Les couleurs du bleu de bromothymol

Bac S 2008 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

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

Les ions hydroxyde de la solution S réagissent avec les ions oxonium de l'acide chlorhydrique :

$$HO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation.

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

L'ion H_3O^+ cède un ion H^+ : il est l'acide du couple H_3O^+ / H_2O.
L'ion HO^- capte un ion H^+ : il est la base du couple H_2O / HO^-.

Couples : $H_3O^+\,(aq) / H_2O\,(l)$ et $H_2O\,(l) / HO^-\,(aq)$

COMPRENDRE
Un couple s'écrit toujours acide/base. L'eau est la base du premier couple et l'acide du second : c'est une espèce amphotère.

1.3 Définir l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif titrant versé est limitant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence est donc aussi le moment où le réactif limitant change.

1.4 Déterminer la concentration molaire C_B d'hydroxyde de sodium de la solution S.

Données utiles $V_S = 10{,}0$ mL ; $C_A = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 12{,}3$ mL

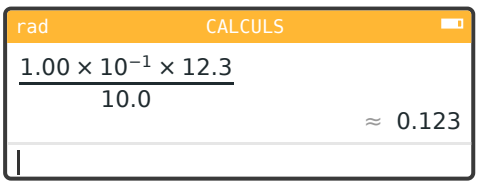
À l'équivalence, d'après l'équation (1 pour 1) : $n(HO^-)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $C_B\,V_S = C_A\,V_E$.

$$C_B = \frac{C_A\,V_E}{V_S} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 12{,}3}{10{,}0}$$

$$C_B = 1{,}23 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
Les trois données ont trois chiffres significatifs : le résultat en garde trois. Les deux volumes peuvent rester en mL puisque leur rapport est sans unité.

À LA CALCULATRICE



2.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide HIn avec l'eau.

L'acide HIn cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$HIn\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons In^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
La transformation est limitée : les deux formes HIn et In^- coexistent en solution, d'où la double flèche (le signe « = » dans l'ancien programme).

2.2 Rappeler la définition de la constante d'acidité K_A du couple $\mathrm{HIn} / \mathrm{In}^-$ et donner son expression.

La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction de l'acide du couple avec l'eau. Elle ne dépend que de la température.

$$K_A = \frac{[\mathrm{In}^-]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{HIn}]_{\text{éq}}}$$

PIÈGE
L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre.

COMPRENDRE
K_A est sans unité : chaque concentration, exprimée en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, est en réalité divisée par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

3.1 (3.1.1) Pour quelle longueur d'onde l'absorbance de la forme basique In^- est-elle maximale ?

Sur la figure 1, le sommet de la courbe de In^- ($A \approx 1{,}15$) se situe un peu après la graduation 600 nm.

$\lambda_{\max} \approx 610$ nm

COMPRENDRE
La lecture se fait à une dizaine de nanomètres près : toute valeur comprise entre 605 et 615 nm est acceptable.

3.1.2 Quelle est la couleur de la lumière absorbée correspondante ?

Sur la figure 2, 610 nm se place entre l'orangé (600 nm) et le rouge (750 nm), tout près de l'orangé.

La lumière absorbée est orangée.

3.1.3 En déduire la couleur donnée par la forme basique In^- en solution aqueuse.

La couleur perçue est diamétralement opposée à la couleur absorbée : en face de l'orangé, l'étoile indique le bleu.

La forme basique In^- donne une coloration bleue.

MÉTHODE
Vérifier avec la forme acide : HIn absorbe surtout vers 430 nm (violet-bleu), la couleur opposée est le jaune, comme l'annonce l'énoncé.

3.2 À quelle longueur d'onde λ_0 régler le spectrophotomètre pour que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique maximale ?

Au maximum d'absorption de In^-, vers 610 nm, la courbe de HIn est confondue avec l'axe des abscisses : son absorbance est quasiment nulle.

$\lambda_0 \approx 610$ nm

COMPRENDRE
À cette longueur d'onde, l'appareil ne « voit » que la forme basique et la sensibilité de la mesure est la meilleure.

3.3.1 Calculer la quantité de matière n_{BBT} de bleu de bromothymol apporté dans chaque solution.

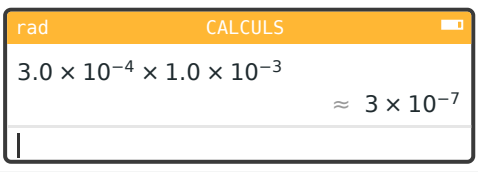
Données utiles $V_0 = 1{,}0$ mL ; $c_0 = 3{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$$n_{\mathrm{BBT}} = c_0\, V_0 = 3{,}0 \times 10^{-4} \times 1{,}0 \times 10^{-3}$$

$n_{\mathrm{BBT}} = 3{,}0 \times 10^{-7}$ mol

PIÈGE
Le volume V_0 doit être converti en litres : $1{,}0\ \mathrm{mL} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ L.

