Détermination expérimentale du pKa d'un indicateur coloré: le bleu de bromophénol

Bac S 2008 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

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

Données utiles $C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100\ \text{mL} = 0{,}100\ \text{L}$

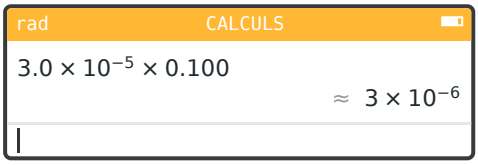
$n_0 = C_0 \times V = 3{,}0 \times 10^{-5} \times 0{,}100$

$n_0 = 3{,}0 \times 10^{-6}\ \text{mol}$

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : la concentration est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut V en litres.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_0, la donnée la moins précise. La même règle vaut pour tous les calculs de l'exercice.

À LA CALCULATRICE



2.1 (Première partie) Donner la définition d'un acide selon Brønsted.

Un acide, au sens de Brønsted, est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène H^+ (un proton).

2.2 (Première partie) Donner les couples acide-base intervenant dans l'équation $\text{HIn}\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) = \text{In}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq})$.

HIn cède un ion H^+ et devient In^- ; H_2O le capte et devient H_3O^+.

Couples (acide / base) : $\text{HIn}\,(\text{aq})$ / $\text{In}^-\,(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq})$ / $\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$

PIÈGE
Écrire H_2O / H_3O^+ : l'acide s'écrit toujours à gauche. Ici l'eau joue le rôle de base, son acide conjugué est H_3O^+.

3.1 (Première partie) Remplir le tableau d'avancement de la réaction (annexe) en fonction de n_0, x, x_{max}, x_f.

Initialement, seul HIn est apporté, en quantité n_0 ; l'eau est le solvant, en excès. Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : pour un avancement x, il disparaît x mol de HIn et il se forme x mol de In^- et x mol de H_3O^+.

Tableau complété en annexe : $n_0 - x$ pour HIn, x pour In^- et pour H_3O^+, avec $x = x_{max}$ puis $x = x_f$ dans les deux dernières lignes.

Équation		HIn(aq) +	$H_2O(\ell)$ =	$In^-(aq)$ +	$H_3O^+(aq)$
	Avancement	Quantités de matière (mol)			
État initial	x = 0	n_0	Excès	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	Excès	x	x
État final si réaction totale	$x = x_{max}$	$n_0 - x_{max} = 0$	Excès	x_{max}	x_{max}
État final observé	$x = x_f$	$n_0 - x_f$	Excès	x_f	x_f

3.1 · Annexe complétée : tableau d'avancement (ajouts en orange)

3.2 (Première partie) Calculer l'avancement maximal x_{max}.

Données utiles $n_0 = 3{,}0 \times 10^{-6}$ mol (question 1)

L'eau étant en excès, le réactif limitant est HIn. Si la réaction était totale, il serait entièrement consommé : $n_0 - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = n_0 = 3{,}0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

3.3 (Première partie) Calculer l'avancement final x_f de la réaction.

Données utiles pH $= 4{,}7$; $V = 0{,}100$ L

À l'état final, le tableau donne $n(\mathrm{H_3O^+}) = x_f$, donc $[\mathrm{H_3O^+}]_f = \dfrac{x_f}{V}$.

Or $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$), d'où :

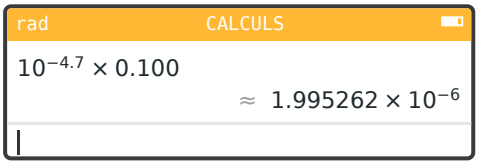
$$x_f = 10^{-\mathrm{pH}} \times V = 10^{-4{,}7} \times 0{,}100$$

$$x_f = 2{,}0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

MÉTHODE

Dès qu'un pH est mesuré, il donne $[\mathrm{H_3O^+}]$ à l'état final, donc x_f par le tableau d'avancement. On néglige les ions $\mathrm{H_3O^+}$ venant de l'autoprotolyse de l'eau.

