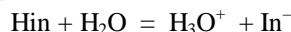


## DETERMINATION DU $pK_A$ D'UN INDICATEUR COLORE : LE BLEU DE BROMOTHYMOL

Le bleu de bromothymol est un composé organique qui existe sous deux formes :

- sa forme acide  $HIn$  est jaune en milieu aqueux
- sa base conjuguée  $In^-$  est bleue en milieu aqueux



Le couple  $HIn / In^-$  est caractérisé par sa constante d'équilibre  $K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$

On déterminera dans une solution aqueuse de pH connu, la valeur du rapport  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  ; ce rapport sera mesuré par spectrophotométrie d'absorption, on en déduira le  $pK_a$ .

### I – PRINCIPE DE LA DETERMINATION DU RAPPORT $\frac{[In^-]}{[HIn]}$

La détermination du rapport se fait à partir des valeurs des absorbances des trois solutions suivantes, pour une longueur d'onde donnée.

Solution 1	Solution 2	Solution 3
<b>BBT à pH connu (7,2)</b> <b>Solution verte</b> Les deux formes colorées présentes le sont à des concentrations molaires du même ordre de grandeur. $[HIn]_1 + [In^-]_1 = C$ <b>Absorbance <math>A_1</math></b>	<b>BBT à pH = 1</b> <b>solution jaune</b> $[In^-] \ll [HIn]$ Forme majoritaire : $HIn$ $[HIn]_2 \approx C$ <b>Absorbance <math>A_2</math></b>	<b>BBT à pH = 14</b> <b>solution verte</b> $[HIn] \ll [In^-]$ Forme majoritaire $In^-$ $[In^-]_3 \approx C$ <b>Absorbance <math>A_3</math></b>

### II – PROTOCOLE OPÉRATOIRE

La solution mère de bleu de bromothymol est à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

La solution tampon de pH = 7,2 est obtenue en mélangeant 50 mL d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium ( $2Na^+ + HPO_4^{2-}$ ) à  $4 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  avec 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à  $2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . On a alors pH =  $pK_A$  du couple  $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ .  
On prépare 100 mL de chacune des solutions.

<b>Solution <math>S_1</math></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec le milieu tampon $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec la solution tampon, homogénéiser. On obtient une solution verte $S_1$ dont le pH est de 7,2.
<b>Solution <math>S_2</math></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec de l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec la solution d'acide chlorhydrique et homogénéiser. On obtient la solution jaune $S_2$ dont le pH $\approx 1$ .
<b>Solution <math>S_3</math></b>	Dans une fiole jaugée de 100 mL rincée avec une solution de soude à $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , introduire 5 mL de la solution mère de BBT. Compléter avec de la soude et homogénéiser. On obtient la solution bleue dont le pH $\approx 14$ .

Pour chacune des trois solutions, on trace le spectre d'absorption  $A = f(\lambda)$  à l'aide du spectrophotomètre. On superpose les trois spectres: les résultats obtenus se trouvent sur la page suivante.

*Remarque:* Le blanc réactif est fait en prenant pour  $S_1$  la solution tampon pH = 7,2 ; en prenant pour  $S_2$ , l'acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; en prenant pour  $S_3$ , la soude  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### III – EXPLOITATION DES GRAPHES OBTENUS POUR LE CALCUL DU $pK_A$ DU BBT

Nous choisirons deux longueurs d'onde  $\lambda$  et  $\lambda'$  de part et d'autre du point I et nous appliquerons la loi de Lambert-Beer à chacune des trois solutions.

• Pour  $\lambda$ :  $A_1 = \epsilon_{HIn} l [HIn]_1 + \epsilon_{In^-} l [In^-]_1$        $A_2 = \epsilon_{HIn} l [HIn]_2$        $A_3 = \epsilon_{In^-} l [In^-]_3$

d'où  $A_1 = \frac{A_2}{C} [HIn]_1 + \frac{A_3}{C} [In^-]_1$

$A_1 = \frac{A_2}{C} [HIn]_1 + \frac{A_3}{C} (C - [HIn]_1)$

$A_1 = [HIn]_1 \left( \frac{A_2}{C} - \frac{A_3}{C} \right) + A_3$  d'où  $\boxed{\frac{[HIn]_1}{C} = \frac{A_1 - A_3}{A_2 - A_3}}$

• Pour  $\lambda'$ :  $A'_1 = \epsilon_{HIn} l [HIn]_1 + \epsilon_{In^-} l [In^-]_1$        $A'_2 = \epsilon_{HIn} l [HIn]_2$        $A'_3 = \epsilon_{In^-} l [In^-]_3$

