Détermination de la constante d'acidité d'un indicateur coloré: le vert de bromocrésol

Bac S 2006 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.

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

$$\mathrm{HInd\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons Ind^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

COMPRENDRE
Le sujet de 2006 notait cette équation avec le signe « = ». La double flèche indique aujourd'hui que la transformation est limitée, ce que confirme la question 1.3.

1.2 Calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide HInd et l'eau.

Données utiles $\mathrm{pH} = 4{,}2$; $V = 100{,}0\ \mathrm{mL}$

D'après l'équation, il se forme une mole de $\mathrm{H_3O^+}$ par mole d'avancement. À l'état final : $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = n_f(\mathrm{Ind^-}) = x_f$ et $n_f(\mathrm{HInd}) = cV - x_f$.

Or $[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, donc $x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \times V = 10^{-\mathrm{pH}} \times V$.

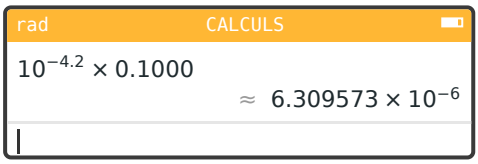
$$x_f = 10^{-4{,}2} \times 0{,}1000$$

$$x_f = 6{,}3 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol}$$

PIÈGE
Laisser le volume en millilitres : $V = 100{,}0\ \mathrm{mL} = 0{,}1000\ \mathrm{L}$. Autre erreur fréquente : confondre x_f avec la quantité initiale d'acide cV.

COMPRENDRE
Le pH est donné avec un seul chiffre après la virgule et c avec deux chiffres significatifs : on garde deux chiffres significatifs dans tout l'exercice.

À LA CALCULATRICE



1.3 Calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. La transformation de l'acide HInd avec l'eau est-elle totale ?

Données utiles $c = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $\mathrm{pH} = 4{,}2$

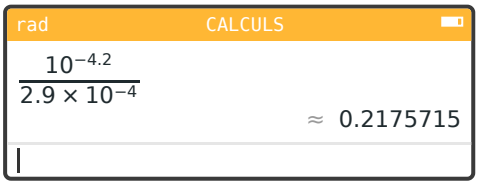
L'eau est en excès : si la transformation était totale, tout l'acide serait consommé, soit $x_{max} = cV$.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{10^{-\mathrm{pH}} \times V}{c \times V} = \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{c} = \frac{10^{-4{,}2}}{2{,}9 \times 10^{-4}} = 0{,}22$$

$\tau = 0{,}22 = 22\ \%$: $\tau < 1$, la transformation n'est pas totale, elle est limitée.

MÉTHODE
Le volume se simplifie : $\tau = \dfrac{[\mathrm{H_3O^+}]_f}{c}$ pour tout acide seul dans l'eau. Un taux égal à 1 signale une transformation totale, un taux inférieur à 1 une transformation limitée.

À LA CALCULATRICE



1.4 Établir l'expression de la constante d'acidité K_A de l'indicateur en fonction du pH de la solution et de la concentration molaire en soluté apporté c.

Par définition, à l'état final (équilibre) : $K_A = \dfrac{[\text{Ind}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HInd}]_f}$.

La réaction produit autant d'ions Ind^- que d'ions H_3O^+ : $[\text{Ind}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$.

Conservation de la matière : $c = [\text{HInd}]_f + [\text{Ind}^-]_f$, donc $[\text{HInd}]_f = c - 10^{-\text{pH}}$.

$$K_A = \frac{\left(10^{-\text{pH}}\right)^2}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-2\,\text{pH}}}{c - 10^{-\text{pH}}}$$

PIÈGE
Écrire $[\text{HInd}]_f = c$ au dénominateur. Ici 22 % de l'acide a réagi : cette approximation n'est pas acceptable et fausse la valeur de K_A.

COMPRENDRE
Les concentrations sont exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et K_A est sans unité. L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression.

