

**Détermination des domaines de prédominance des formes acide  
et basique du bleu de bromothymol**

Les indicateurs colorés comme le bleu de bromothymol sont des couples acide-base conjugués ( $\text{InH}/\text{In}^-$ ), dont les formes acides et basiques ont des couleurs différentes.



Comme pour tout couple acide/base :

$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{InH}]}$$

$$\log K_a = \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

$$-\log K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{InH}]}$$

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

Suivant le pH du milieu dans lequel l'indicateur va se trouver, la forme acide ou la forme basique va prédominer :

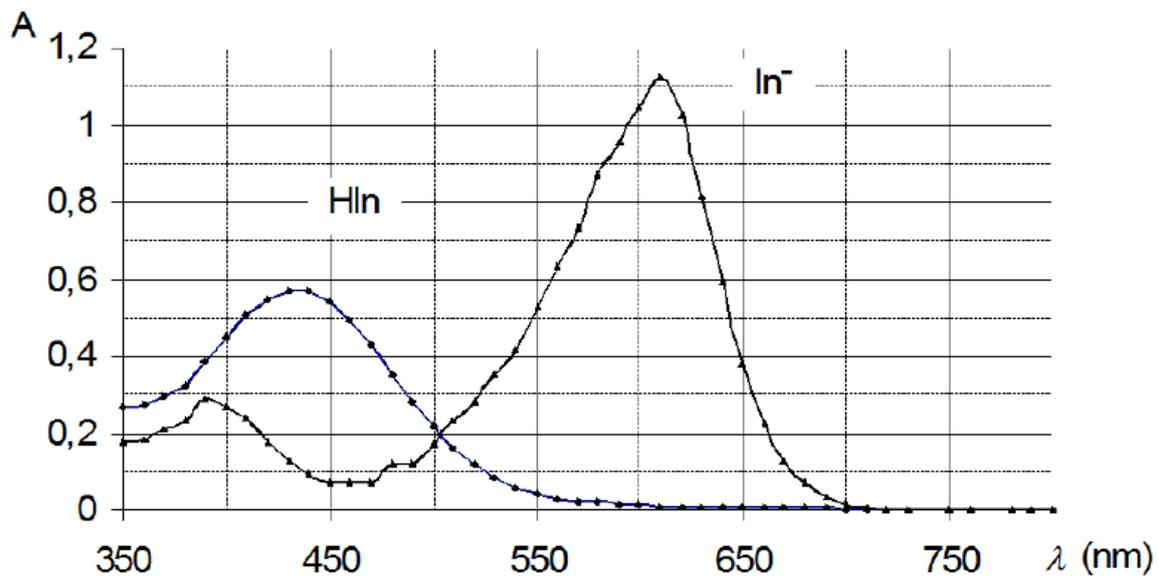
- Quand  $[\text{InH}] / [\text{In}^-] > 10$  (soit  $pH < pK_a - 1$ ) on ne voit que la couleur de la forme acide  $\text{InH}$ .
- Quand  $[\text{In}^-] / [\text{InH}] > 10$  (soit  $pH > pK_a + 1$ ) on ne voit que la couleur de la forme base conjuguée  $\text{In}^-$ .
- Quand les formes acide et base conjuguée coexistent (soit  $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ ) on voit la superposition des couleurs des deux formes. Il s'agit de la zone de virage de l'indicateur coloré.

Pour déterminer le domaine de prédominance des formes acide et basique du BBT, il faut disposer de solutions de cet indicateur dans lesquelles les quantités en forme acide ( $\text{InH}$ ) et en forme basique ( $\text{In}^-$ ) sont variables à concentration molaire apportée,  $c$ , constante en indicateur.

On utilisera pour cela un même volume de solutions de pH différents dans lequel on ajoutera le même volume de BBT.

Connaissant  $c$ , la concentration apportée de l'indicateur coloré, c'est à dire la concentration globale de l'indicateur sous ses deux formes, on peut déterminer  $[\text{In}^-]$  et  $[\text{InH}]$  par spectrophotométrie dans des solutions de BBT à pH différents :

### Spectres d'absorption des formes acide et basique du BBT



La forme basique  $\text{In}^-$  est bleue et la forme acide  $\text{InH}$  est jaune.

