

pk_a D'UN INDICATEUR COLORE**1) Principes de la spectrophotométrie**

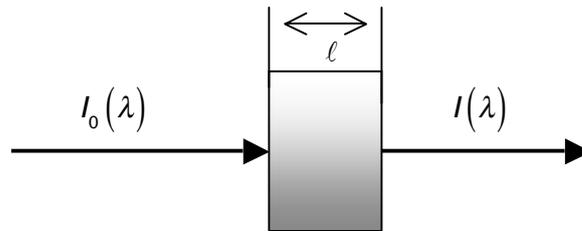
La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative, de substances absorbant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm avec le type d'appareil utilisé. Lorsqu'une substance absorbe dans le domaine du visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$), l'œil ne perçoit en regardant cette substance, que les radiations non absorbées, c'est pourquoi celle-ci apparaît colorée, de la couleur complémentaire à celle de la radiation absorbée.

1.1) Principe

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité I_0 traversant une solution absorbante de concentration C sur une longueur de cuve de 1 cm. L'intensité du faisceau émergent est I On définit :

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

L'absorbance ou densité optique (notée aussi A).

**1.2) Loi de Beer-Lambert**

Elle permet de déterminer D grâce à la relation empirique suivante : $D = \varepsilon(\lambda) \ell C$

C : concentration (mol.L^{-1}) dans un solvant non absorbant ou dont l'absorption est compensée.

ε : coefficient d'extinction molaire du soluté.

ℓ : longueur de la cuve (cm).

ε dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau λ et de la température. La loi de Beer-Lambert est une loi limite, valable si la solution est diluée et si on se place à une longueur d'onde proche du maximum d'absorption.

1.3) Loi d'additivité des densités optiques

Dans le cas de mélanges homogènes dilués, les densités optiques des différentes espèces contenues dans le mélange sont additives $D = \ell \sum_i \varepsilon_i C_i$.

Le solvant est souvent lui-même absorbant. Pour connaître l'absorbance d'un soluté, il faut compenser l'absorbance du solvant en réglant le « zéro » de l'appareil.

Par la suite, on notera absorbance ou densité optique d'une espèce, la valeur de l'absorbance due uniquement à la contribution de cette espèce (absorbance totale diminuée de l'absorbance du solvant).

1.3) Utilisation du spectrophotomètre

L'appareil comprend :

- Une source lumineuse (lampe à iode)
- Un dispositif optique (prisme ou réseau) permet de sélectionner une longueur d'onde, afin de disposer d'un faisceau quasi monochromatique.

Après avoir traversé une cuve contenant le solvant seul ou la solution étudiée, le faisceau arrive sur une cellule photoélectrique permettant de mesurer l'intensité lumineuse émergente.

Il est préférable de tenir les cuves par l'extrémité supérieure afin de ne pas laisser de traces de doigts sur la partie traversée par le faisceau lumineux. Les cuves doivent être remplies avec précaution afin d'éviter la formation de bulles. On les essuie avec du papier Joseph avant de les introduire dans le porte-cuve.

2) Vérification de la loi de Beer-Lambert



On dispose d'une solution colorée de concentration $C_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de KM_nO_4 . A l'aide d'une fiole jaugée de 50 mL et des pipettes disponibles, réaliser des solutions diluées de concentration $C_0/2$, $C_0/5$ et $C_0/10$.

Sachant que l'on a besoin seulement de quelques mL de chaque solution pour effectuer une mesure d'absorbance, on peut prélever une fraction de solution diluée pour réaliser une solution encore plus diluée.



En vous plaçant au maximum d'absorption de la substance colorée, indiquée sur le flacon de la solution initiale, mesurer les absorbances des 4 solutions de concentration différentes.

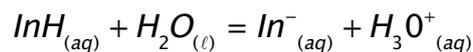


Vérifier ainsi la loi de Beer-Lambert.

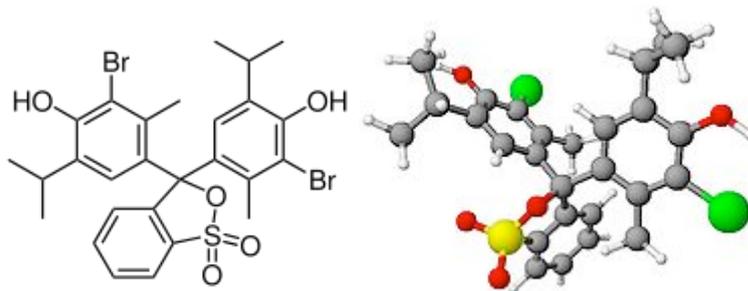
3) Détermination du pKa d'un indicateur coloré

