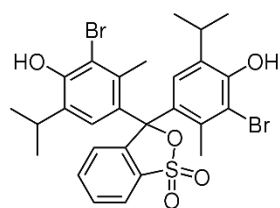


**En savoir plus qu'avec un diagramme de prédominance...**

.....
 Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acide/base. Sa structure est complexe (cf ci-contre sa représentation topologique) et nous choisissons de le noter ici HIn/In^- . Le BBT désigne le couple et donc aussi bien l'acide que la base. On cherche ici à estimer la proportion de chacune des deux formes en fonction du pH de la solution. Pour ceci on utilise des mesures d'absorbance.

A. Les différentes teintes du bleu de bromothymol

Comme on l'a déjà vu, la forme acide du BBT est jaune, la forme base est bleue.

Représenter le diagramme de prédominance du BBT en sachant que sa zone de virage (dans lequel est le pK_a) est comprise entre 6,0 et 7,6. On notera les deux formes HIn et In^- en indiquant les couleurs.

B. Relations entre les concentrations de HIn et In^- et l'absorbance

On donne ci-contre les spectres d'absorption des deux formes du BBT en fonction de la longueur d'onde.

Nous disposons de colorimètres qui peuvent faire des mesures aux longueurs d'ondes suivantes :

470 – 525 – 570 – 590 – 605 – 626 – 660 nm

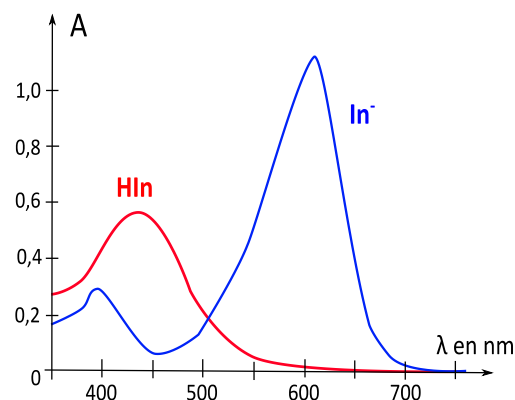
1. Indiquer les longueurs d'onde possibles pour que l'absorbance mesurée ne dépende que de la forme bleue In^- du BBT.

2. Écrire la loi de Beer-Lambert pour cette longueur d'onde en fonction de $[\text{In}^-]$. (on note cette relation ❶)

Vous disposez d'une solution de BBT de concentration C , ainsi qu'une solution de soude et une solution d'acide chlorhydrique.

3. A l'aide de deux pipettes plastiques et de quelques gouttes des solutions, produire une solution jaune (HIn prédominant) puis bleue (In^- prédominant) et vérifier que les absorbances de ces deux solutions à la longueur d'onde choisie valident le choix de la longueur d'onde. On indiquera les mesures faites. On n'oubliera pas d'étalonner le colorimètre avant la première mesure.

4. La quantité de matière se conservant, on peut écrire, quel que soit le pH : $n_{\text{BBT ini}} = n_{\text{HIn f}} + n_{\text{In}^- \text{ f}}$. Pour un volume V constant, en déduire l'expression de $[\text{HIn}]_f$ en fonction de C et $[\text{In}^-]_f$. C'est la relation ❷.

**C. Tracé du diagramme de distribution du couple HIn/In^-**

Plusieurs solutions S_i , de pH et donc de couleurs différentes, vont être fabriquées. Chaque binôme de la classe en fabrique deux. On mesure leur pH et leur absorbance à $\lambda = 626 \text{ nm}$. On en déduit $[\text{In}^-]$ par la relation ❶, puis $[\text{HIn}]$ par la relation ❷. On tracera finalement le graphe représentant ces deux

