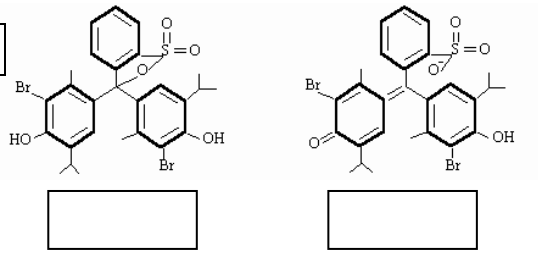
http://lefevre.pc.free.fr	TP Chimie 5	Détermination des domaines de prédominance du BBT	TS

Objectifs : - *Réinvestir la méthode d'analyse par spectrophotométrie pour déterminer, en fonction du pH, les domaines de prédominance d'un indicateur coloré acido-basique*
- *Déterminer la zone de virage de l'indicateur coloré et la valeur du pK_a du couple A/B mis en jeu*

Etude préliminaire

1. Présentation des deux formes acide et basique

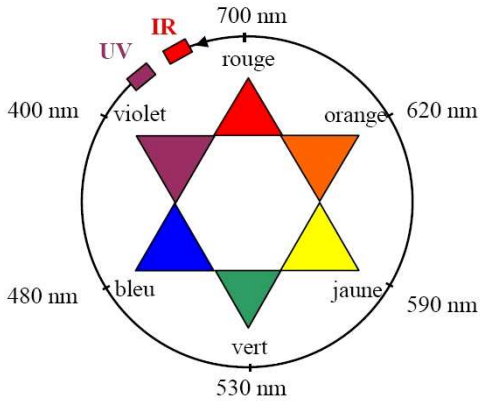


Le bleu de bromothymol ou BBT est un indicateur coloré acido-basique pouvant exister sous deux formes : la forme acide $C_{27}H_{28}O_5Br_2S$, notée **HIn** et la forme basique $C_{27}H_{27}O_5Br_2S^-$, notée **In^-**.

Le BBT est en fait un mélange en proportions variables des 2 formes d'un même couple HIn / In^-.

1.1. Reconnaître chacune des deux formes d'après les formules précédentes.

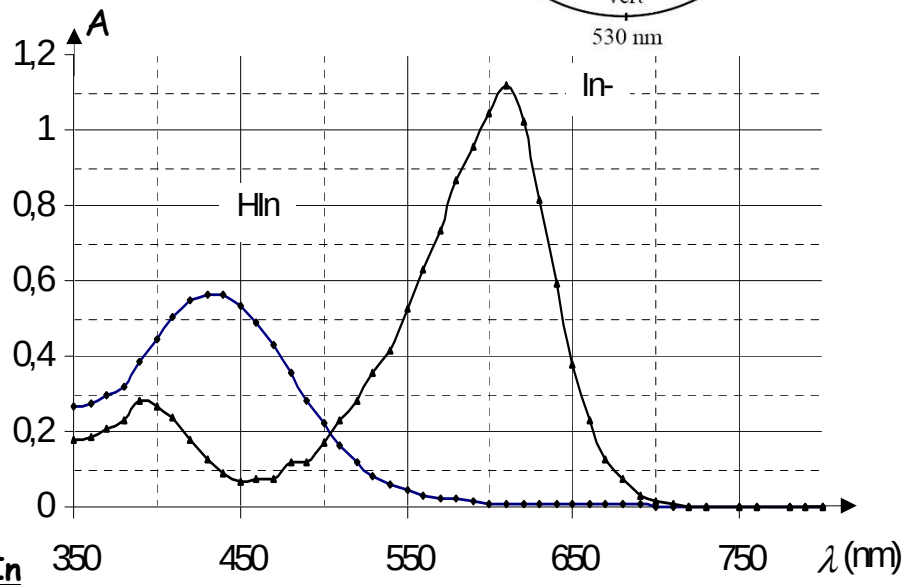
2. Spectre d'absorption des espèces acide et basique



Le graphe ci-dessous représente les spectres d'absorption des formes acide HIn et basique In^- du BBT en solution.

2.1. Pour quelle longueur d'onde λ_a l'absorbance de la forme acide HIn est-elle maximale ?
2.2. Quelle est la couleur de la radiation correspondante ?
2.3. Quelle est alors la couleur d'une solution de BBT contenant la forme acide HIn de l'indicateur coloré ?

