

par conductimétrie s'appuie au contraire sur la variation de la conductance loin de l'équivalence.

#### 4.2.5 Détermination du $pK_a$ du bleu de bromothymol par spectrophotométrie

**Durée de l'expérience :** 20' environ

**Réactifs :**

- bleu de bromothymol (BBT) à 0,04 % (solution commerciale)
- acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 mol · L<sup>-1</sup>
- soude (NaOH) à 0,1 mol · L<sup>-1</sup>
- solution tampon de pH = 7

**Matériel :**

- 1 spectrophotomètre visible,
- 3 fioles jaugées de 50 mL,
- 1 pipette jaugée de 1 mL,
- éprouvettes.

**Mode opératoire :**

À l'aide des 3 fioles jaugées de 50 mL, préparer soigneusement les 3 solutions suivantes :

fiole n° 1 : 1 mL de BBT + environ 10 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol · L<sup>-1</sup>

fiole n° 2 : 1 mL de BBT + environ 10 mL de soude à 0,1 mol · L<sup>-1</sup>

fiole n° 3 : 1 mL de BBT + environ 10 mL de tampon pH = 7

Compléter chacune des fioles au trait de jauge avec de l'eau distillée. Homogénéiser soigneusement.

Tracer, après avoir effectué un blanc avec de l'eau distillée, le spectre  $A = f(\lambda)$  de chacune des solutions précédentes entre 400 et 700 nm. Superposer les 3 courbes.

##### ► Remarque concernant l'expérience

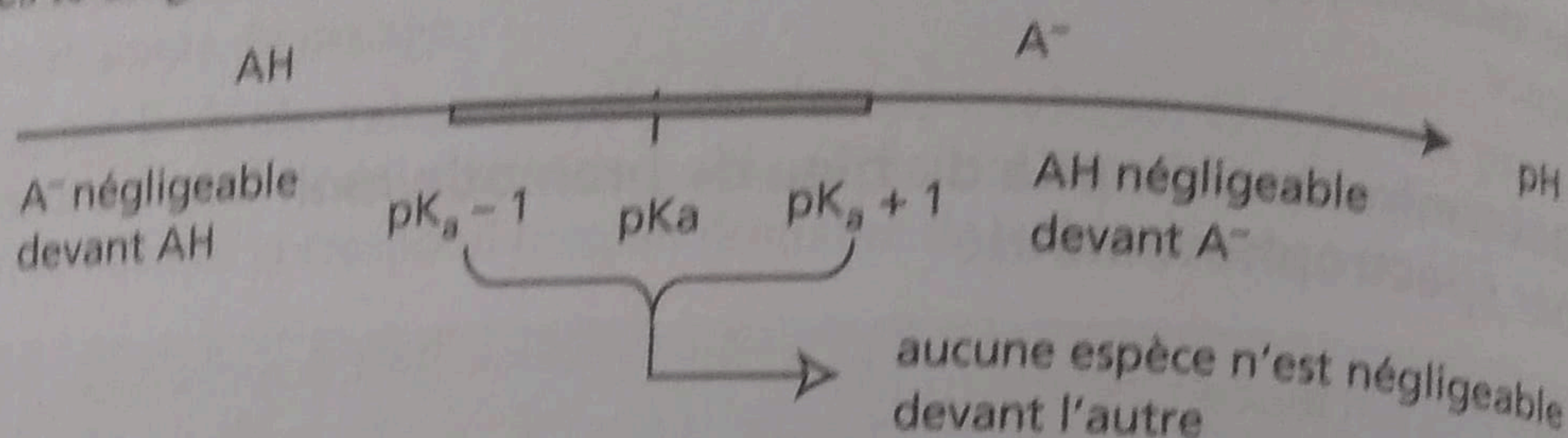
- Les 3 courbes doivent se croiser en un même point appelé « point isobestique ». Pour pouvoir effectivement l'observer, il est indispensable que les solutions soient préparées avec soin !
- Si la solution de BBT employée est en réalité à moins de 0,04 %, cela aura pour effet de diminuer toutes les absorbances du spectre proportionnellement à la concentration, sans changer pour autant l'exploitation. Si néanmoins la concentration est trop faible pour que les valeurs d'absorbance puissent être lues correctement, recommencer l'expérience en ajoutant 2 mL de BBT au lieu de 1 mL dans chaque fiole.

