TP n°09bis : Diagramme de distribution d'un indicateur coloré.

I. Contexte du sujet

Les **indicateurs colorés** acide-base (ou indicateurs de pH) sont des molécules qui ont la capacité de changer de couleur en fonction de l'acidité (au sens de Brønsted) de leur milieu environnant. La propriété qui lie couleur apparente et pH est appelée halochromisme. Par extension, l'indicateur de pH est un détecteur chimique de l'ion oxonium H₃O⁺.

Cette propriété donne aux indicateurs colorés une utilité dans certaines sciences expérimentales telles que la chimie, la biologie ou la médecine.

Les indicateurs colorés de pH sont constitués par des couples acide/base dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes en solution.

On note **HIn/In**⁻ Le couple acide/base constituant un indicateur coloré.

En solution aqueuse, le couple **HIn/In**⁻ est en équilibre :

$$HIn(aq) + H_2O(l) \leftrightharpoons In^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
 (1)

La couleur obtenue dans la solution lorsque deux teintes se superposent est appelée <u>teinte sensible</u> de l'indicateur et la zone de pH comprise entre pK_{A-1} et pK_{A+1} est appelée <u>zone de virage de l'indicateur</u>.

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré de pH de formule brute C₂₇H₂₈Br₂O₅S.

« Comment tracer le diagramme de prédominance du bleu de bromothymol ? »

II. Documents à disposition

Doc n°1 : Démarche

On dispose d'une solution S constituée d'un mélange de plusieurs acides (*). Par ajout de différents volumes V_i de solution de soude, dans un volume donné de solution S, on obtient des solutions de pH croissants (voir tableau). Dans ces solutions, on ajoute une solution de bleu de bromothymol.

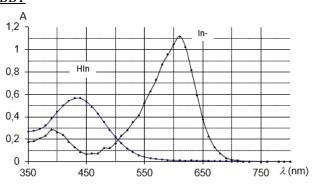
La mesure du pH et de l'absorbance de chaque solution S_i permet de tracer, sur le même graphe, les courbes donnant l'évolution de [HIn] et de [In $\overline{}$] en fonction du pH (ou bien les variations du pourcentage de ces espèces). Ce graphe est appelé diagramme de distribution des espèces.

Doc n°2 : Absorption des formes acide et base du bleu de bromothymol BBT

Dans le cas du BBT, deux espèces *colorées* sont présentes en solution : **HIn** (jaune) et **In**⁻ (bleu).

Mais, s'il existe un domaine de longueur d'onde où seule l'une des formes de l'indicateur absorbe (par exemple In-), alors, en se plaçant à une longueur d'onde appropriée, on peut considérer que **A= k.[In-]**.

Les spectres d'absorption des formes acide, **HIn**, et basique **In**⁻ du bleu de bromothymol sont donnés ci-contre :



Doc n°3 : Solution de Britton-Robinson

Une solution de Britton-Robinson est une solution contenant 12,5 mL d'acide phosphorique 1,00 mol.L⁻¹; 12,5 mL d'acide éthanoïque 1,00 mol.L⁻¹ et 125 mL d'acide borique 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹ (ou 6,19 g.L⁻¹) mélangés et complétées avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir à 1,00 L de solution. **Elle permet d'avoir une variation linéaire du pH**.

III. Matériel à disposition

- 1 burette graduée pour le BBT
- 3 béchers de 50 mL
- 1 bécher de 25 mL
- pipettes jaugées de 10,0 et 20,0 mL
- 1 pipette graduée de 10 mL

- Un pH-mètre
- 1 ordinateur
- 1 solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 1,0.10^{-1} \text{ mol.} L^{-1}$
- 1 solution Britton-Robinson
- 1 spectrophotomètre de bureau + cuves

III. Travail à effectuer.

S'APPROPRIER

- 1°- Ecrire l'expression de la constante d'acidité K_A du couple HIn/In⁻ en fonction des concentrations des espèces présentes à l'équilibre.
- 2°- Montrer qu'à l'aide de cette expression et de la fonction Log, on peut en déduire que $pH = pK_A + \log \frac{[In^-]_f}{[HIn]_f}$
- 3°- Placer, sous l'axe des pH ci-dessous, les domaines de prédominance des espèces HIn et In-.
- 4°- Expliquer pourquoi la teinte de l'indicateur dépend du pH de la solution.

Pour comprendre l'existence de trois teintes, nous admettrons que l'indicateur prend la teinte de sa forme base si

$$\frac{[In^-]_f}{[HIn]_f} > 10$$

- 5°- Montrer alors que l'indicateur a la teinte de sa forme base pour $pH > pK_A + 1$,.
- 6°- Compléter alors le diagramme ci-dessous en indiquant la couleur de la solution dans les cadres.