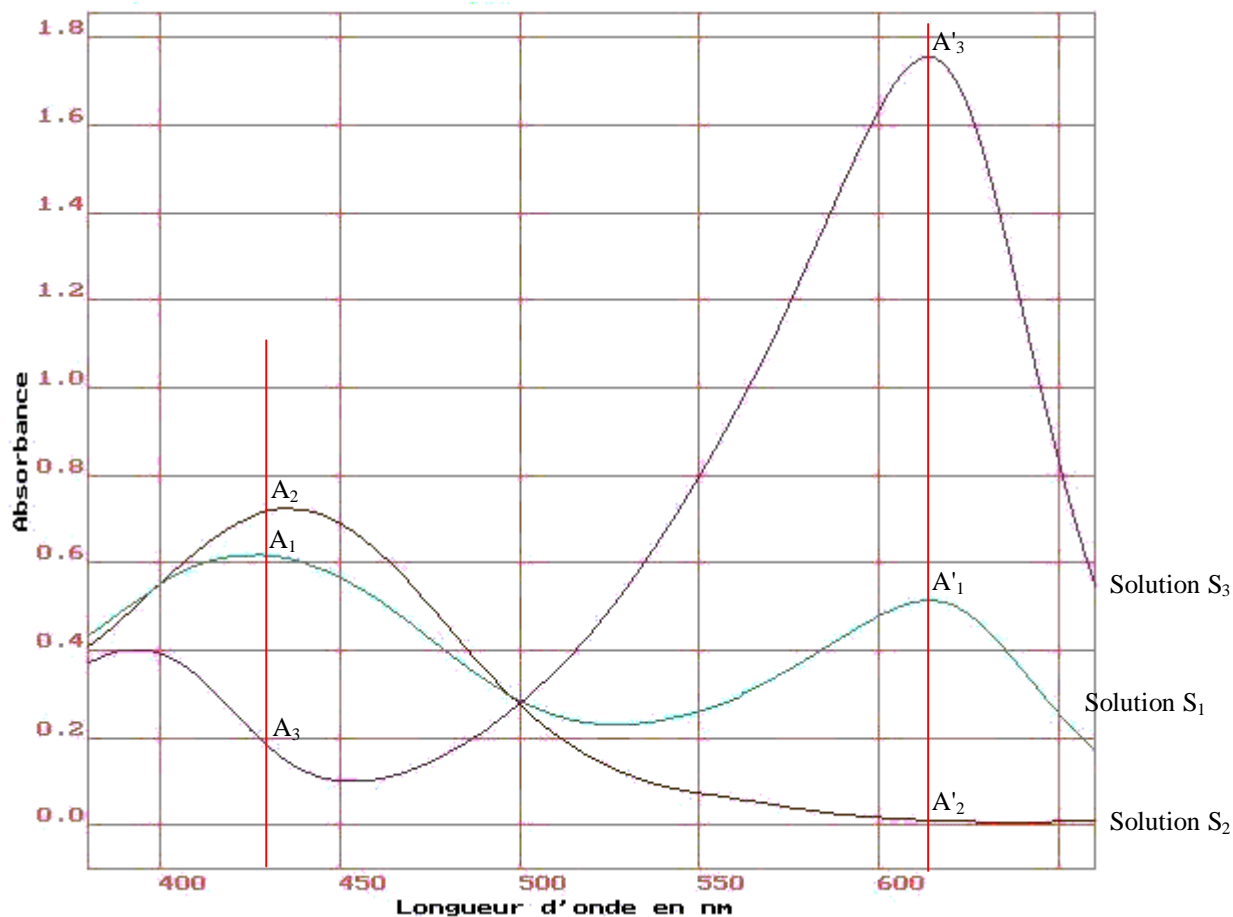
$$\text{d'où } A'_1 = \frac{A'_2}{C} [\text{HIn}]_1 + \frac{A'_3}{C} [\text{In}^-]_1$$

$$A'_1 = \frac{A'_2}{C} (C - [\text{In}^-]_1) + \frac{A'_3}{C} [\text{In}^-]_1$$

$$A'_1 = [\text{In}^-]_1 \left( \frac{A'_3}{C} - \frac{A'_2}{C} \right) + A'_2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\frac{[\text{In}^-]_1}{C} = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2}}$$

$$\text{donc} \quad \boxed{\frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1} = \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3}}$$

$$\text{Or } \text{pH}_1 = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1} \quad \text{donc } \text{pK}_a = \text{pH}_1 - \lg \frac{[\text{In}^-]_1}{[\text{HIn}]_1} \quad \text{donc} \quad \boxed{\text{pK}_a = \text{pH}_1 - \lg \left( \frac{A'_1 - A'_2}{A'_3 - A'_2} \times \frac{A_2 - A_3}{A_1 - A_3} \right)}$$



Application numérique de la formule trouvée ci-dessus:

$$\text{pK}_a = \text{pH}_1 - \lg \left( \frac{3,5 - 0,65}{10,1 - 0,65} \times \frac{4,7 - 1,6}{4,1 - 1,6} \right) = 7,2 - 0,4 = 6,8$$

Le pKa du bleu de bromothymol est bien de 6,8.