##### ► Principe

Le bleu de bromothymol est un indicateur coloré acido-basique de  $pK_a \approx 7$ . Il s'agit donc d'un couple acide - base AH/A<sup>-</sup> pour lequel chacune des formes AH et A<sup>-</sup> est colorée. Pour le BBT, la forme acide AH est jaune (maximum d'absorption dans le violet à 430 nm) et la forme basique est bleue (maximum d'absorption dans le jaune à 620 nm). Le mélange des 2 formes donne une solution verte.



D'après le diagramme de prédominance rappelé ci-dessous :



Si C est la concentration totale de BBT introduit :

- dans la fiole n° 1 où  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$  :

$$[\text{AH}]_{n^{\circ}1} \approx C \text{ (la forme basique est négligeable)} ;$$

- dans la fiole n° 2 où  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$  :

$$[\text{A}^-]_{n^{\circ}2} \approx C \text{ (la forme acide est négligeable)} ;$$

- dans la fiole n° 3 où  $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$  :

$$[\text{AH}]_{n^{\circ}3} + [\text{A}^-]_{n^{\circ}3} = C \text{ (aucune forme n'est négligeable).}$$

En exprimant la loi de Beer-Lambert à une longueur d'onde  $\lambda_1$  donnée (qui peut être choisie de façon quelconque en dehors du point isobestique), il est alors possible d'écrire :

- spectre n° 1 :  $A_1 = \epsilon_{\text{AH}, \lambda_1} \cdot \ell \cdot C$

- spectre n° 2 :  $A_2 = \epsilon_{\text{A}^-, \lambda_1} \cdot \ell \cdot C$

- spectre n° 3 :  $A_3 = \epsilon_{\text{AH}, \lambda_1} \cdot \ell \cdot [\text{AH}]_{n^{\circ}3} + \epsilon_{\text{A}^-, \lambda_1} \cdot \ell \cdot [\text{A}^-]_{n^{\circ}3}$

En remplaçant C par  $[\text{AH}]_{n^{\circ}3} + [\text{A}^-]_{n^{\circ}3}$ , on obtient :

$$\frac{[\text{A}^-]_{n^{\circ}3}}{[\text{AH}]_{n^{\circ}3}} = \frac{A_1 - A_3}{A_3 - A_2}$$

La proportion des formes AH et A<sup>-</sup> dans la solution n° 3 de pH 7 étant par ailleurs fixée par la valeur de la constante d'équilibre d'acidité K<sub>a</sub>, on a également :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]_{n^{\circ}3}}{[\text{AH}]_{n^{\circ}3}} \text{ ou encore } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{n^{\circ}3}}{[\text{AH}]_{n^{\circ}3}}$$