À LA CALCULATRICE



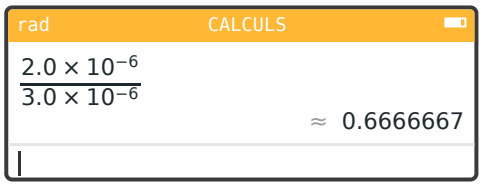
3.4 (Première partie) En déduire le taux d'avancement final. Cette réaction est-elle totale ?

Données utiles $x_f = 2{,}0 \times 10^{-6}$ mol (3.3) ; $x_{max} = 3{,}0 \times 10^{-6}$ mol (3.2)

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2{,}0 \times 10^{-6}}{3{,}0 \times 10^{-6}} = 0{,}67, \text{ soit 67 \%.}$$

$\tau = 0{,}67 < 1$: la réaction n'est pas totale, elle est limitée (HIn est un acide faible).

À LA CALCULATRICE



4.1 (Première partie) À l'aide de la ligne « état intermédiaire » du tableau, justifier que pour tout avancement x on a $n_{\mathrm{HIn}} + n_{\mathrm{In^-}} = n_0$.

Pour un avancement x quelconque : $n_{\mathrm{HIn}} = n_0 - x$ et $n_{\mathrm{In^-}} = x$.

$$n_{\mathrm{HIn}} + n_{\mathrm{In^-}} = (n_0 - x) + x = n_0$$

COMPRENDRE

Chaque molécule HIn qui disparaît donne un ion $\mathrm{In^-}$: l'indicateur change de forme, mais sa quantité totale se conserve.

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

On divise la relation précédente par le volume V de la solution :

$$\frac{n_{\mathrm{HIn}}}{V} + \frac{n_{\mathrm{In^-}}}{V} = \frac{n_0}{V}$$

$$[\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In^-}] = C_0$$

1 (Deuxième partie) Quelle espèce chimique du couple de l'indicateur coloré prédomine dans la solution S_1 ? dans la solution S_2 ?

La teinte de la solution est celle de la forme la plus abondante. S_1 est jaune, couleur de la forme acide ; S_2 est bleue, couleur de la forme basique.

Dans S_1 : HIn prédomine. Dans S_2 : $\mathrm{In^-}$ prédomine.

2 (Deuxième partie) De quel paramètre dépend la proportion d'acide et de base conjuguée dans chaque solution ?

Les deux solutions contiennent la même concentration apportée C_0 d'indicateur ; seul leur pH diffère (2,0 et 12,0).

La proportion des deux formes dépend du pH de la solution.

3 (Deuxième partie) Pour S_2, on suppose que la concentration effective de la forme acide HIn est négligeable. Quelle est alors la concentration effective de la forme basique $\mathrm{In^-}$?

Données utiles $[\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In^-}] = C_0$; $C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Si $[\mathrm{HIn}] \ll [\mathrm{In^-}]$, la relation $[\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In^-}] = C_0$ se réduit à $[\mathrm{In^-}] \approx C_0$.

$[\mathrm{In^-}] = C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

1.1 (Troisième partie) Montrer que l'absorbance A d'un mélange quelconque est donnée par $A = k \cdot [\mathrm{In^-}]$.

L'absorbance vérifie $A = k \cdot [\mathrm{X}]$, où X est l'espèce qui absorbe. À la longueur d'onde λ choisie, $\mathrm{In^-}$ est la seule espèce absorbante du mélange (HIn n'absorbe pas).

$A = k \cdot [\mathrm{In^-}]$

COMPRENDRE
La relation $A = k \cdot [\mathrm{X}]$ est la loi de Beer-Lambert, avec $k = \varepsilon \cdot \ell$. On règle λ sur une radiation absorbée par la forme bleue seulement, dans le jaune-orangé.

1.2 (Troisième partie) Pour S_2 (pH $= 12{,}0$), l'absorbance est maximale. Montrer que $A_{max} = k \cdot C_0$. En déduire la valeur du coefficient k et préciser son unité.