2.4. Pour quelle longueur d'onde λ_b l'absorbance de la forme basique In^- est-elle maximale ?
2.5. Quelle est la couleur de la radiation correspondante ?
2.6. Quelle est alors la couleur d'une solution de BBT contenant la forme basique In^- de l'indicateur coloré ?
2.7. Pour $\lambda = \lambda_b$, que peut-on dire de l'absorbance de la forme acide HIn ?



3. Pourcentage en espèces In^- et HIn

Une solution de BBT contient les formes acide et basique de l'indicateur coloré.

On a donc : $n(BBT) = n(HIn) + n(In^-)$ ou, en notant C la concentration

$C = [HIn] + [In^-]$ de la solution de BBT

Pour $\lambda = \lambda_b$, l'absorbance due à la forme acide HIn est nulle donc pour l'absorbance du BBT : $\boxed{A = \varepsilon(\lambda_b).\ell.[In^-]}$.

Attention ! Cette relation ne veut pas dire que [HIn] = 0 : la forme HIn du BBT peut être bien présente dans la solution mais son absorbance est nulle !!!

Pour $\lambda = \lambda_b$, si le BBT se trouve uniquement sous la forme In^-, alors $[In^-]$ est maximale et vaut C et l'absorbance serait maximale : $\boxed{A_{max} = \varepsilon(\lambda_b).\ell.C}$.

Pour $\lambda = \lambda_b$, si le BBT se trouve uniquement sous la forme HIn, alors $[In^-] = 0$ et l'absorbance est nulle : $\boxed{A_{min} = 0}$.

3.1. Pour $\lambda = \lambda_b$, établir une relation entre A, A_{max}, C et $[In^-]$.

3.2. Montrer que le pourcentage d'espèce basique In^- noté P_b présente dans la solution vaut : $\boxed{P_b = \frac{A}{A_{max}} \times 100}$

3.3. En déduire le pourcentage d'espèce acide HIn noté P_a présente dans la solution.

Protocole expérimental

1. Préparation des solutions de pH différents

Le travail doit être réparti entre deux « binômes », soit 4 élèves : le premier « binôme » prépare les 5 premières solutions (S_1 , S_2 , … S_5) et le second les quatre suivantes (S_6 , S_7 , … S_9).

☞ **Préparation d'une solution S_i :**

- Prélever **à l'aide d'une pipette jaugée** un volume V = 20,0 mL de solution de « Britton-Robinson », la verser dans un bécher. Recommencer pour les 4 autres solutions à préparer. On numérotera soigneusement chaque bécher.

Remarque : cette solution particulière de « Britton-Robinson » est un mélange d'acides particuliers qui, par ajout de volumes croissants de soude, permet d'obtenir des solutions de pH croissants.

- Ajouter, **à la burette graduée**, dans chacun des béchers, un volume V_i de soude de concentration molaire 0,10 mol.L^{-1} selon les indications figurant dans le tableau ci-dessous.

S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
V_i (mL)	4,00	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	9,00

2. Mesures

a. Mesures de pH

Chaque « binôme » étalonne le pHmètre (voir notice sur l'appareil) et mesure les pH des différentes solutions S_i qu'il a préparées. Les résultats seront mis en commun et consignées dans le tableau ci-dessous.

b. Couleurs de l'échelle de teinte et mesures de l'absorbance

☞ ***Echelle de teinte :***

- Prélever 10,0 mL de chacune des solutions ainsi préparées et verser chaque prélèvement dans un T.A.E. préalablement numéroté (de S_1 à S_9).
- Y ajouter 1,00 mL de solution de l'indicateur coloré BBT de concentration C = 3,00.10^{-4} mol.L^{-1}. Compléter la 3ème ligne du tableau en observant les 9 T.A.E. qui constituent **l'échelle de teinte**.

S_i	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9
pH									
Couleur									
A									
P_b									
P_a									

☞ ***Réglage du spectrophotomètre :***

- Choisir sur le sélecteur du module *Photocolor*, la valeur de longueur d'onde λ = 625 nm.