1.5 Calculer la valeur de K_A. En déduire la valeur du $\text{p}K_A$ du vert de bromocrésol.

Données utiles $c = 2{,}9 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 4{,}2$; expression de K_A (1.4)

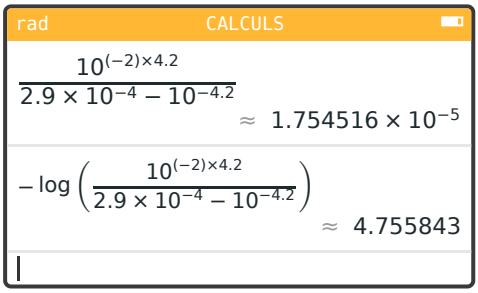
$$K_A = \frac{10^{-2\times 4{,}2}}{2{,}9 \times 10^{-4} - 10^{-4{,}2}} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A = -\log\left(1{,}75 \times 10^{-5}\right) = 4{,}8$$

$K_A = 1{,}8 \times 10^{-5}$ et $\text{p}K_A = 4{,}8$

PIÈGE
Calculer le $\text{p}K_A$ à partir de la valeur arrondie $1{,}8 \times 10^{-5}$ donne 4,7 : on reprend la valeur non arrondie gardée dans la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



2.1 À quelle longueur d'onde λ faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique maximale ?

Sur les spectres, la courbe de la forme basique passe par son maximum ($A \approx 0{,}95$) vers 630 nm. À cette longueur d'onde, l'absorbance de la forme acide est pratiquement nulle.

$\lambda \approx 630\ \text{nm}$

PIÈGE
Choisir 430 nm, maximum de la forme acide : la forme basique y absorbe aussi (environ 0,15), les deux contributions se mélangent.

COMPRENDRE
À cette longueur d'onde, seule la forme basique Ind^- absorbe : d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance mesurée est alors proportionnelle à $[\text{Ind}^-]$.

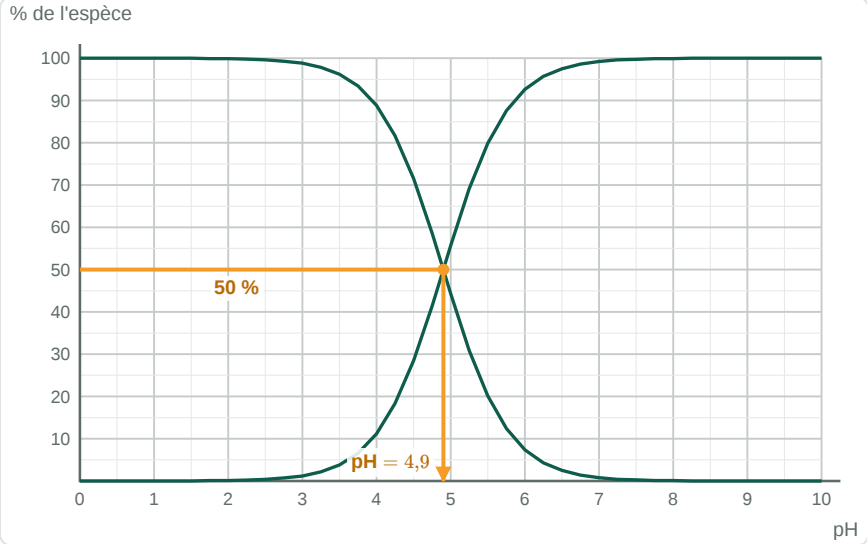
2.2 En quel point du diagramme de distribution des espèces a-t-on $[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$? En déduire la valeur du $\text{p}K_A$ du vert de bromocrésol.

$[\text{HInd}] = [\text{Ind}^-]$ lorsque chaque espèce représente 50 % : c'est le point d'intersection des deux courbes. On y lit $\text{pH} = 4{,}9$.

Or $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \dfrac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$; en ce point le rapport vaut 1 et $\log 1 = 0$, donc $\text{pH} = \text{p}K_A$.

$\text{p}K_A = 4{,}9$, valeur cohérente avec celle de la question 1.5 (4,8).

MÉTHODE
Sur un diagramme de distribution, le $\text{p}K_A$ est l'abscisse du croisement des courbes. Tracer l'horizontale à 50 %, puis la verticale jusqu'à l'axe des pH.