Données utiles $A_{max} = 1{,}66$ (tableau, pH $= 12$) ; $C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

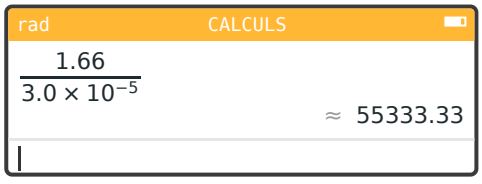
Dans S_2, la forme acide est négligeable : $[\mathrm{In^-}] = C_0$ (deuxième partie, question 3). La relation $A = k \cdot [\mathrm{In^-}]$ devient donc $A_{max} = k \cdot C_0$.

$$k = \frac{A_{max}}{C_0} = \frac{1{,}66}{3{,}0 \times 10^{-5}}$$

L'absorbance n'a pas d'unité : k est l'inverse d'une concentration.

$k = 5{,}5 \times 10^{4}\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}$

À LA CALCULATRICE



1.3 (Troisième partie) Calculer les concentrations effectives des espèces $\mathrm{In^-}$ et HIn dans le mélange lorsque son absorbance vaut $A = 0{,}83$.

Données utiles $A_{max} = 1{,}66$; $C_0 = 3{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $k = \dfrac{A_{max}}{C_0}$ (1.2)

$A = k \cdot [\mathrm{In^-}]$ avec $k = \dfrac{A_{max}}{C_0}$, donc :

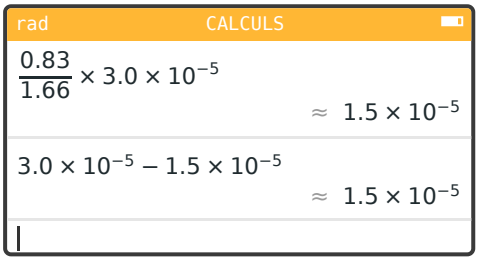
$$[\mathrm{In^-}] = \frac{A}{k} = \frac{A}{A_{max}} \times C_0 = \frac{0{,}83}{1{,}66} \times 3{,}0 \times 10^{-5} = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Conservation de la matière : $[\mathrm{HIn}] = C_0 - [\mathrm{In^-}] = 3{,}0 \times 10^{-5} - 1{,}5 \times 10^{-5} = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$\boxed{[\mathrm{In^-}] = [\mathrm{HIn}] = 1{,}5 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}}$$

MÉTHODE
Garder k sous la forme littérale A_{max}/C_0 évite de réutiliser une valeur arrondie. Ici $A = A_{max}/2$: la moitié de l'indicateur est sous forme basique.