La longueur d'onde du maximum d'absorption de  $\text{InH}$  est d'environ 440 nm et celle du maximum d'absorption de  $\text{In}^-$  est d'environ 620 nm.

On remarque que la radiation du maximum d'absorption de la forme basique du BBT ( $\lambda_b = 620 \text{ nm}$ ) n'est pas du tout absorbé par sa forme acide.

A  $\lambda_b = 620 \text{ nm}$ , la relation entre l'absorbance mesurée,  $A$ , et la concentration en forme basique du BBT,  $[\text{In}^-]$ , est donc :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [\text{In}^-]$$

- $A$  est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).
- $\epsilon$  est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire), exprimée en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
- $l$  est la longueur du trajet optique dans la solution traversée

Par mesure de l'absorbance,  $A$ , à  $\lambda_b = 620 \text{ nm}$  de solutions de BBT de concentration,  $c$ , à différents pH, on détermine  $[\text{In}^-]$  et  $[\text{InH}]$  en fonction du pH:

$$[\text{In}^-] = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$$
$$c = [\text{In}^-] + [\text{InH}]$$

si le pH est suffisamment élevé, on suppose que seule la forme basique  $\text{In}^-$  est présente ( $c = [\text{In}^-]$ ) et l'absorbance mesurée est alors maximale. On en déduit la relation entre  $c$  et  $A_{\text{max}}$  (valeur maximale de l'absorbance) :

$$c = \frac{A_{\text{max}}}{\epsilon \cdot l}$$

d'où :

$$\epsilon \cdot l = \frac{A_{\text{max}}}{c}$$

On a donc :

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

$$[\text{InH}] = c - [\text{In}^-]$$

$$[\text{InH}] = c \cdot \left(1 - \frac{A}{A_{\text{max}}}\right)$$

### Mode opératoire

On dispose d'une solution de Britton-Robinson et d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Solution de Britton-Robinson (composition pour un litre) :

- . 12,5 mL d'acide phosphorique  $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- . 12,5 mL d'acide éthanoïque  $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- . 125 mL d'acide borique  $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (ou  $6,19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- . Eau distillée qsp 1 L.

On prépare des solutions de pH différents en ajoutant un volume,  $V_B$ , de solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B=0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à 20 mL de solution de Britton-Robinson.

Le pH de la solution de Britton-Robinson varie de façon linéaire en fonction du volume  $V_B$  de soude ajouté :

