

I. Observations liées au pH du milieu

1^{ère} manipulation : milieu acide, milieu basique.

Protocole : * matériel → un bécher, 50 mL d'eau distillée, l'indicateur coloré acido-basique BBT, de la soude, acide chlorhydrique, du papier pH. Le BBT est jaune en milieu acide et bleu en milieu basique (pH > 7).

* manipulation → On verse 50 mL d'eau distillée dans un bécher.

- On ajoute 5 gouttes de BBT (bleu de bromothymol)

- Puis on ajoute 1 ou 2 gouttes de soude.

On observe une solution qui est devenue bleue avec son pH = 10.

- Ensuite on ajoute 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique.

On remarque que la solution est devenue jaune avec un pH = 5, mesuré grâce au papier pH.

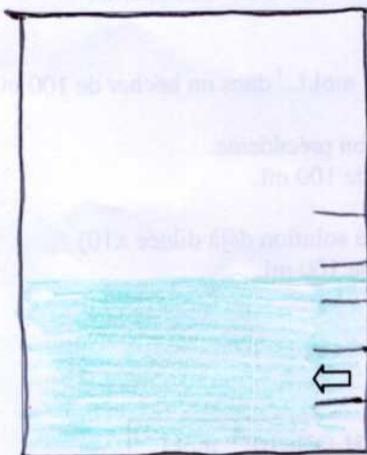
On renouvel l'expérience et on remarque que lorsque l'on rajoute 1 ou 2 gouttes de soude la solution redevient bleue, donc basique, et que lorsque l'on rajoute 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique la solution retourne au jaune, c'est-à-dire qu'elle redevient acide.

Oui, mais faudrait essayer l'expliquer pourquoi.

Manipulation 2 : Couple acide/base

Protocole expérimental :

- Dans un erlenmeyer, ajouter 50 mL de la solution d'acide éthanoïque ;
- Ventiler et « sentir l'odeur de vinaigre »
- Ajouter 1 ou 2 gouttes de soude, ventiler et sentir
- Ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique, ventiler et sentir.
- Recommencer plusieurs fois
- Utilisation possible du papier pH pour estimation.



Acide éthanoïque

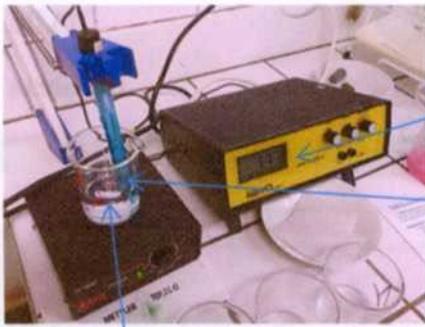
Résultat : Après une première ventilation, nous pouvons sentir une odeur de vinaigre très présente. Après l'ajout de 2 gouttes de soude, l'odeur disparaît, puis revient lors de l'ajout de 2 gouttes d'acide chlorhydrique.

Après mesure sur papier pH, nous remarquons qu'après l'ajout de soude, la solution est très basique, puis de même après l'ajout d'acide chlorhydrique, la solution devient très acide.

L'odeur de vinaigre est donc causé par l'acidité de la solution.

Oui, mais même chose. Il ne faut pas vous améner là -

TP5 : Réactions par transfert de proton.



pH mètre

Sonde

Solution d'acide chlorhydrique

D'une façon générale, ces premiers compte-rendus manquent d'explications, d'interprétation de ce qui se passe, de ce qui est observé.

Il faut remonter aux espèces chimiques, celles qui ne réagissent pas, celles qui réagissent,

selon quelles équations,

en quelles quantités,

quelles espèces en excès....

On peut donc dire que lorsque l'on dilue un acide fort par

$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
1,02	2,89	2,44	3,45	3,43	4,02
1,76	3	2,55	3,45	3,52	3,93
1,92	3,01	2,62	3,4	4,04	4,14
1,95	2,8	2,6	3,18	3,8	5,05
2,1	3,23	2,9	3,6	3,43	3,95
2,08	3,27	3,08	3,83	3,63	4,82
1,77	3,02	2,71	3,71	3,84	4,46
1,92	3,03	2,76	3,32	3,70	4,18

mémorise .

D'après le tableau :

HCl (acide chlorhydrique) est un acide fort.

Si l'acide fort est à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, on doit trouver $\text{pH}=2,0$. $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-2} \text{ mol/L}$. On trouve avec les résultats d'expérience **1,92** (pas mal).

