National 2008

EXERCICE I : LES COULEURS DU BLEU DE BROMOTHYMOL (6,5 points)

Les indicateurs colorés sont des entités chimiques étonnantes qui ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH de la solution aqueuse qui les contient.
Utilisé au XVIII ème siècle pour des dosages acido-basiques, le premier indicateur coloré fut un extrait de tournesol. Plusieurs autres indicateurs naturels furent utilisés comme le chou rouge, l'artichaut ou la betterave. Le XIX ème siècle voit l'essor considérable de la chimie organique et la mise au point de nouvelles substances qui serviront d'indicateurs colorés.
Dans cet exercice, l'indicateur coloré acido-basique étudié est le bleu de bromothymol que l'on note souvent BBT. Il constitue un couple acide/base dont la forme acide, notée HIn, et la forme basique notée In^-, ont des teintes différentes en solution aqueuse.

L'objectif de cet exercice est d'étudier un titrage acido-basique en présence de bleu de bromothymol, puis de caractériser cet indicateur coloré.
Dans tout l'exercice, la température des solutions est égale à 25 °C.

1.Titrage acido-basique avec le bleu de bromothymol.

Au laboratoire, un flacon de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) a une concentration molaire inconnue. L'objectif de cette partie est de déterminer par titrage la concentration molaire c_B d'hydroxyde de sodium dans cette solution notée S. On admettra dans cette partie que le bleu de bromothymol convient pour ce titrage.

Protocole :

On prélève avec précision un volume V_S = 10,0 mL de la solution S que l'on verse dans un erlenmeyer. On titre cet échantillon par de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + C\ell^-$) dont la concentration molaire est $c_A = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol.L^{-1}, en présence de quelques gouttes de bleu de bromothymol comme indicateur de fin de titrage. Il faut verser un volume V_E = 12,3 mL de la solution titrante pour atteindre l'équivalence.

1.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

1.2. Identifier les couples acide/base mis en jeu dans cette réaction.

1.3. Définir l'équivalence d'un titrage.

1.4. À partir des résultats expérimentaux, déterminer la concentration molaire c_B d'hydroxyde de sodium de la solution S.

2.Questions autour du couple acido-basique du bleu de bromothymol.

2.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide Hln avec l'eau.
2.2. Rappeler la définition de la constante d'acidité K_A du couple Hln(aq)/ In^-(aq). Donner son expression à partir de l'équation de la réaction précédente.

3. Détermination du pK_A du bleu de bromothymol.

3.1. *À l'aide d'un spectrophotomètre, on relève les variations de l'absorbance A des formes acide et basique d'une solution de bleu de bromothymol en fonction de la longueur d'onde λ de la radiation lumineuse traversant la solution. On obtient les courbes suivantes (figure 1) :*