ANALYSER

7°- A quelle longueur d'onde peut-on se placer pour que $A = k.[In^-]$?

Les lois de la conservation de la matière impliquent qu'à chaque instant $C_{BBT} = [HIn] + [In^-]$.

- 8°- En considérant qu'à pH élevé seule la forme base du bleu de bromothymol est présente, que vaut la concentration molaire effective en forme acide ? Et celle en forme base ?
- 9°- L'absorbance A est alors maximum et sera notée A_{max} . Exprimer A_{max} en fonction de la concentration molaire apportée C_{BBT} en bleu de bromothymol et de k.
- 10°- Dans une solution de pH quelconque, exprimer [In-] en fonction de A, de A_{max} et de C_{BBT}.
- 11°- Exprimer $\frac{[In^-]}{c_{BBT}}$ en fonction de A_{max} et de A.
- 12°- En déduire alors que les expressions de % (In·) et % (HIn), les pourcentages des deux espèces colorées, se calculent de la manière suivante :

$$\%(In^{-}) = 100 \times \frac{A}{A_{max}}$$
 et $\%(HIn) = 100 \times (1 - \frac{A}{A_{max}})$

Appel n°1 Appelez le professeur pour lui montrer votre courbe et votre équation	
---------------------------------------------------------------------------------	--

RÉALISER

Préparation des solutions (S_i): Chaque binôme préparera UNE des solutions S_i (la répartition se fera en début de TP)

- A l'aide d'une pipette jaugée, verser un volume 20,0 mL de solution S de Britton-Robinson dans un bécher de 50 mL.
- Ajouter dans le bécher précédent un volume V_i de solution d'hydroxyde de sodium de concentration 1,00.10⁻¹ mol.L⁻¹ selon la répartition des solutions qui aura été faite en début de séance.
- Prélever, à la pipette jaugée, 10,0 mL de la solution ainsi préparée et la placer dans un bécher de 25 mL.
- A l'aide de la burette disponible au fond de la salle, y ajouter 1,0 mL de solution de bleu de bromothymol. Soit S_i la solution ainsi préparée.

Mesures

- Mesurer le pH de la solution préparée. (Etalonner le pH mètre avant la première mesure) et le noter au tableau.
- Mesurer l'absorbance de la solution préparée à l'aide du spectrophotomètre :
 - a- Régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde $\lambda = 660$ nm et faire le blanc.
 - b- Mesurer l'absorbance la noter au tableau.

Tableau de mesures.

Solutions S _i	V _i (mL)	Couleur de la solution	pН	A
1	1,0			
2	2,0			
3	3,0			
4	4,0			
5	5,0			
6	6,0			
7	7,0			
8	8,0			
9	9,0			
10	10			

Tracé du diagramme à l'aide d'un programme Python.

- Entrer les valeurs dans le fichier TP BBT reçu sur votre ordinateur.
- Compléter la programme Python ci-contre en indiquant :
 - La valeur de Amax
 - La formule permettant de déterminer « pourcentageHin » le pourcentage de la forme acide
 - La formule permettant d'afficher le pourcentage de forme base

- Ouvrir le programme « TP BBT » avec Thonny et le compléter.
 - Lancer le programme puis répondre aux questions suivantes.

VALIDER

- 13°- Démontrer qu'un point particulier de ce graphe permet de déterminer le **pK**_A du couple acide-base **HIn/In**-
- 14°- En déduire le pKa du BBT comparer à la valeur théorique de 7,2.

Appel n°3	Appelez le professeur pour lui montrer vos réponses
-----------	-----------------------------------------------------

Programme Python

```
# Récupération des données dans le fichier csv
data = pd.read_csv(input('Entrer le nom du fichier csv : (sans extension.csv)') + ".csv", sep=";", decimal=",")
A = data.A
pH = data.pH
Amax = .....
#calcul des pourcentages
n = len(pH)
pourcentageIn = []
pourcentageHIn = []
for i in range(0,n):
                                                  # Calcul pourcentage de la forme base
  pourcentageIn.append(A[i]*100/Amax )
                                                  # Calcul pourcentage de la forme acide
  .....
#tracé du diagramme de distribution
plt.grid()
plt.title("diagramme de distribution ")
y1=pourcentageHIn
y2=pourcentageIn
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('pourcentages des formes acide et base')
for i in range(n):
  plt.plot(pH,y1,color='red',marker='+',linewidth=0.5)
                                                          #tracé du pourcentage de la forme acide
                                                          #tracé du pourcentage de la forme base
  .....
plt.savefig("diagramme de distribution")
plt.show()
```