

# Détermination du pKa du BBT

Cachau AB p132 ou JFLM p142

Durée : 2h

Phase de manipulation : Préparation de solution à un pH donné, prise du spectre, exploitation donnée

Objectifs : - Déterminer le pKa d'un indicateur coloré

Matériel :

- spectrophotomètre
- cuve en plastique
- fiole jaugée de 100mL

Produits :

- Ethanol 95%
- BBT ~ 0,1g
- Solution tampon de pH : 1, 3, 7, 9, 13

Protocole :

- Préparation de la solution de BBT

Dissoudre environ 0,1g de BBT dans 10mL d'éthanol dans une fiole jaugée de 100mL, compléter avec de l'eau distillée

- Spectre d'absorption en milieu tamponné

Pour chaque tampon :

- Préparer la solution : 0,1 mL de la solution de BBT dans un fiole jaugée de 10 mL, compléter avec la solution tampon.
- Régler le zéro de l'absorbance avec la solution tampon
- Tracer le spectre d'absorbance de chaque solution dans le domaine 400-700nm

Prendre les valeurs d'absorbance pour  $\lambda=440\text{nm}$ ,  $\lambda= 530\text{nm}$  et  $\lambda=600\text{nm}$  ( $\lambda$  doivent être assez éloignées du point isobestique)

( Si pas trop de temps on peut faire seulement mesure de A à des  $\lambda$  et pas le spectre en entier )

Principe et résultat :

Hin = forme acide, in<sup>-</sup> = forme basique

Pka théorique = 7,4

Si  $\text{pH} > \text{p}K_1$ , la forme prédominante de l'indicateur est  $\text{In}^-$ , forme basique de l'indicateur et  $C = [\text{In}^-]$ .  
L'absorbance « en milieu basique »,  $A_b$ , s'exprime alors par :

$$A_b = l \varepsilon_b C C^0 \quad (2)$$

En « milieu neutre », (c'est-à-dire à  $\text{pH} = \text{pH}_s = \text{p}K_1$ ) les deux formes de l'indicateur coexistent.  
L'absorbance étant une propriété additive des solutions, l'absorbance « en milieu neutre »,  $A_n$ , s'exprime alors par :

$$\begin{aligned} A_n &= l (\varepsilon_a [\text{HIn}] + \varepsilon_b [\text{In}^-]) \\ A_n &= l (\varepsilon_a (C C^0 - [\text{In}^-]) + \varepsilon_b [\text{In}^-]) \\ A_n &= l (\varepsilon_a C C^0 + (\varepsilon_b - \varepsilon_a) [\text{In}^-]) \end{aligned}$$

En conjuguant les expressions de  $A_a$ ,  $A_b$  et  $A_n$ , on trouve :

$$\begin{aligned} A_b - A_n &= l (\varepsilon_b - \varepsilon_a) [\text{In}^-] \\ A_b - A_n &= l (\varepsilon_b - \varepsilon_a) C C^0 \\ [\text{In}^-] &= C C^0 (A_b - A_n) / (A_b - A_a) \\ [\text{HIn}] &= C C^0 (A_n - A_a) / (A_b - A_a) \end{aligned}$$

D'où :  $K_1 = \frac{(A_n - A_a)}{(A_b - A_n)} 10^{\text{pH}_s}$  et  $\text{p}K_1 = \text{pH}_s - \log \frac{(A_n - A_a)}{(A_b - A_n)} \quad (3)$

Regressi : tableau : Absorbance aux trois longueurs d'onde pour chaque pH  
 Pour chaque  $\lambda$ , on trace :  $\log((A - A_{\text{acide}})/(A_{\text{basique}} - A)) = f(\text{pH}) \rightarrow$  droite de pente 1 et d'ordonnée à l'origine est  $-\text{pK}_a$ .  $A_{\text{acide}} =$  Absorbance à  $\text{pH}=1$ , et  $A_{\text{basique}} =$  absorbance à  $\text{pH} = 13$ .  
 On peut remonter ensuite à  $\Delta rG^\circ$  si on veut.  
 Faire le calcul à plusieurs longueurs d'onde permet de faire incertitude de type A (GUM)

#### Remarques :

- Pente pas rigoureusement égale à un car  $\epsilon$  dépend du solvant, et la nature du tampon change à chaque pH.
- Point isobestique : point de concours du faisceau de courbes  $A=f(\lambda, \text{pH})$ . Relation (3) non valable au point isobestique
- Faire les dilutions avec des fioles jaugées : on veut des concentrations relatives égales  $\rightarrow$  jouera sur le point isobestique plus au moins joli
- Le bleu de bromothymol (ou BBT ou dibromothymolsulfonephthaléine) est un colorant de la famille des sulfonephthaléines souvent utilisé comme indicateur coloré de pH. Il possède des propriétés *halochromiques* (couleur varie en fonction du pH).
- Ethanol sert de co-solvant
- Connaître la composition des tampons
- Approximation :  $[ ] =$ activité + on ignore l'influence de la force ionique

#### Support :

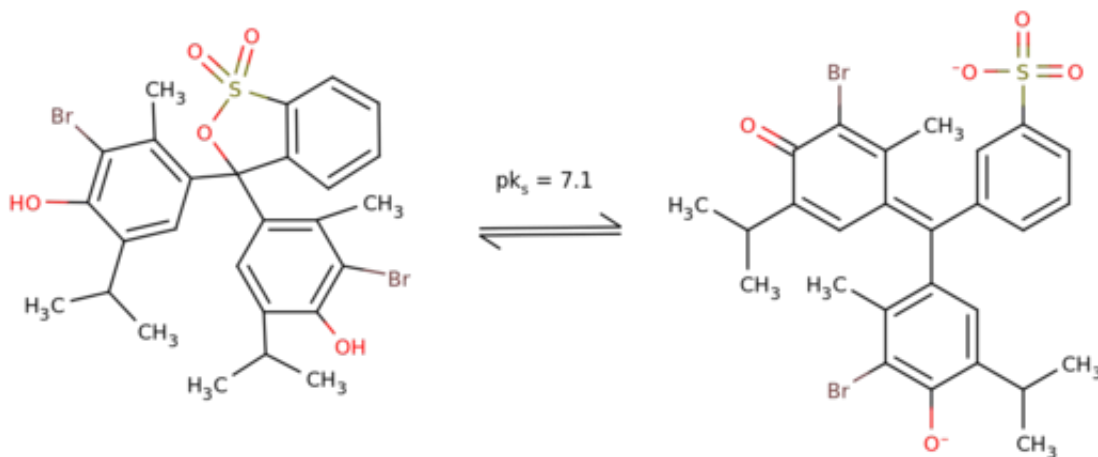
Réaction support ; les deux formes du BBT ; spectres pH acide et basique

#### Discours :

- Intérêt des indicateurs colorés
- On pourrait faire seulement titrage acide-base : interet pédagogique de varier les manip.
- Expliquer la différence entre état standard (état physique stable à la température T, sous la pression standard  $p^\circ$ ) et état standard de référence (= état standard à la T de référence 298K). Ici on mesure  $\text{pK}_a$ , on a donc  $\Delta rG^\circ$  à la T de la pièce.

#### Incertitudes :

- Spectromètre
- 'joli' point isobestique  $\rightarrow$  son épaisseur donne idée des incertitudes



BBT (Wikipédia)