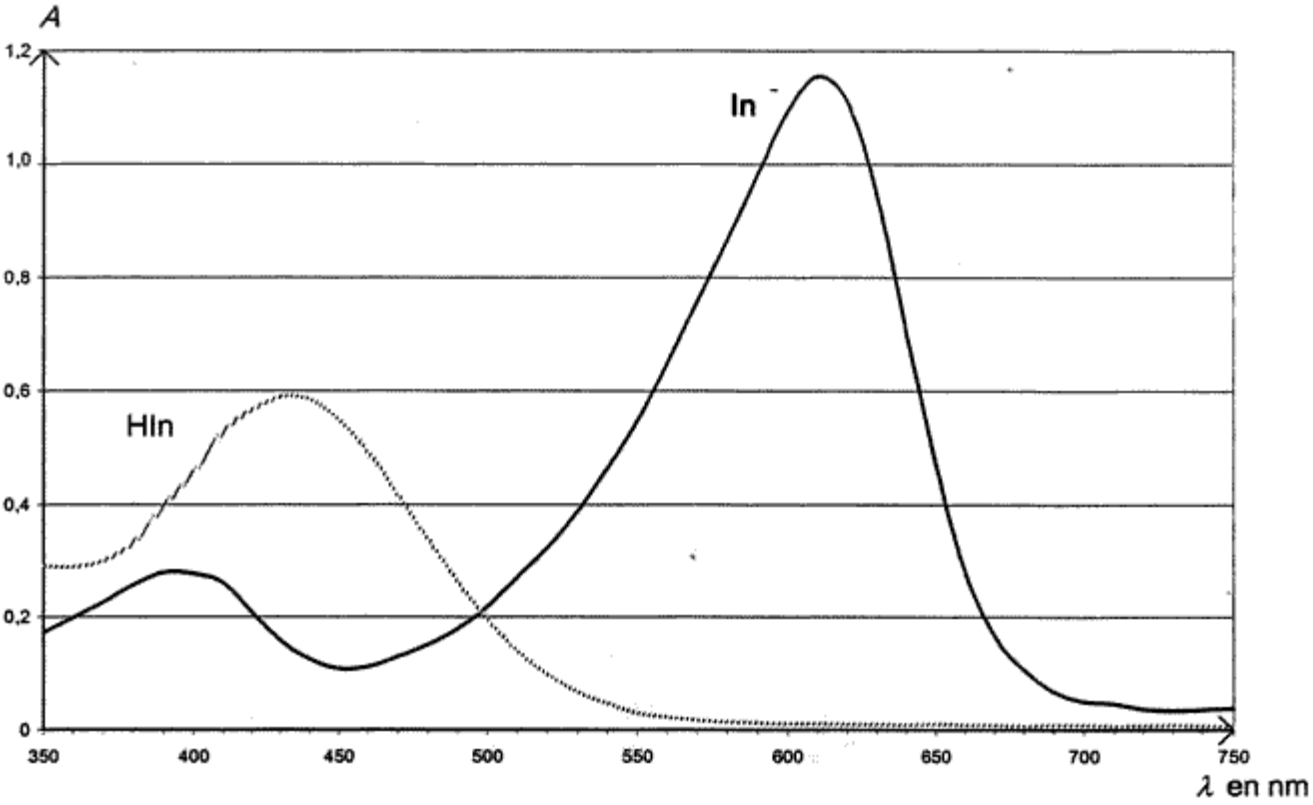


Figure 1

La forme acide HIn du bleu de bromothymol donne en solution aqueuse une coloration jaune.
On rappelle qu'une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche.
Sur l'étoile ci-contre (figure 2), la lumière perçue (c'est à dire la couleur de la solution) est la couleur diamétralement opposée à la couleur absorbée.

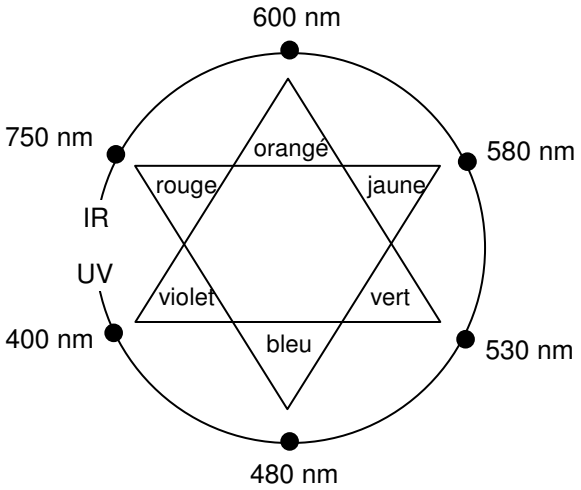


Figure 2

3.1.1. Pour quelle longueur d'onde l'absorbance de la forme basique In^- du bleu de bromothymol est-elle maximale ?
3.1.2. Quelle est la couleur de la lumière absorbée correspondante ?
3.1.3. En déduire la couleur donnée par la forme basique In^- du bleu de bromothymol en solution aqueuse.

3.2. À quelle longueur d'onde λ_0 faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique du bleu de bromothymol soit maximale ?

3.3. *On a préparé treize échantillons de solutions de volume V = 10,0 mL dont les valeurs du pH sont croissantes (voir tableau ci-après). À chacun des échantillons, on ajoute un volume V_0 = 1,0 mL de solution S_0 de bleu de bromothymol de concentration molaire $c_0 = 3{,}0 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}.*

On appelle c la concentration molaire du bleu de bromothymol apporté dans ces solutions.
On rappelle : $c = [HIn]_{éq} + [In^-]_{éq}$
Après réglage du zéro du spectrophotomètre, on peut admettre que l'absorbance de telles solutions s'exprime par : $A = A_{HIn} + A_{In^-}$

où A_{HIn} et A_{In^-} sont les absorbances respectives des espèces HIn et In^-.
On mesure alors le pH de chacune de ces solutions et après avoir réglé un spectrophotomètre à la longueur d'onde λ_0 précédemment déterminée, on mesure l'absorbance A de chacune de ces solutions en utilisant des cuves identiques. Les résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
pH	4,0	4,8	5,2	5,8	6,1	6,7	7,0
Absorbance A	0	0	0	0,004	0,008	0,260	0,420
Couleur de la solution	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune	verte	verte

Solution	S_8	S_3	S_{10}	S_{11}	S_{12}	S_{13}
pH	7,3	7,6	8,2	8,7	8,8	9,5
Absorbance A	0,630	0,794	1,050	1,090	1,094	**A_{max} = 1,094**
Couleur de la solution	verte	verte	bleue	bleue	bleue	bleue

3.3.1. Calculer la quantité de matière n_{BBT} en bleu de bromothymol apporté dans chaque solution.
3.3.2. Montrer que la concentration molaire *c* en bleu de bromothymol apporté dans chaque solution vaut $c = 2{,}7 \times 10^{-5}$ mol.L^{-1}.
3.3.3. En utilisant la question 3.2, montrer qu'à la longueur d'onde d'étude λ_0 l'absorbance des solutions peut s'écrire : $A = A_{In^-}$.