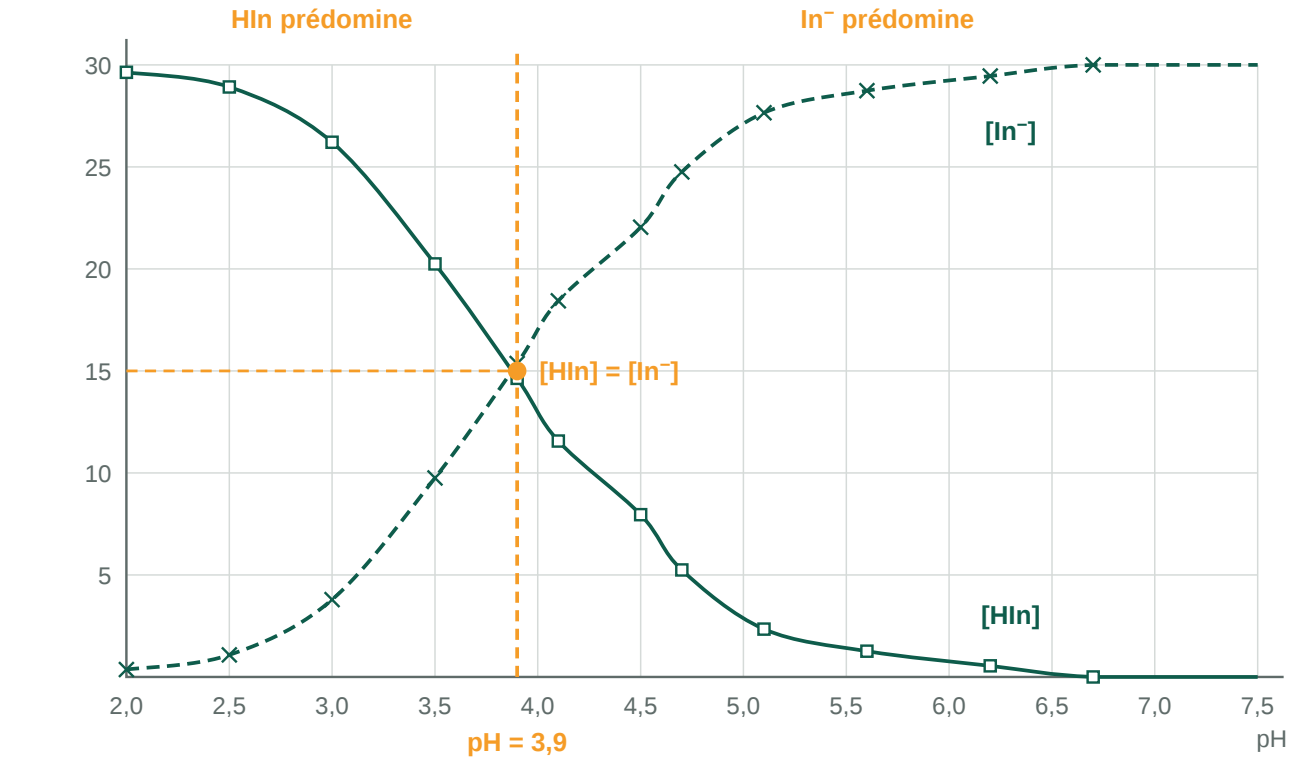
À LA CALCULATRICE



2.1 (Troisième partie) Déterminer à partir du graphique de l'annexe les domaines de prédominance des formes acide et basique du bleu de bromophénol.

Une forme prédomine quand sa concentration est supérieure à celle de l'autre. Les deux courbes se coupent à pH $= 3{,}9$: à gauche de ce point la courbe de HIn est au-dessus, à droite c'est celle de $\mathrm{In^-}$.

HIn prédomine pour pH $< 3{,}9$; $\mathrm{In^-}$ prédomine pour pH $> 3{,}9$.



2.1 · Annexe : concentrations de HIn et de In^- en fonction du pH, avec le point d'intersection et les domaines de prédominance (en orange)

2.2 (Troisième partie) Donner la relation entre pH, pK_a, $[HIn]$ et $[In^-]$.

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

PIÈGE
Inverser le quotient : c'est la base au numérateur, l'acide au dénominateur. Contrôle rapide : plus le pH est élevé, plus la base est abondante.

2.3 (Troisième partie) En déduire qu'un point particulier de ce graphique permet de déterminer le pK_a du couple étudié. Donner sa valeur.

Au point d'intersection des deux courbes, $[HIn] = [In^-]$, donc $\log \frac{[In^-]}{[HIn]} = \log 1 = 0$ et $pH = pK_a$.

L'abscisse de ce point se lit sur le graphique : $pH = 3{,}9$.

$$pK_a = 3{,}9$$

COMPRENDRE
L'ordonnée du point d'intersection vaut $C_0/2 = 1{,}5 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$: c'est le mélange d'absorbance 0,83 de la question 1.3.

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

Données utiles S_2 : pH $= 12{,}0$; $\mathrm{p}K_a = 3{,}9$ (2.3)

Hypothèse à vérifier : dans S_2, $[\mathrm{HIn}]$ est négligeable devant $[\mathrm{In}^-]$.

De $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]}$ on tire :

$$\frac{[\mathrm{In}^-]}{[\mathrm{HIn}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_a} = 10^{12{,}0-3{,}9} = 10^{8{,}1} \approx 1{,}3 \times 10^8$$

$[\mathrm{In}^-] \approx 1{,}3 \times 10^8 \times [\mathrm{HIn}]$: la forme acide est bien négligeable dans S_2, l'hypothèse est légitime.

COMPRENDRE

Dès que pH $> \mathrm{p}K_a + 2$, la base est plus de 100 fois plus concentrée que l'acide. Ici l'écart atteint 8,1 unités de pH.

À LA CALCULATRICE