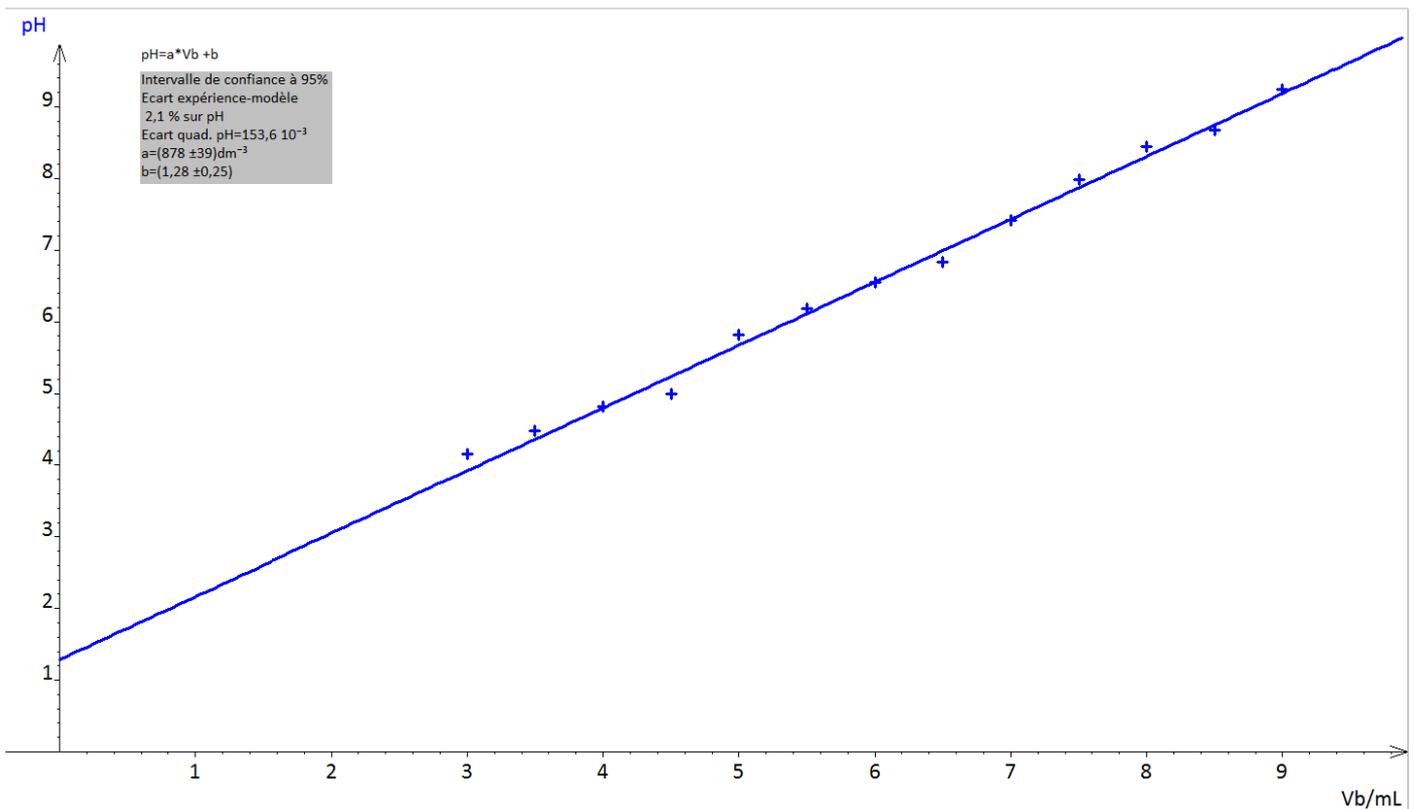
$$\text{pH} = a V_B + b$$

Pour chaque solution préparée de pH différents, on fait un prélèvement de 10 mL que l'on verse dans un bécher de 100 mL et on ajoute, sous agitation, 1 mL de solution de BBT (Concentration molaire apportée en BBT :  $c = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

On mesure alors le pH et l'absorbance,  $A$ , à  $\lambda_b = 620 \text{ nm}$ , de chaque nouvelle solution :

$V_b$ (mL) de soude	pH	Couleur	A
2,5	3,20	jaune	0,000
3,0	4,15	jaune	0,002
3,5	4,48	jaune	0,003
4,0	4,82	jaune	0,007
4,5	5,00	jaune	0,012
5,0	5,82	jaune/verdâtre	0,070
5,5	6,18	verdâtre	0,190
6,0	6,55	vert	0,385
6,5	6,84	vraiment vert	0,494
7,0	7,42	vert/bleu	1,178
7,5	7,98	vert/bleu	1,596
8,0	8,44	bleu	1,722
8,5	8,67	bleu	1,792
9,0	9,25	bleu	1,862
9,5	9,50	bleu	1,960 ( $A_{\text{max}}$ )

On vérifie bien que le pH de la solution de Britton-Robinson varie de façon linéaire en fonction du volume  $V_B$  de soude ajouté :