Si l'acide fort est à $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\text{pH}=3,0$. On trouve **2,76** (moyen).

Si l'acide fort est à $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH}=4,0$. On trouve **3,70** (moyen).

pH : envion plus 1 à chaque fois.

Manipulation 5 :

Meme protocole que dans la manipulation 4 sauf que cette fois, on utilise une solution d'acide éthanique.

On trouve respectivement pour les valeur du pH :

- $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 3,02

- $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 3,71 (après dilution x10)

- $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 4,46 (après dilution x100)

$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCl	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
1,02	2,89	2,44	3,45	3,43	4,02
1,76	3	2,55	3,45	3,52	3,93
1,92	3,01	2,62	3,4	4,04	4,14
1,95	2,8	2,6	3,18	3,8	5,05
2,1	3,23	2,9	3,6	3,43	3,95
2,08	3,27	3,08	3,83	3,63	4,82
1,77	3,02	2,71	3,71	3,84	4,46
1,92	3,03	2,76	3,32	3,70	4,18

Résultats Gabriel et Mickael.
Résultats d'expérience.

TP5 : Réactions par transfert de proton.

BILAN

Acide fort

	HCL	Après dilution x10	Après dilution x100
Valeur expérimentale	1,77	2,71	3,84
Valeur théorique	2,0	3,0	4,0

On remarque bien qu'il y a un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales. Le pH augmente de 1 à chaque dilution.

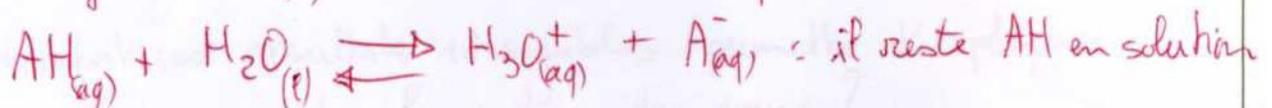
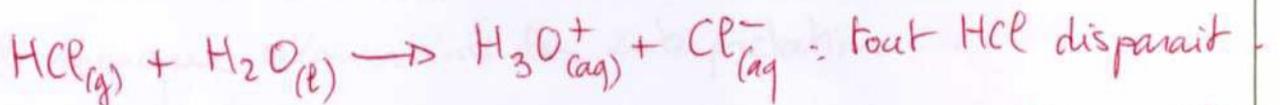
Acide faible

	CH3COOH	Après dilution x10	Après dilution x100
Valeur expérimentale	3,02	3,71	4,46
Valeur théorique	3,00	3,55	4,6

Il y a toujours un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales.

En conclusion, on constate que le pH de l'acide fort est plus faible que le pH de l'acide faible. *Pour les mêmes concentrations -*
De plus, pour une même concentration, le pH de l'acide faible est plus important que celui de l'acide fort.

ce qui veut bien dire que l'acide faible donne une solution moins acide, ce qui veut dire qu'il ne réagit pas totalement avec l'eau ⇒ d'où son nom : acide faible.



TP n°6 : détermination du pKa
d'un couple acide-base

Méthode graphique

• PROTOCOLE DU TP :

- verser dans un premier bécher la solution S_1 (acide), et dans un deuxième la solution S_2 (base conjuguée)
- prélever à l'aide d'une pipette jaugée, les volumes de S_1 et de S_2 convenus et les placer dans un bécher.
- mesurer le pH du mélange (voir page 2)
- répéter l'opération avec des différents volumes du tableau ci-contre

• MESURES DE PH pH calculable avec la formule du cours :

$$\text{avec } [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{C_1 \times V_1}{V_1 + V_2} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{C_2 \times V_2}{V_1 + V_2}$$

$$\text{soit } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$= \text{pKa} + \log \frac{C_2 \times V_2}{C_1 \times V_1}$$