3.1) Principe

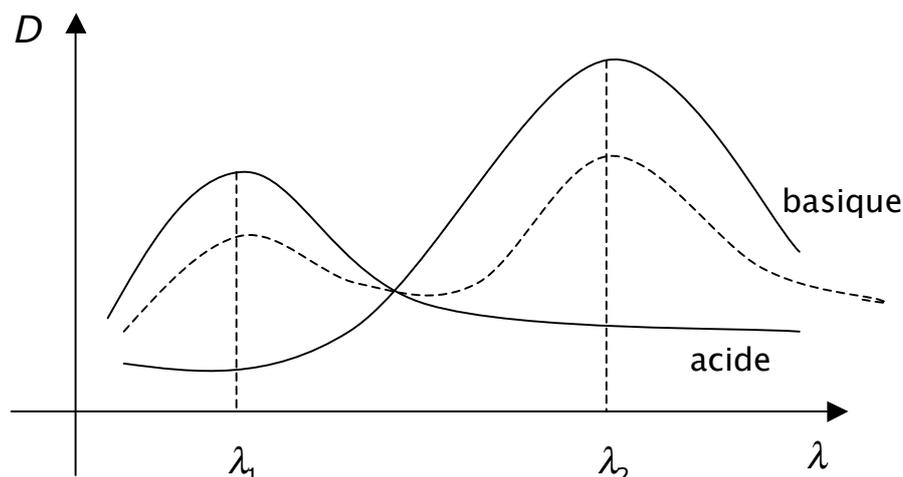
L'indicateur coloré est le bleu de bromothymol (BBT) qui est **jaune en milieu acide** et **bleu en milieu basique**.



$InH_{(aq)}$ et $In^{-}_{(aq)}$ étant de couleurs différentes, présentent des spectres d'absorption différents, dont l'allure à même concentration C est la suivante (on représente en pointillé le spectre d'un mélange des deux substances $InH_{(aq)}$ et $In^{-}_{(aq)}$ tel que $[InH] + [In^{-}] = C$).



Formule éclatée et Modèle 3D de la molécule du Bleu de bromothymol. $pK_a \approx 7 \times 10^3$.



Soit un mélange de $InH_{(aq)}$ et $In^{-}_{(aq)}$ tel que $[InH] + [In^{-}] = C$, la concentration totale en indicateur coloré avec $[InH] = (1 - x)C$ et $[In^{-}] = xC$.



Comme les spectres d'absorption $D = f(\lambda)$ de $InH_{(aq)}$ et de $In^{-}_{(aq)}$ à même concentration C se coupent en un point, montrer que le spectre d'absorption d'un mélange de $InH_{(aq)}$ et de $In^{-}_{(aq)}$ tel que la concentration totale de l'indicateur est C , passe lui aussi par ce point appelé **point ISOBESTIQUE**, pour toute valeur de x .

Plaçons nous à une longueur d'onde λ quelconque. Soient ε_a et ε_b les coefficients d'extinction molaires de $InH_{(aq)}$ et $In^{-}_{(aq)}$ à cette longueur d'onde.



Dans le cas où $[InH] \gg [In^{-}]$, exprimer la densité optique D_a du mélange en fonction de ε_a et de C .



Dans le cas où $[InH] \ll [In^{-}]$, exprimer la densité optique D_b du mélange en fonction de ε_b et de C .



Dans le cas où aucune des formes de l'indicateur n'est négligeable devant l'autre, exprimer la densité optique D du mélange en fonction de x , D_a et D_b puis montrer que l'on a

la relation
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{D - D_a}{D_b - D} \right)$$

3.2) Manipulation



Solution acide de $InH_{(aq)}$: **couleur jaune.**

Dans une fiole jaugée de 50 mL ajouter 5 mL de solution d'indicateur coloré, 10 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50 mL.



Solution basique de $In^{-}_{(aq)}$: **couleur bleue.**

Dans une fiole jaugée de 50 mL ajouter 5 mL de solution d'indicateur coloré, 10 mL d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L^{-1} puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50 mL.



Solution tamponné à $pH=7$: **couleur verte.**

Dans une fiole jaugée de 50 mL ajouter 5 mL de solution d'indicateur coloré, 10 mL de solution tampon de $pH=7$, puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 50 mL.



Tracer sur le même graphe les spectres d'absorption des trois solutions suivantes entre 350 et 710 nm en prenant des mesures tous les 30 nm environ (13 valeurs de λ) : la solution acide de $InH_{(aq)}$, la solution basique de $In^{-}_{(aq)}$, la solution de $pH=7$.

Le maximum d'absorption de la forme acide jaune du BBT est voisin de $\lambda_1 = 460 \text{ nm}$.

Le maximum d'absorption de la forme basique bleue du BBT est voisin de $\lambda_2 = 630 \text{ nm}$.

Les trois solution ayant la même concentration en indicateur coloré, les trois spectres d'absorption se coupent au point isobestique dont $\lambda_{iso} = 503 \text{ nm}$.



Mesurer le pH de la solution tamponnée de BBT.



Pour chacune des longueurs d'onde suivantes, proche de λ_1 ou de λ_2 : 440 nm, 460 nm, 610 nm, 630 nm, mesurer la densité optique D des trois solutions de BBT : acide, basique et tamponnée. A partir de ces résultats donner 4 estimations du pK_a de l'indicateur de BBT, en utilisant la relation encadrée ci-dessus avec, D densité optique de la solution tamponnée, D_a celle de la solution acide et D_b celle de la solution basique.