Le bleu de bromothymol

Bac S 2008 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **3 points** **Durée conseillée 39 min**

1.1 Pour quelle longueur d'onde λ_1 l'absorbance de la forme HInd est-elle maximale ? Justifier la teinte jaune de la forme acide.

Le sommet de la courbe de HInd se lit à $\lambda_1 \approx 425$ nm.

Cette longueur d'onde appartient au domaine du violet-bleu. La forme acide absorbe donc surtout ces radiations et transmet le reste du spectre visible (vert, jaune, rouge), dont la superposition donne la couleur complémentaire du bleu : le jaune.

$\lambda_1 \approx 425$ nm : HInd absorbe dans le violet-bleu, sa solution paraît jaune.

PIÈGE
Dire que la solution est jaune « parce qu'elle absorbe le jaune ». C'est l'inverse : à 580 nm (jaune), l'absorbance de HInd est presque nulle.

COMPRENDRE
La couleur perçue d'une solution est la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus. Bleu et jaune sont diamétralement opposés sur le cercle chromatique.

1.2 Avec quel appareil mesure-t-on l'absorbance ? Quelle relation lie l'absorbance d'une espèce en solution à sa concentration molaire ?

L'absorbance se mesure avec un spectrophotomètre.

Loi de Beer-Lambert : pour une solution diluée, à longueur d'onde fixée, l'absorbance A (sans unité) est proportionnelle à la concentration molaire c de l'espèce absorbante :

$A = k \times c$, avec k une constante (en $\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$ si c est en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$).

COMPRENDRE
La constante s'écrit $k = \varepsilon \times \ell$: ε dépend de l'espèce et de la longueur d'onde, ℓ est l'épaisseur de solution traversée (largeur de la cuve).

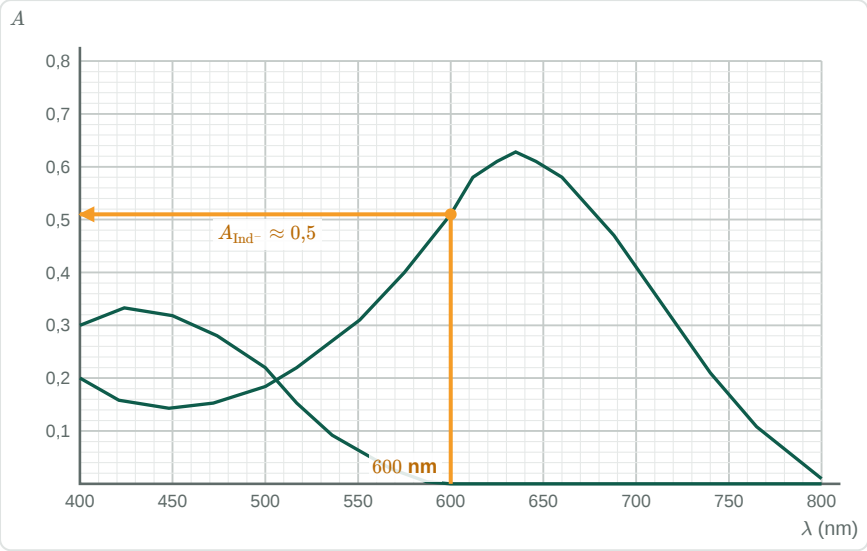
1.3 L'appareil est réglé sur $\lambda = 600$ nm. Quel est l'intérêt de ce réglage ?

À 600 nm, l'absorbance de HInd est nulle alors que celle de $\mathrm{Ind^-}$ est élevée (proche de son maximum).

L'absorbance mesurée est donc due à la seule forme basique : $A = k \times [\mathrm{Ind^-}]$.

À 600 nm, seule $\mathrm{Ind^-}$ absorbe : la mesure de A donne directement $[\mathrm{Ind^-}]$.

COMPRENDRE
Dans un mélange, les absorbances s'additionnent : $A = A_{\mathrm{HInd}} + A_{\mathrm{Ind^-}}$. Choisir une longueur d'onde où l'un des termes est nul permet de suivre une seule espèce.