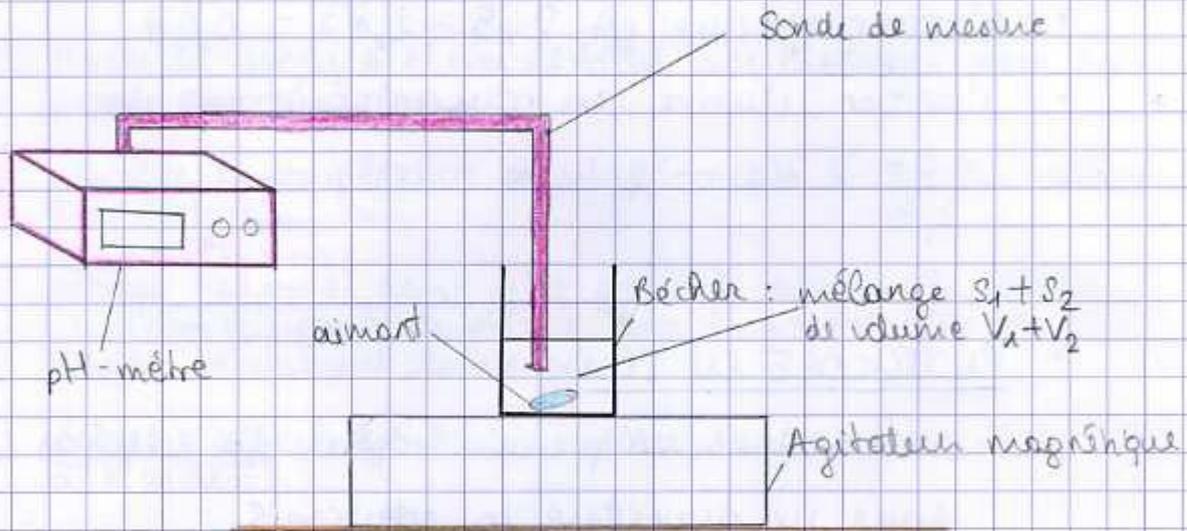
pKa théorique = 4,76

$$= \text{pKa} + \log \frac{V_2}{V_1} \text{ (après simplifications)}$$

V_1 (mL)	25	20	25	20	20	15	10	10
V_2 (mL)	10	15	20	20	25	25	25	30
pH	4,10	4,35	4,40	4,57	4,6	4,71	4,9	5,00
V_2/V_1	0,4	0,75	0,8	1,0	1,25	1,68	2,5	3,0
$\log(V_2/V_1)$	-0,4	-0,12	-0,1	0	0,1	0,22	0,4	0,48