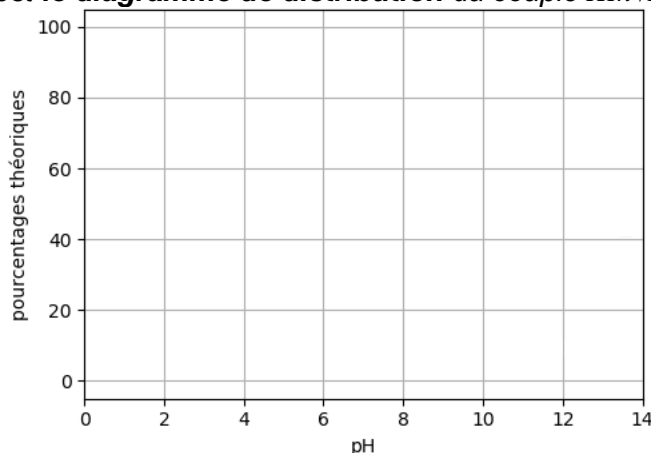
pourcentages d'acide et de base en fonction du pH : c'est le **diagramme de distribution du couple HIn/In^-**

1. À l'aide de vos connaissances, tracer sur le diagramme ci-contre et avec deux couleurs différentes les limites des deux courbes lorsque le pH est proche de 0 puis lorsqu'il est proche de 14.

2. Vers quelles valeurs de pH les deux courbes devraient-elles se croiser ?

3. Protocole


- Il faut diluer d'un facteur 25 la solution de BBT fournie. Indiquer la verrerie que vous devez choisir puis compléter la phrase suivante : à l'aide introduire 2,0 mL de solution de BBT de concentration C dans de 50,0 mL.
- Ajouter avec une pipette jaugée 10,0 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$) de concentration $C_P = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Chaque binôme réalise deux solutions différentes en ajoutant deux volumes différents V_i de soude de concentration $C_S = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les deux volumes de soude sont ajoutés à l'aide d'une burette graduée.



- Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser. Verser le contenu de la fiole dans un bécher et noter la valeur de V_i sur celui-ci.
- Étalonner le pH-mètre.
- Mesurer l'absorbance A et le pH des deux solutions que vous avez fabriquées.
- Vérifier que les mesures sont à peu près cohérentes avec les mesures ci-dessous réalisées avec le même pH-mètre et le même colorimètre.

GROUPE	1	2	3	4	5	6	7	8
V_i	0	1	2	3	4	5	6	7
pH								
A								
V_i	8	9	10	11	12	13	14	15
pH								
A								


4. Tracé du diagramme de distribution expérimental

 Pour tracer l'évolution des pourcentages de HIn et In^- en fonction du pH , on utilise un script Python fourni mais à compléter.

Ouvrir le script Python. Dans le script python, les valeurs de pH et d'absorbance pour les différentes solutions ont déjà été recopiées.

La concentration C en BBT peut être considérée comme la concentration en In^- lorsque le pH est très fort. Ainsi $C=[In^-]_{max}$ où $[In^-]_{max} = A_{max} / k$.

- En déduire l'expression du pourcentage de la base In^- , noté $p(In^-)$, en fonction de A et A_{max} .
- En déduire ensuite l'expression du pourcentage de l'acide HIn , noté $p(HIn)$, en fonction de A et A_{max} .

 **Travail n°1-** Définir en langage Python la valeur de A_{max} , puis les expressions des pourcentages.

Exécuter le programme Python pour observer les points issus des mesures.


Vérifier que vos réponses aux questions 1 et 2 du début de la partie 3 (prévisions sur le graphe) sont approximativement vérifiées.

5. Tracé du diagramme de distribution théorique et estimation du pK_a

À partir de la relation $\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{pH-pK_a}$ et de la relation $C = [A^-] + [AH]$,

exprimer $[AH]$ en fonction de C , pK_a et pH :

puis le pourcentage d'acide en fonction de pK_a et pH :

 **Travail n°2-** Compléter en langage Python les deux expressions théoriques des pourcentages en acide et en base.

Exécuter le programme Python pour comparer le diagramme théorique et les points issus des mesures.

Ajuster la valeur de pK_a pour que l'accord entre théorie et expérience soit le plus important possible.

Après exécution du script complété, vous devez obtenir les graphes de la page suivante.

Travail reproduit avec Regressi

À l'aide du tableau Regressi (Fichier, Nouveau, Clavier), saisir les valeurs de pH et A .

Dans l'onglet  Paramètres, ajouter un Paramètre expérimental qui correspond à la valeur A_{max} .

En vous inspirant du travail fait avec le script Python, faire calculer pour les 15 solutions les pourcentages qu'on notera pA (pour acide) et pB (pour base).

Faire afficher les points correspondants à pA et pB en fonction du pH .