour la solution acide
 $\lambda \approx 620$ nm pour la solution basique

Sauvegarder le fichier par Menu **Fichier** **Enregistrer sous**

**Commandes de Synchronie
Configuration de l'acquisition**

Menu **Exécuter**,
Synchrochim,
Acquisition, **OK**.
 Cliquer sur **Auto-Délect**.

Au bout de quelques secondes, le programme affiche le nom du spectrophotomètre Jenway 6300 ainsi que le numéro de la voie série par laquelle il est relié à l'ordinateur (COM1 ou COM2)

Cliquer sur l'onglet **Plage de mesure** et remplir les différentes cases

Type d'analyse
 Tracé d'un spectre

Plage de mesure
 Début du spectre : 350 nm
 Fin du spectre : 700 nm
 Intervalle de mesure : 5 nm

Acquisition
 Désactiver la mesure de la transmittance.
 Cliquer sur **Acquisition**.
Démarrer

Cliquer **Oui** pour recalculer la ligne de base : cette opération consiste à « faire le blanc »

Introduire la cuve contenant l'eau distillée et cliquer sur **Démarrer**.

Le spectrophotomètre recalcule sa ligne de base c'est à dire la valeur de I_0 pour chaque valeur de λ

3• Étude des absorbances des différentes solutions

- Sur le spectrophotomètre, se placer à la longueur d'onde $\lambda \approx 620 \text{ nm}$ (refaire le blanc).
- Mesurer les absorbances, pour chacune des solutions préparées et remplir le tableau :

Tube* N°	pH	A	% In ⁻ (**)	% HIn
1	3,5			
2	4,0			
3	5,0			
4	6,0			
5	6,5			
6	6,8			
7	7,0			
8	7,2			
9	7,5			
10	7,8			
11	8,0			
12	8,5			
13	9,0			
14	9,5			

* S'il y a moins de binômes, supprimer le ou les deux premiers tubes. : les valeurs de pH ne sont pas impératives et peu importe d'avoir celles du tableau mais il faut avoir un éventail de valeurs assez large avec surtout 7-8 valeurs dans l'intervalle $6 < \text{pH} < 8$

** Voir expression page 4

EXPLOITATION

1) Solution de BBT

On appelle HIn/In⁻ le couple associé au BBT

a) Déterminer la concentration de BBT dans chaque solution préparée $C_{(\text{BBT})} =$

Établir la relation entre [HIn], [In⁻] et $C_{(\text{BBT})}$ dans toutes les solutions préparées

b) Quel est l'espèce prépondérante de l'indicateur coloré ? (justifier)

- dans le tube n°1 ?

- dans le tube n° 13 ?

c) Justifier les observations lors de l'étude des spectres ainsi que l'échelle de couleur après la préparation des différentes solutions.

Terminale S

2) Loi de Beer Lambert

Pour une espèce colorée : $A = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot c$ Lorsqu'il y a plusieurs espèces absorbantes : $A = L \sum_i \epsilon_{\lambda_i} \cdot []_i$

a) Expliquer ce que représente chacun de ces termes et son unité.

b) Écrire l'expression de l'absorbance A pour le bleu de bromothymol.

Que devient cette expression en milieu acide (dans le tube n°1) ? En milieu basique (dans le tube n°13) ?

À la longueur d'onde $\lambda \approx 620$ nm, quelle est l'espèce absorbante ?

Dépend-elle de la valeur du pH ? Expliquer la réponse.

À partir de l'étude des résultats expérimentaux, montrer que pour $\lambda \approx 620$ nm, on peut écrire que $\epsilon_{\lambda \text{HIn}} \approx 0$.

En déduire la relation : $A = L \cdot \epsilon_{\lambda \text{In}^-} \cdot [\text{In}^-]$.

Montrer que pour $\lambda \approx 620$ nm, on peut écrire : $A_{\text{max}} = L \cdot \epsilon_{\lambda \text{In}^-} \cdot C_{(\text{BBT})}$

c) À la longueur d'onde $\lambda \approx 430$ nm, quelles sont les espèces absorbantes selon les valeurs du pH ? Une relation linéaire entre A et la concentration d'une seule espèce colorée HIn ou In⁻ peut-elle être établie pour cette longueur d'onde ?

Conclure sur la nécessité de choisir la longueur d'onde $\lambda \approx 620$ nm

3) a) Établir la relation entre $[In^-]$, $C_{(BBT)}$, A et A_{max} et en déduire le pourcentage en espèce basique : $\% (In^-) = \frac{A}{A_{max}} \times 100$.

c) En déduire l'expression de $\%(HIn)$

Remplir les colonnes du tableau ci-dessus relatives aux pourcentages des espèces.

4) Tracer le graphe $\% (\text{espèce}) = f(\text{pH})$ (Pour le compte rendu, faire le graphe sur Excel)

5) Lorsque les espèces acide HIn et basique In^- sont en proportions égales, on détermine le pK_a du couple acide-base en utilisant la relation $pK_a = pH$.

En déduire le pK_a du couple des espèces associées au bleu de bromothymol.

Amélioration possible :

Après avoir montré que $\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A}{A_{max}-A}$, faire le graphe $pH = \log \left(\frac{A}{A_{max}-A} \right)$ pour les 5-6 valeurs de pH autour du pK_a trouvé précédemment. En exploitant le graphe obtenu, montrer que l'on a bien la relation $pH = pK_a + \log \left(\frac{[In^-]}{[HIn]} \right)$.