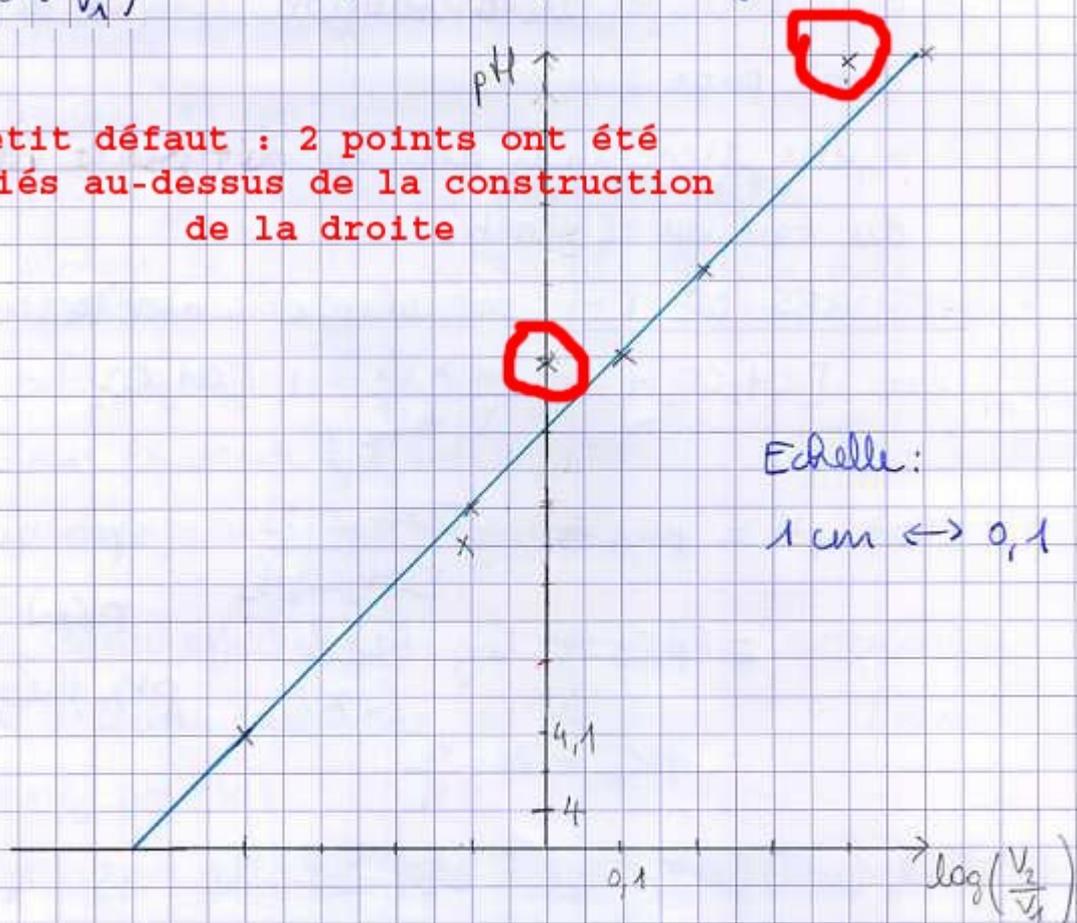
TB

Schéma expérimental d'une mesure de pH
à partir d'un pH-mètre :



- Représentation graphique du pH en fonction de
 $X = \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ mesurés pour chaque mélange

**petit défaut : 2 points ont été
oubliés au-dessus de la construction
de la droite**



est une droite
la courbe dont l'ordonnée à l'origine est pKa
est 4,5 (pKa théoriquement est égal à 4,76). ou
a une incertitude de

L'équation de la droite est

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right)$$

$$\text{donc } pK_A = pH - \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

méthode n°2

Calcul du pK_A à partir du tableau :

pH	4,1	4,35	4,40	4,57	4,6	4,71	4,8	5,00
V_2/V_1	0,4	0,75	0,8	1,0	1,25	1,68	2,5	3,0
$\log(V_2/V_1)$	-0,4	-0,12	-0,1	0	0,1	0,22	0,4	0,48
pK_A	4,5	4,47	4,5	4,57	4,5	4,48	4,5	4,52

la valeur moyenne de pK_A est de $pK_A = 4,506$
pour le couple acide éthanoïque et éthanoate de sodium d'après le TP.

• REGRESSI méthode n°3

Pour obtenir
la même valeur

écart-type du pH = $30,74 \times 10^{-3}$ avec un
intervalle de confiance à 95%.

$$a = (1,02 \pm 0,10)$$

$$pH = aX + b$$

$$b = (4,506 \pm 0,027)$$

Compte rendu TP7

Chimie : réactions par transfert de proton

Le bleu de bromothymol, BBT, est un indicateur coloré acido-basique. C'est un couple acide base dont la forme acide (HInd) est jaune, et la forme basique (Ind⁻) est bleue. Nous cherchons à déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A du BBT. Celle-ci n'est définie que pour les acides et bases faibles. Le pK_A , directement lié au K_A , permet de délimiter la forme acide et la forme basique. Il est égal au pH lorsque la concentration en base et la concentration en acide sont les mêmes dans la solution.

Les absorptions du BBT

Certaines solutions ont la capacité d'absorber la lumière dans une partie du spectre visible : ce sont des bandes d'absorption. Les autres longueurs d'ondes sont transmises et la solution colorée s'obtient en additionnant toutes les couleurs non absorbées.

La forme acide du BBT est jaune. La solution transmet du jaune et absorbe donc la couleur complémentaire du jaune, ^{mais aussi le bleu} qui est le violet. Le violet a, d'après le document 2, une longueur d'onde de 450 nm.

Nous pouvons en déduire que $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$.

La forme basique du BBT est bleue. La solution transmet les longueurs d'ondes correspondant au bleu et absorbe celles de la couleur complémentaire du bleu : le jaune-orange. La longueur d'onde du jaune-orange est, d'après le doc 2, 620 nm. Donc $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$.

Lorsque la forme acide et la forme basique sont présentes en quantités comparables, la solution de BBT transmet de façon équivalente la longueur d'onde du jaune (forme acide) et celle du bleu (forme basique). Or la couleur d'une solution s'obtient en additionnant toutes les couleurs transmises, et le bleu et le jaune donnent du vert: la solution est donc verte lorsque $\text{pH} = \text{pKa}$.

À la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$, la forme acide est à son maximum d'absorption: l'absorption de la forme basique est elle négligeable, proche de 0, puisque la couleur jaune-orangé est transmise.

À la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$, la forme basique est à son maximum d'absorption. L'absorption de la forme acide est elle négligeable, proche de 0, puisque la couleur violette est transmise.