À LA CALCULATRICE



3.3.2 Montrer que la concentration molaire c en bleu de bromothymol apporté dans chaque solution vaut $2{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $n_{\text{BBT}} = 3{,}0 \times 10^{-7}$ mol (3.3.1) ; $V = 10{,}0$ mL ; $V_0 = 1{,}0$ mL

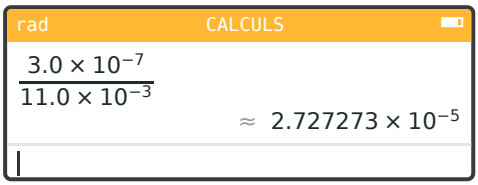
Le volume de chaque solution est $V + V_0 = 11{,}0$ mL.

$$c = \frac{n_{\text{BBT}}}{V + V_0} = \frac{3{,}0 \times 10^{-7}}{11{,}0 \times 10^{-3}} = 2{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c = 2{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est la valeur attendue.

PIÈGE
Diviser par $V = 10{,}0$ mL seulement donne $3{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: l'ajout de V_0 dilue la solution.

À LA CALCULATRICE



3.3.3 En utilisant la question 3.2, montrer qu'à la longueur d'onde λ_0 l'absorbance des solutions peut s'écrire $A = A_{\text{In}^-}$.

L'absorbance d'une solution est $A = A_{\text{HIn}} + A_{\text{In}^-}$.

D'après 3.2, à la longueur d'onde λ_0, la forme acide n'absorbe quasiment pas : $A_{\text{HIn}} \approx 0$ quelle que soit sa concentration.

$A = A_{\text{In}^-}$

3.3.4 Dans la solution S13, la concentration en HIn est négligeable devant celle en In^-. Quelle est la relation entre $A_{\max}$ et c ?

Dans S13 : $c = [\text{HIn}]_{\text{éq}} + [\text{In}^-]_{\text{éq}} \approx [\text{In}^-]_{\text{éq}}$.

Or $A = k\,[\text{In}^-]_{\text{éq}}$, donc pour cette solution :

$A_{\max} = k\,c$

COMPRENDRE
À pH = 9,5, tout l'indicateur est sous forme basique : l'absorbance ne peut plus augmenter, ce que confirme le palier du tableau (1,094 dès S12).

3.3.5 Montrer que dans les solutions étudiées $[\text{In}^-]_{\text{éq}} = \dfrac{A}{A_{\max}}\,c$.

Pour une solution quelconque : $A = k\,[\text{In}^-]_{\text{éq}}$ (3.3.3). Pour S13 : $A_{\max} = k\,c$ (3.3.4).

Les cuves et la longueur d'onde étant les mêmes, k est identique. Le quotient membre à membre donne $\dfrac{A}{A_{\max}} = \dfrac{[\text{In}^-]_{\text{éq}}}{c}$.

$$[\text{In}^-]_{\text{éq}} = \frac{A}{A_{\max}}\,c$$

MÉTHODE
Diviser deux relations de proportionnalité élimine la constante inconnue k : c'est le principe de tout dosage par comparaison à une solution de référence.

3.4.1 Pour quelle valeur de pH a-t-on $[\mathrm{HIn}]_{éq} = [\mathrm{In}^-]_{éq}$? Trouver alors la relation entre le pH et le $\mathrm{p}K_A$, puis en déduire le $\mathrm{p}K_A$ du bleu de bromothymol à 25 °C.