Remarque importante : *dans tous les cas, sélectionner la DEL et alimenter en tension le module au moins 5 minutes avant les prises de mesures pour avoir une bonne stabilisation des circuits.*

- Ouvrir le logiciel *Orphy GTS2 2003*.
- Régler les ***paramètres d'acquisition*** :
  - Voie d'acquisition (à activer en cliquant 2 fois dessus) : « EA6 prise C » ; « Grandeur : U » ; « Affichage : +/- 500 mV et cocher V > 0 »
  - Mode d'acquisition (cliquer sur « mode ») : « entrée clavier » ; « ligne » ; « axe vertical »
  - Entrée de données au clavier (cliquer sur « clavier ») : « symbole : pH » ; « Min : 0 » ; « Max : 14 »

☞ ***Mesures de l'absorbance :***

- Préparer 9 cuves à spectro et remplir au 2/3 chaque cuve de chacune des solutions de l'échelle de teinte.
- Placer la solution S_1 dans l'appareil (cuve bien verticale), fermer correctement le volet d'occultation pour éviter l'entrée de lumière parasite. Saisir la valeur correspondante de « pH », **attendre quelques instants la stabilisation de la mesure courante (10 à 15 s)**, puis valider le point en cliquant sur la touche « Entrée ».
- Procéder de même pour chacune des autres solutions (S_2, S_3, …).
- Observer le tracé progressif à l'écran des variations du pourcentage du flux lumineux Φ absorbé par chaque solution (c'est en fait la tension U convertie que l'on observe… voir TPc2)
- Terminer l'acquisition en transférant les données vers *Regressi.*

- Renseigner la page courante : symbole : U ; unité : V ; cocher « nouvelle page » puis « OK ».

Exploitation des résultats

☞ Tracé des courbes :

- Dans le tableau de variables, relever la plus grande valeur de U appelée U_{max} : U_{max} = .

→ *Créer la fonction absorbance A :* type de grandeur : **grandeur calculée** ; symbole de la grandeur : **A** ; unité : ; expression de la fonction : **log (U_{max}/U)** où U_{max} doit être remplacé par la valeur notée précédemment.

- Dans le tableau de variables, relever la plus grande valeur de A appelée A_{max} : A_{max} = .

→ *Créer la fonction Pb* **:** type de grandeur : **grandeur calculée** ; symbole de la grandeur : **Pb** ; unité : ; expression de la fonction : **(A/A_{max}) x 100** où A_{max} doit être remplacé par la valeur notée précédemment.

→ *Créer la fonction Pa* **:** type de grandeur : **grandeur calculée** ; symbole de la grandeur : **Pa** ; unité : ; expression de la fonction : **100 – Pb**.

- Finir de remplir le tableau de la page précédente.
- Visualiser les deux courbes Pb = f(pH) et Pa = f(pH) sur le même graphique. Changer d'échelle des graphes : régler le pH de 0 à 14 et les pourcentages de 0 à 100.
- Imprimer le graphique.
- Une fois le graphe validé par le professeur, éteindre du module *Photocolor*, fermer les logiciels *Orphy GTS2 2003* et *Regressi*. Nettoyer votre paillasse.

☞ Questions :

1. Domaines de prédominance du couple HIn / In^-.

1.1. Déterminer l'abscisse du point d'intersection des deux courbes.

1.2. Si nous considérons le couple HIn / In^-, rappeler la relation entre pH, pKa et les concentrations des espèces [HIn] et [In^-] à l'équilibre.

1.3. Que peut-on dire du pH de la solution lorsque les concentrations des espèces acide et basique sont égales ? En déduire, à partir de l'abscisse du point d'intersection des deux courbes, le pK_a du couple HIn / In^- pour le BBT.

1.4. Compléter le graphique en indiquant les domaines de prédominance de chacune des deux formes HIn et In^- et, en vous référant à votre échelle de teintes, indiquer les couleurs correspondantes à chaque domaine de pH.

Données : *- pour pH < pKa, la forme acide du couple est prédominante.*
- pour pH > pKa, la forme basique du couple est prédominante.

2. Zone de virage d'un indicateur coloré

Données : La zone de virage d'un indicateur coloré est généralement définie par l'intervalle de pH compris entre la valeur pKa – 1 et la valeur pKa + 1.

2.1. La zone de virage déterminée visuellement avec l'échelle de teintes est-elle en accord avec cette proposition ?

2.2. Pour une valeur de pH ≤ pKa – 1, quel est le rapport entre les concentrations en espèce acide HIn et en espèce basique In^- ? Même question si le pH ≥ pKa + 1.

2.3. Calculer alors les pourcentages en forme acide P_a correspondants à pH = pKa – 1 et pH = pKa + 1. Les valeurs expérimentales confirment- elles ces valeurs calculées ?