Ainsi, pour n'étudier que'une seule des deux formes du BBT à la fois, il faut étudier la forme acide du BBT lorsqu'elle est à la longueur d'onde de son maximum d'absorption λ_{max} , et la forme basique du BBT lorsqu'elle est à la longueur d'onde de son maximum d'absorption λ_{max} . *Qui, mais une des deux possibilités est préférable à l'autre malgré tout*

Pour les 7 réglages du colorimètre, on obtient le profil d'absorption de la forme basique suivant:

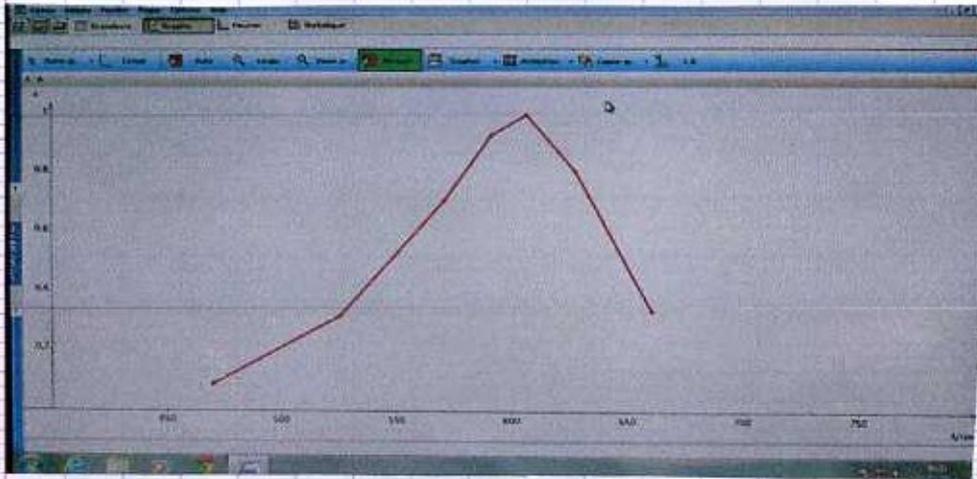
λ	470	525	570	590	605	626	660
A	0,09	0,32	0,71	0,93	1	0,81	0,34

il faut bien distinguer les deux formes du BBT.

Nous pouvons remarquer que plus λ se rapproche de $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$, plus l'absorbance de la forme basique semble atteindre son minimum. Elle semble en revanche atteindre son maximum pour $605 \leq \lambda < 626$, or $605 \leq \lambda_{\text{max}} < 626$. Nous retrouvons bien le profil d'absorption

Si vous travaillez avec la forme bleue à pH élevé, la forme jaune n'existe quasiment pas en solution

de la forme basique du BBT.



Profil d'absorption de la forme basique du BBT
(Regressi)

Le document 1 est un graphique représentant l'absorbance de la forme acide et de la forme basique du VBC en fonction de la longueur d'onde. Le VBC est également un indicateur coloré acido-basique, jaune à la forme acide et bleu à la forme basique.

C'est la
même

diagramme
pour le
BBT

La forme 1 atteint son maximum d'absorption pour $\lambda = 625 \text{ nm}$. Cela correspond à une couleur jaune-orangé : la solution apparaît donc bleu-violet. La forme 1 représente donc l'absorbance de la forme basique du VBC. La forme 2 atteint son maximum d'absorption pour $\lambda = 430 \text{ nm}$. Cela correspond à une couleur violet-rouge : la solution apparaît donc jaune-vert. La forme 2 représente donc l'absorbance de la forme acide du VBC.

La solution de Britton-Robinson est une solution acide. Nous allons dans l'expérience suivante y ajouter de l'hydroxyde de sodium : on a donc la réaction $\text{AH}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{A}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Plus nous ajoutons de la soude, plus la solution est basique et donc plus son pH augmente.

Mise en œuvre de la démarche :