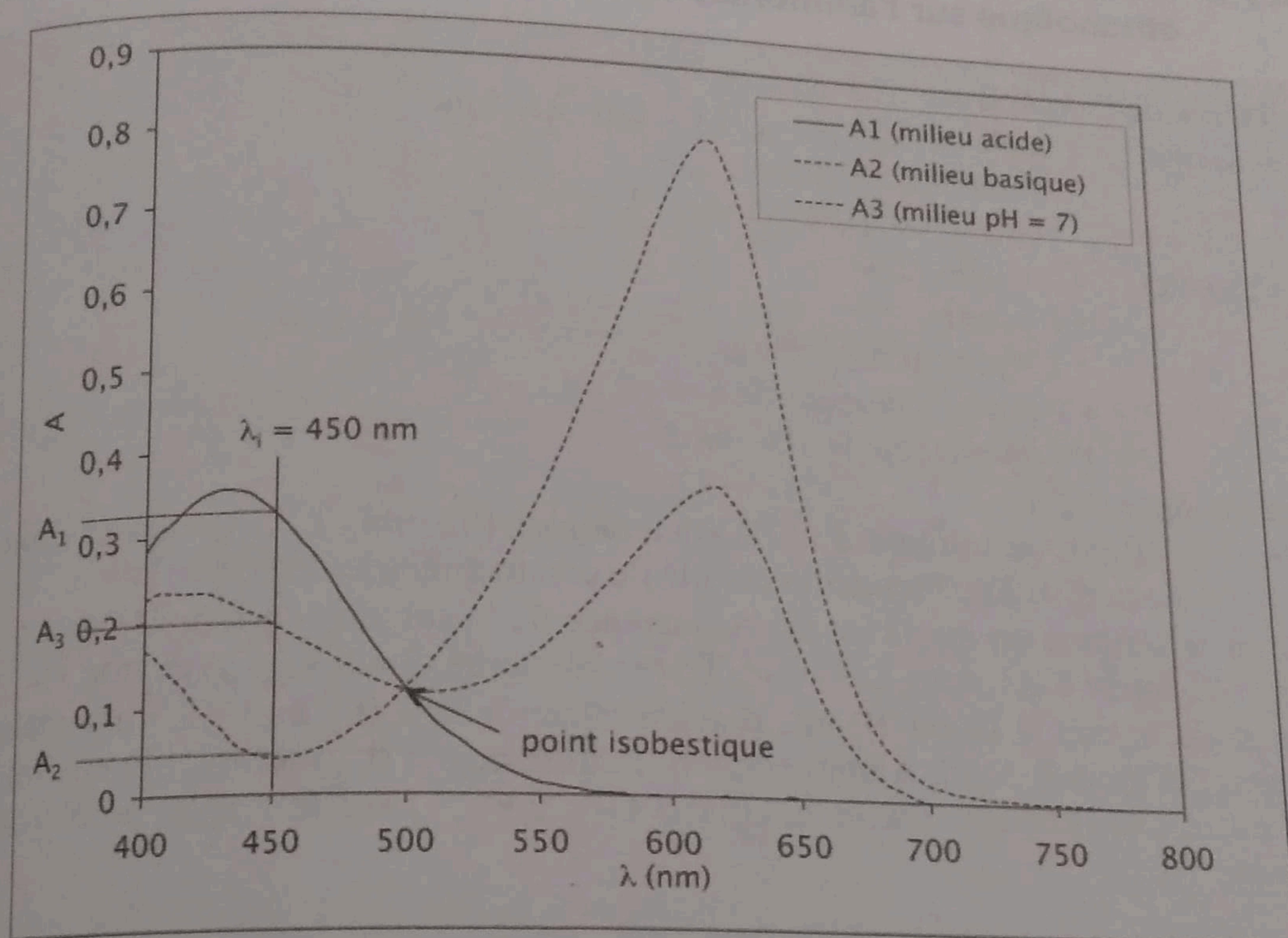
On en déduit finalement :

$$\text{pK}_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]_{n^{\circ}3}}{[\text{AH}]_{n^{\circ}3}} = \text{pH} + \log \left( \frac{A_3 - A_2}{A_1 - A_3} \right)$$



➤ Résultats et exploitation

Les spectres obtenus sont donnés ci-dessous :