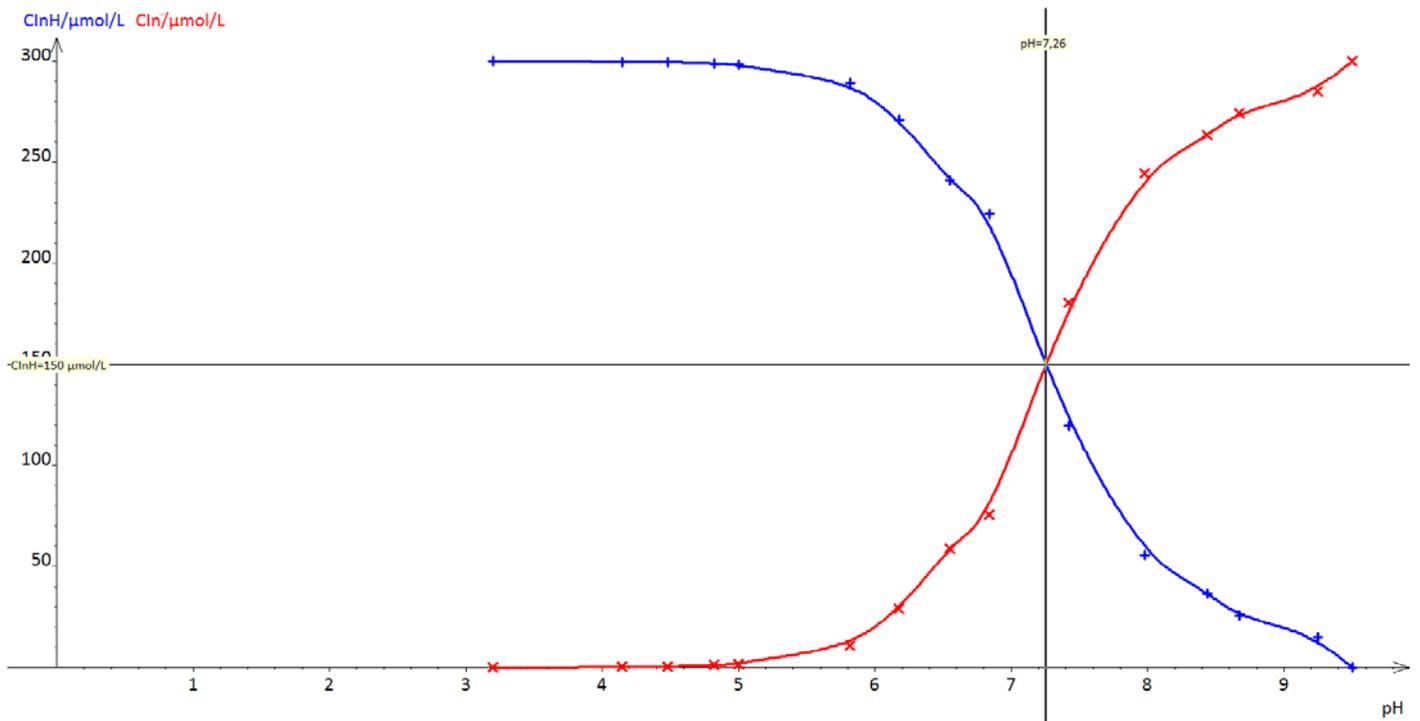


On calcule  $[In^-]$  et  $[InH]$  pour chaque valeur de pH, et on construit sur un même graphique les courbes représentatives de l'évolution des valeurs des concentrations molaires effectives  $[In^-]$  et  $[InH]$  en fonction du pH :

i	Vb mL	pH	A	CInH mol/L	CIn mol/L
0	2,5	3,20	0,000	3,00E-4	0,00E+0
1	3,0	4,15	0,002	3,00E-4	3,06E-7
2	3,5	4,48	0,003	3,00E-4	4,59E-7
3	4,0	4,82	0,007	2,99E-4	1,07E-6
4	4,5	5,00	0,012	2,98E-4	1,84E-6
5	5,0	5,82	0,070	2,89E-4	1,07E-5
6	5,5	6,18	0,190	2,71E-4	2,91E-5
7	6,0	6,55	0,385	2,41E-4	5,89E-5
8	6,5	6,84	0,494	2,24E-4	7,56E-5
9	7,0	7,42	1,178	1,20E-4	1,80E-4
10	7,5	7,98	1,596	5,57E-5	2,44E-4
11	8,0	8,44	1,722	3,64E-5	2,64E-4
12	8,5	8,67	1,792	2,57E-5	2,74E-4
13	9,0	9,25	1,862	1,50E-5	2,85E-4
14	9,5	9,50	1,960	0,00E+00	3,00E-4

$$C_{InH} = 0.0003 * (1 - A/1.96)$$

$$C_{In} = 0.0003 * A/1.96$$



D'après la relation :

$$pH = pKa + \log \frac{[In^-]}{[InH]}$$

Quand  $[In^-] = [InH]$ , alors :  $pH = pKa$

Sur le graphe ci-dessus, on détermine la valeur du pKa du BBT égale à **7,26** (valeur proche de la valeur théorique qui est de 7,1)