1.3 · Spectres du sujet : HInd (maximum vers 425 nm, nulle au-delà de 590 nm) et Ind^- (maximum vers 635 nm) ; lecture à 600 nm

2.1 Écrire l'équation de la réaction du bleu de bromothymol avec l'eau, avec les notations HInd et Ind^-.

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

$$\text{HInd}\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ind}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq})$$

PIÈGE
Faire réagir Ind^- avec l'eau. La réaction qui définit K_a est celle de l'acide du couple avec l'eau, produisant H_3O^+.

2.2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_a.

K_a est la constante d'équilibre de la réaction précédente ; l'eau, solvant, n'y figure pas :

$$K_a = \frac{[\text{Ind}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HInd}]_{\text{éq}}}$$

COMPRENDRE
Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (chacune est en fait divisée par $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : K_a est sans unité.

2.3.1 Tracer le diagramme de prédominance du bleu de bromothymol en fonction du pH et y indiquer les trois couleurs de l'indicateur.

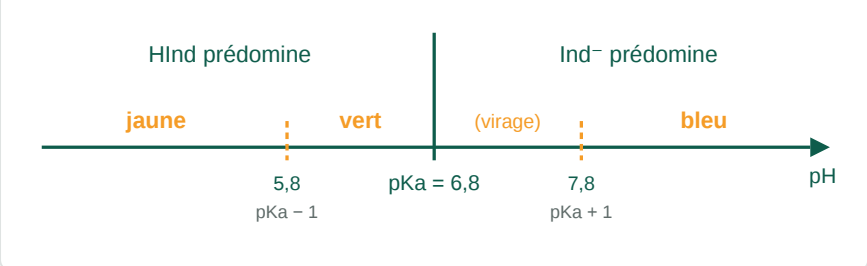
Données utiles $\text{p}K_a = 6{,}8$; zone de virage : $\text{p}K_a - 1 < \text{pH} < \text{p}K_a + 1$

Pour $\text{pH} < \text{p}K_a$, la forme acide HInd prédomine ; pour $\text{pH} > \text{p}K_a$, c'est la forme basique Ind^-.

Zone de virage : $6{,}8 - 1 = 5{,}8$ et $6{,}8 + 1 = 7{,}8$. Entre ces deux valeurs, les deux formes sont présentes en proportions comparables : teinte verte.

Jaune pour $\text{pH} < 5{,}8$; vert pour $5{,}8 < \text{pH} < 7{,}8$; bleu pour $\text{pH} > 7{,}8$ (voir diagramme).

COMPRENDRE
Le vert n'est pas une troisième espèce : c'est le mélange du jaune de HInd et du bleu de Ind^-, quand aucune des deux formes n'est au moins dix fois plus concentrée que l'autre.



2.3.1 · Diagramme de prédominance du bleu de bromothymol

2.3.2 Exprimer le pH en fonction de $\mathrm{p}K_a$, $[\mathrm{HInd}]$ et $[\mathrm{Ind}^-]$. Calculer le pH pour $\dfrac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = 100$ et en déduire la teinte de l'indicateur.

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 6{,}8$; expression de K_a (2.2) ; diagramme (2.3.1)

On prend l'opposé du logarithme décimal de l'expression de K_a :

$$-\log K_a = -\log[\mathrm{H_3O^+}] - \log\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$$

Avec $\mathrm{p}K_a = -\log K_a$ et $\mathrm{pH} = -\log[\mathrm{H_3O^+}]$: $\mathrm{p}K_a = \mathrm{pH} - \log\dfrac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$, soit

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]}$$

Application : $\mathrm{pH} = 6{,}8 + \log(100) = 6{,}8 + 2{,}0 = 8{,}8$.

Comme $8{,}8 > 7{,}8$, on est au-delà de la zone de virage : Ind^- prédomine largement.

$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{Ind}^-]}{[\mathrm{HInd}]} = 8{,}8$: la solution est bleue.

PIÈGE
Inverser le quotient sous le logarithme : avec $[\mathrm{HInd}]/[\mathrm{Ind}^-]$ on trouverait $4{,}8$ et une teinte jaune. La base est toujours au numérateur.

COMPRENDRE
Le $\mathrm{p}K_a$ est donné au dixième : le pH se donne aussi avec un seul chiffre après la virgule.

À LA CALCULATRICE

