Liban 2008 Exercice II : Détermination expérimentale du pKa d'un indicateur coloré : Le bleu de bromophénol (6,5 points)

Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré dont la forme acide, notée Hln*, est jaune et dont la forme basique, notée* In^- *, est bleue.*

Préparation de la solution mère.
On prépare, dans une fiole jaugée, deux litres d'une solution mère S_0 de bleu de bromophénol de concentration molaire en soluté apporté $C_0 = 3{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

Première partie : Étude de la solution mère

On considère un volume V = 100 mL de solution S_0 dont le pH est de 4,7.

1. Calculer la quantité de matière de bleu de bromophénol n_0 initialement introduite dans 100 mL de solution S_0.

2. *L'espèce* Hln *est un acide.*

   2.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

   2.2. L'équation de la réaction de Hln sur l'eau est :

   $$Hln_{(aq)} + H_2O_{(l)} = In^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

   Donner les couples acide-base intervenant dans cette équation.

3. Étude de la réaction de Hln sur l'eau

   3.1. Remplir le tableau d'avancement de la réaction, donné dans **l'annexe à rendre avec la copie,** en fonction de n_0, x, x_{max}, x_f.

   3.2. Calculer l'avancement maximal x_{max}.

   3.3. Calculer l'avancement final de la réaction x_f.

   3.4. En déduire le taux d'avancement final. Cette réaction est-elle totale ?

4. Relation de conservation de la matière

   4.1. En utilisant la ligne décrivant l'état intermédiaire du tableau d'avancement, justifier que pour toute valeur de l'avancement x on a $n_{Hin} + n_{In^-} = n_0$.

   4.2. En déduire la relation qui relie les concentrations molaires effectives des espèces présentes en solution et la concentration C_0.

Deuxième partie : Étude de deux solutions

On prépare deux solutions à partir de la solution mère S_0.

➢ *Préparation de la solution* S_1 *:*

À un litre de la solution mère S_0 *on ajoute* $1{,}0.10^{-2}$ *mol d'ions oxonium* H_3O^+ *en utilisant de l'acide chlorhydrique concentré.*
L'addition d'acide chlorhydrique se fait sans variation appréciable du volume de la solution.
La solution S_1 *obtenue est jaune, de* pH = 2,0 *et de concentration molaire en bleu de bromophénol apporté* $C_0 = 3{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

➢ *Préparation de la solution S_2 :*
À un litre de la solution mère S_0 , on ajoute $1{,}0.10^{-2}$ mol d'ions hydroxyde OH^- par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée.
L'addition de la solution d'hydroxyde de sodium se fait sans variation appréciable du volume de la solution.
La solution S_2 obtenue est bleue, de pH = 12,0 et de concentration en bleu de bromophénol apporté $C_0 = 3{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.

Pour les deux solutions S_1 et S_2 on admet la relation :

$$[HIn] + [In^-] = C_0$$

[HIn] *et* [In^-] *désignant les concentrations effectives des formes acide et basique.*

1. Quelle espèce chimique du couple de l'indicateur coloré prédomine dans la solution S_1 ? dans la solution S_2 ?
2. De quel paramètre dépend la proportion d'acide et de base conjuguée dans chaque solution ?
3. *Pour la solution S_2, on émet l'hypothèse que la concentration effective de la forme acide* HIn *est négligeable.*
Quelle est alors la valeur de la concentration effective de la forme basique In^- ?

Troisième partie : Étude spectrophotométrique

Protocole suivi :

Dans un bécher contenant un volume quelconque de la solution S_1, on ajoute de la solution S_2 de façon à obtenir successivement des solutions dont les pH sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Lorsqu'une solution de pH donné est réalisée, on mesure par spectrophotométrie l'absorbance A du mélange.

À la longueur d'onde λ utilisée par le spectrophotomètre, seule la forme basique In^- absorbe.

On obtient les résultats suivants :

pH	2,0	2,5	3,0	3,5	3,9	4,1	4,5
A	0,02	0,06	0,21	0,54	0,85	1,02	1,22
pH	4,7	5,1	5,6	6,2	6,7	8,0	12
A	1,37	1,53	1,59	1,63	1,66	1,66	1,66

On admet que, pour toutes les solutions obtenues par mélange des solutions S_1 et S_2 en proportions quelconques :
- la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté est $C_0 = 3{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}.
- $[HIn] + [In^-] = C_0$.

On rappelle que l'absorbance A d'une solution est liée à la concentration effective [X] *en espèce absorbante par :* A = k. [X] *où* k *est une constante.*

1. Calcul des concentrations des espèces In^- et Hln.

   1.1. Montrer que l'absorbance A d'un mélange quelconque est donnée par :
   $$A = k.[In^-]$$

   1.2. *Pour la solution* S_2 *de* pH = 12,0 *l'absorbance est maximale.*
   Montrer que l'absorbance maximale A_{max} et la concentration molaire en bleu de bromophénol apporté C_0 vérifient la relation : $A_{max} = k.C_0$.
   En déduire la valeur du coefficient k et préciser son unité.

   1.3. Calculer les concentrations effectives des espèces In^- et Hln présentes dans le mélange lorsque l'absorbance A de celui-ci est égale à 0,83.

2. *L'exploitation des données expérimentales a permis de construire le graphique, proposé dans* ***l'annexe à rendre avec la copie****, donnant les concentrations des espèces* Hln *et* In^- *en fonction du* pH.

   2.1. Déterminer à partir de ce graphique les domaines de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromophénol.

   2.2. Donner la relation entre pH, pKa, [Hln] et $[In^-]$.

   2.3. En déduire qu'un point particulier de ce graphique permet de déterminer le pKa du couple étudié. Donner sa valeur.

   2.4. Vérifier par un calcul que l'hypothèse émise dans la question 3 de la deuxième partie est légitime.

Annexe À rendre avec la copie

Première partie, question 3 : Tableau d'avancement

		$HIn_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$ =	$In^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$
	Avancement	Quantités de matière			
État initial	x = 0		Excès		
État intermédiaire	x		Excès		
État final si réaction totale	$x = x_{max}$		Excès		
État final observé	$x = x_f$		Excès		

Troisième partie, question 2 :

Concentration des espèces présentes [HIn] et [In^-] en fonction du pH