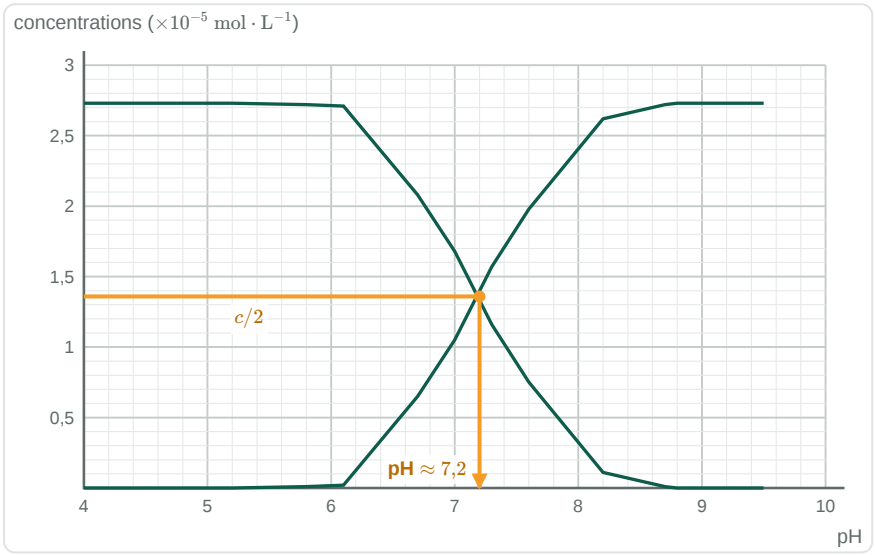
Sur la figure 3, les deux courbes se coupent au point d'abscisse pH $\approx$ 7,2.

En ce point $[\mathrm{In}^-]_{éq} = [\mathrm{HIn}]_{éq}$, et l'expression de 2.2 se simplifie : $K_A = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$.

Donc $-\log K_A = -\log[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}$, c'est-à-dire $\mathrm{p}K_A = \mathrm{pH}$.

$\mathrm{p}K_A = \mathrm{pH} \approx 7{,}2$

COMPRENDRE
À l'intersection, chaque forme représente la moitié de l'indicateur : l'ordonnée vaut $c/2 \approx 1{,}4 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, ce qui permet de contrôler la lecture.



3.4.1 · Figure 3 reconstruite à partir du tableau (courbe décroissante : HIn ; courbe croissante : In^-), avec la lecture du point d'intersection

3.4.2 Donner le diagramme de prédominance des espèces acide et basique du bleu de bromothymol et y ajouter les couleurs de la solution.

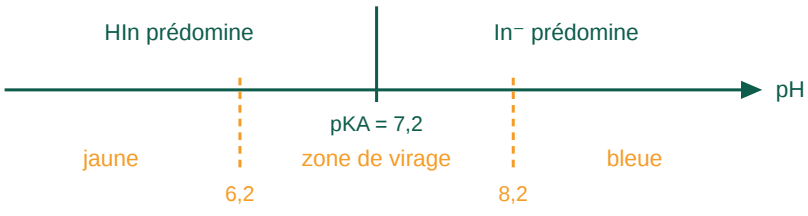
Données utiles $\mathrm{p}K_A = 7{,}2$ (3.4.1) ; teinte acide si pH $< \mathrm{p}K_A - 1$; teinte basique si pH $> \mathrm{p}K_A + 1$

HIn prédomine pour pH $< \mathrm{p}K_A = 7{,}2$ et In^- prédomine pour pH $> 7{,}2$.

Limites des teintes : $\mathrm{p}K_A - 1 = 6{,}2$ et $\mathrm{p}K_A + 1 = 8{,}2$.

Solution jaune pour pH $< 6{,}2$; bleue pour pH $> 8{,}2$ (diagramme ci-contre).

PIÈGE
Ne pas confondre la frontière de prédominance (pH $= \mathrm{p}K_A$) avec les limites des teintes ($\mathrm{p}K_A \pm 1$) : une espèce peut prédominer sans imposer seule sa couleur.



3.4.2 · Diagramme de prédominance du bleu de bromothymol et teintes de la solution

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

Entre pH = 6,2 et pH = 8,2, les formes jaune (HIn) et bleue (In^-) sont présentes en quantités comparables : leurs couleurs se superposent.

Dans la zone de virage, la solution est verte.

COMPRENDRE
Le tableau le confirme : les solutions S6 à S9, de pH compris entre 6,7 et 7,6, sont vertes.

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

Avant l'équivalence, les ions HO^- sont en excès dans l'erlenmeyer : le milieu est nettement basique (pH $> 8{,}2$), la solution est bleue.

Solution bleue avant l'équivalence ; l'équivalence est repérée par le changement de couleur : la solution vire du bleu au vert, puis au jaune dès la goutte suivante.

PIÈGE
C'est la solution basique qui est dans l'erlenmeyer : le pH diminue au cours du titrage, le virage se fait donc du bleu vers le jaune, pas l'inverse.

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

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Zone de virage du bleu de bromothymol : de 6,2 à 8,2 ; pH à l'équivalence : 7.

$6{,}2 < 7 < 8{,}2$: le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage, le bleu de bromothymol convient.

COMPRENDRE
Autour de l'équivalence, le pH chute brutalement de plusieurs unités : il traverse toute la zone de virage en une goutte, d'où un changement de couleur net.