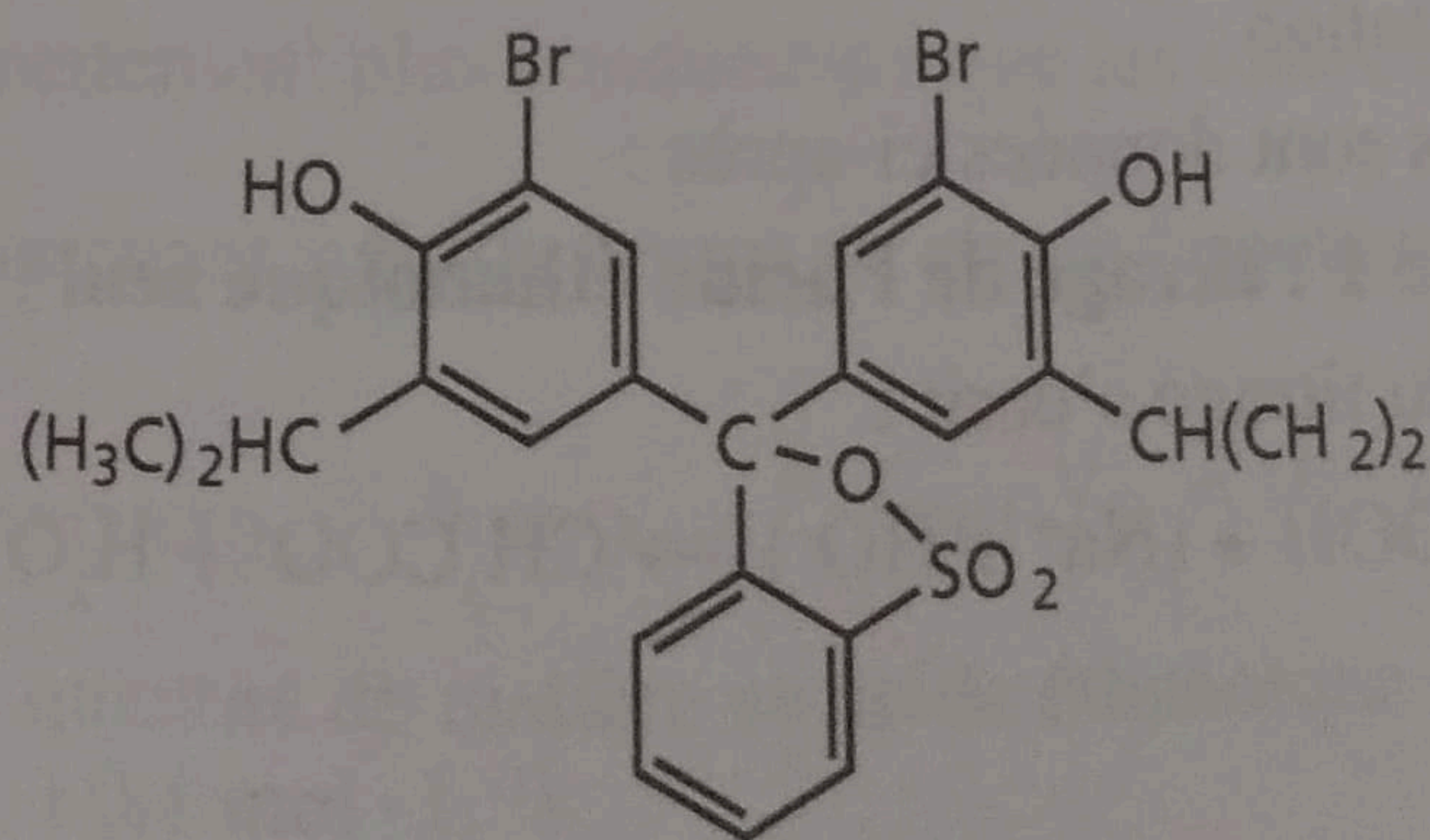
En se plaçant par exemple à la longueur d'onde  $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ , on mesure :

$$A_1 = 0,3282 ; A_2 = 0,0416 ; A_3 = 0,1952$$

et 
$$pK_a = pH + \log\left(\frac{A_3 - A_2}{A_1 - A_3}\right) = 7 + \log\left(\frac{0,1952 - 0,0416}{0,3282 - 0,1952}\right) = 7,06$$

➤ Discussion

La forme acide du bleu de bromothymol a pour formule :



Dans la forme basique, il y a départ d'un des protons d'une fonction phénol. Il en résulte une conjugaison plus importante qui elle-même entraîne un effet bathochrome d'où l'augmentation de la longueur d'onde au maximum d'absorption et le changement de couleur observé (voir fiche n° 7 chap. 10).