On *peut montrer que l'absorbance des solutions est alors donnée par :*
$A = A_{In^-} = k\,[In^-]_{éq}$ où *k est une constante de proportionnalité.*

3.3.4. *Dans la solution S_{13}, l'absorbance est maximale et a pour valeur A_{max}. On peut alors supposer que la concentration effective en HIn dans cette solution est négligeable devant celle en In^-.*
Quelle est alors la relation entre A_{max} et *c* ?
3.3.5. À partir des questions 3.3.3 et 3.3.4, montrer que dans les solutions étudiées, la concentration effective en In^- peut se calculer par :

$$\left[In^-\right]_{éq} = \frac{A}{A_{max}} . c$$

3.4. *À partir des mesures précédentes, il est possible de calculer les concentrations effectives des formes acide ($[HIn]_{éq} = c - [In^-]_{éq}$) et basique du bleu de bromothymol dans chacun des treize échantillons et ainsi de construire le diagramme de distribution des espèces du couple HIn/In^- (figure 3).*

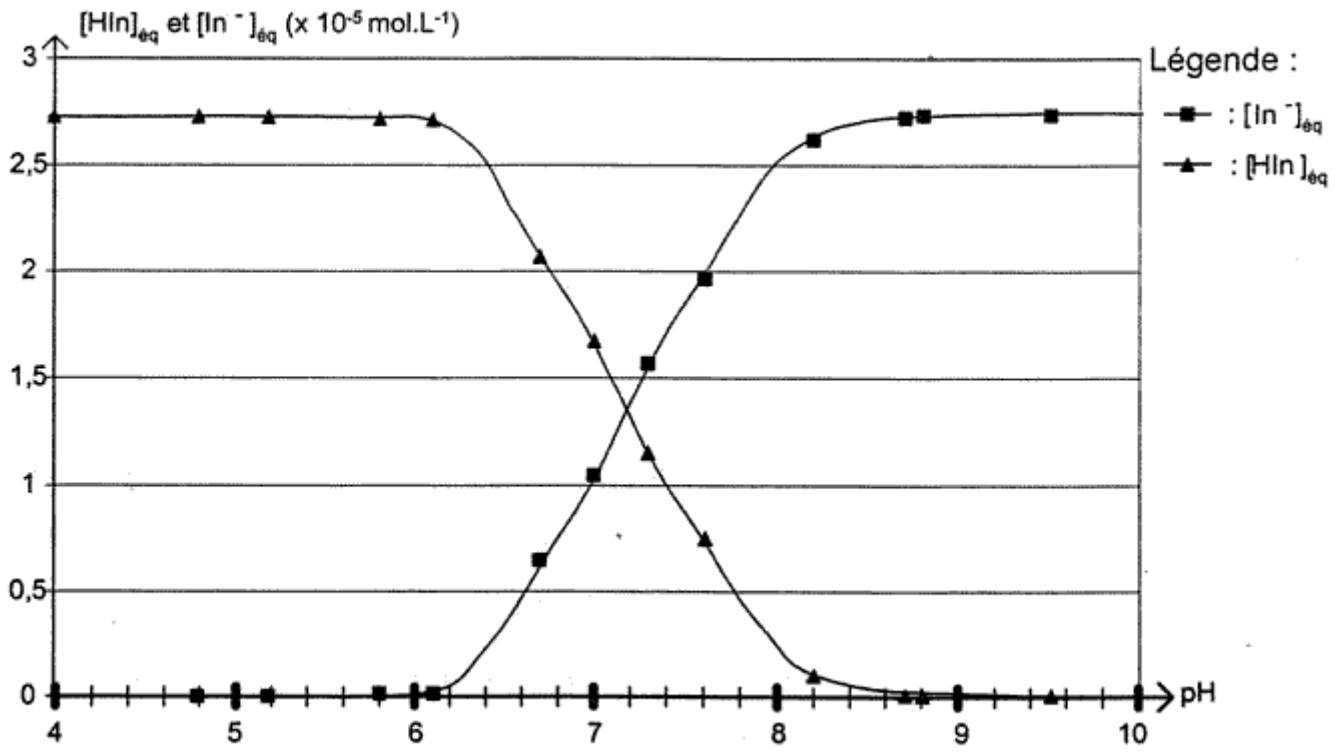


Figure 3

3.4.1. Pour quelle valeur de pH la concentration effective en Hln est-elle égale à celle en In^- ? À partir de la question 2.2 appliquée à ce cas particulier, trouver la relation entre le pH et le pK_A. En déduire le pK_A du bleu de bromothymol à 25 °C.

3.4.2. *On considère qu'une solution de bleu de bromothymol, éclairée en lumière blanche, prend « sa teinte acide » lorsque pH < pK_A – 1 et qu'elle prend « sa teinte basique » lorsque pH > pK_A + 1.*

Donner le diagramme de prédominance des espèces acide et basique du bleu de bromothymol. Ajouter sur le diagramme les couleurs respectives de la solution de bleu de bromothymol.

3.4.3. Quelle est la couleur de la solution de bleu de bromothymol dans la zone de virage ?

4. Utilisation du bleu de bromothymol pour le titrage de la partie 1.

4.1. Quelle est la couleur de la solution contenue dans l'erlenmeyer avant l'équivalence ? Comment repère-t-on l'équivalence ?

4.2. *Lors de ce titrage le pH du mélange réactionnel à l'équivalence est égal à 7.*
Pourquoi peut-on affirmer que le bleu de bromothymol convient pour ce titrage ?