2.2 · Diagramme de distribution du sujet : les deux courbes se croisent à 50 %

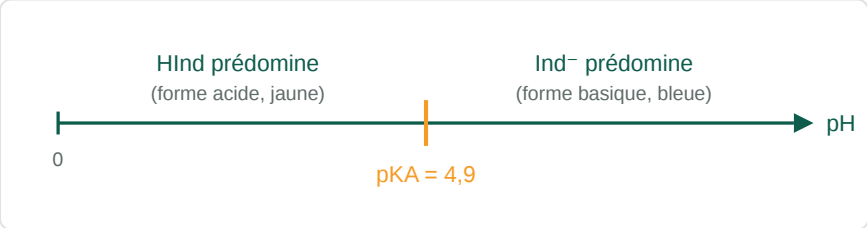
2.3 Tracer le diagramme de prédominance du couple HInd/Ind^-.

Données utiles $\text{p}K_A = 4{,}9$ (2.2)

Si $\text{pH} < \text{p}K_A$, alors $[\text{HInd}] > [\text{Ind}^-]$: la forme acide prédomine. Si $\text{pH} > \text{p}K_A$, la forme basique prédomine.

HInd prédomine pour $\text{pH} < 4{,}9$; Ind^- prédomine pour $\text{pH} > 4{,}9$.

PIÈGE
Inverser les deux domaines. L'acide est toujours du côté des pH faibles, la base du côté des pH élevés.



2.3 · Diagramme de prédominance du couple HInd/Ind^-

2.4 Évaluer, à l'aide du tableau, l'intervalle des valeurs de pH pour lesquelles le vert de bromocrésol prend sa teinte sensible. Comment appelle-t-on cet intervalle ?

La teinte sensible est le vert, mélange du jaune de HInd et du bleu de $\mathrm{Ind^-}$. Dans le tableau, les solutions vertes sont les solutions 6 à 10, de pH compris entre 3,8 et 5,3.

La solution 5 ($\mathrm{pH} = 3{,}3$) est encore jaune et la solution 11 ($\mathrm{pH} = 6{,}2$) est déjà bleue : les limites exactes se situent entre 3,3 et 3,8 d'une part, entre 5,3 et 6,2 d'autre part.

Teinte sensible pour $3{,}8 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 5{,}3$ environ : cet intervalle est la **zone de virage** de l'indicateur.

COMPRENDRE
Le tableau ne contient aucune mesure entre pH 5,3 et pH 6,2 : la borne supérieure de la zone de virage est donc mal connue. C'est une évaluation, pas une mesure précise.

2.5 En utilisant la relation $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \lg \dfrac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, déterminer par le calcul l'intervalle de pH pour lequel $[\mathrm{HInd}]$ et $[\mathrm{Ind^-}]$ sont considérées voisines. Comparer à l'intervalle évalué précédemment.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 4{,}9$ (2.2) ; teinte acide si $\dfrac{[\mathrm{HInd}]}{[\mathrm{Ind^-}]} > 10$; teinte basique si $\dfrac{[\mathrm{Ind^-}]}{[\mathrm{HInd}]} > 10$

Teinte acide : $\dfrac{[\mathrm{HInd}]}{[\mathrm{Ind^-}]} > 10$, soit $\dfrac{[\mathrm{Ind^-}]}{[\mathrm{HInd}]} < \dfrac{1}{10}$, donc $\lg \dfrac{[\mathrm{Ind^-}]}{[\mathrm{HInd}]} < -1$ et $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A - 1 = 3{,}9$.

Teinte basique : $\dfrac{[\mathrm{Ind^-}]}{[\mathrm{HInd}]} > 10$, donc $\lg \dfrac{[\mathrm{Ind^-}]}{[\mathrm{HInd}]} > 1$ et $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A + 1 = 5{,}9$.

Entre ces deux limites, aucune forme n'impose sa couleur : les concentrations sont voisines.

$3{,}9 \leqslant \mathrm{pH} \leqslant 5{,}9$: intervalle cohérent avec le tableau (limite basse entre 3,3 et 3,8 ; limite haute entre 5,3 et 6,2).

COMPRENDRE
La notation $\lg$ du sujet désigne le logarithme décimal, la touche « log » de la calculatrice. La borne 3,9 dépasse à peine le 3,8 du tableau, écart inférieur à la précision de lecture du $\mathrm{p}K_A$.

MÉTHODE
Pour tout indicateur coloré, la zone de virage théorique est $[\mathrm{p}K_A - 1\ ;\ \mathrm{p}K_A + 1]$. On choisit un indicateur dont la zone de virage contient le pH à l'équivalence du titrage.