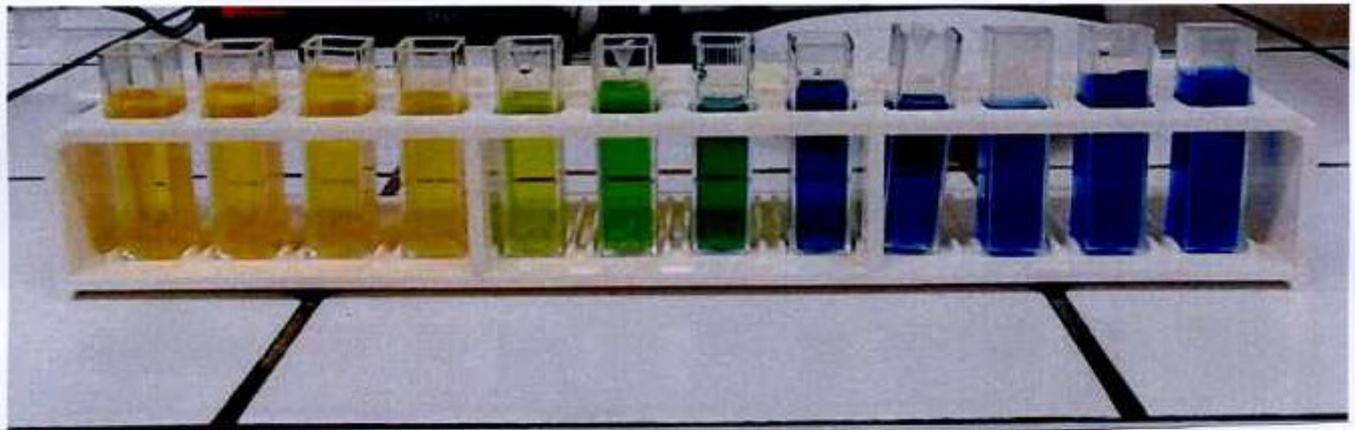
❖ Préparatifs et points d'explication

Protocole	Explication
<ul style="list-style-type: none">- Etalonner le pH-mètre- Faire le zéro du colorimètre à la longueur d'onde 620 nm avec une cuve remplie d'eau distillée,	<p>Être précis, un mauvais étalonnage peut avoir une influence sur tout l'ensemble des résultats obtenus dans le TP.</p> <p>On choisit comme longueur d'onde de travail $620 \text{ nm} \approx \lambda (\text{B max})$ pour pouvoir étudier l'absorbance de la forme basique en fonction du pH.</p>
<ul style="list-style-type: none">- Préparer une burette avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$- Marquer 12 béchers, chacun avec une valeur de pH du tableau ci dessous- Marquer 12 verres coniques, chacun avec une valeur de pH du tableau ci-dessous- Préparer chacun des 12 béchers avec 20,0 mL de solution de Britton-Robinson	<p>La solution de Britton-Robinson est une solution acide. En y ajoutant progressivement une base forte, cette solution permet une variation de pH régulière dans un domaine allant de 2 à 12 environ. La base forte utilisée ici est l'hydroxyde de sodium. La base forte réagit avec la solution acide (la solution de Britton-Robinson). La concentration en solution de la forme basique va donc augmenter progressivement (au départ, la solution en excès restera la forme acide. Mais après l'ajout d'un certain volume de solution d'hydroxyde de sodium, c'est la forme basique qui va être en excès). Et de ce fait, progressivement, le pH augmente également ...</p>

II) COURBE DE PREDOMINANCE

Protocole	Quelques points d'explication
<p>Pour chacun des béchers</p> <ul style="list-style-type: none">- le placer sur l'agitateur, introduire la sonde du pH-mètre- ajouter le volume nécessaire de solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir le pH souhaité- retirer et conserver ce bécher sur votre paillasse	<ul style="list-style-type: none">- L'agitateur est nécessaire pour que les différentes espèces mises en jeu réagissent entre elles.- la solution d'hydroxyde de sodium est une base forte donc plus la quantité de matière de OH⁻ est grand, plus le pH de la solution est grand réaction chimique
<ul style="list-style-type: none">- Prélever exactement 20,0 mL du contenu de chaque bécher et les verser dans un autre bécher (ou un verre conique)- Ajouter 5 mL de la solution de BBT contenue dans la fiole, homogénéiser	La solution de BBT, mise en contact avec la solution ayant un pH variant de 3 à 10 va nous permettre, suivant sa couleur, de déterminer le domaine de prédominance de la forme acide et de la forme basique.
<ul style="list-style-type: none">- Remplir au 3/4 une cuve de spectrophotomètre avec un des mélanges avec le BBT- Mesurer et noter son absorbance- Vider et rincer la cuve pour la mesure suivante	La mesure de l'absorbance de la solution à 620 nm soit à environ λ (B max) en fonction du pH va nous permettre de déterminer si la forme basique est prédominante ou non (après avoir exploité les données et exprimé la forme basique en pourcentage).

❖ Quelques photos...



Voici le tableau regroupant les valeurs trouvées :

pH souhaité	3	4	5	5,5	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	10
pH mesuré	3,01	4,12	5,22	5,50	6,0	6,5	7,0	7,68	8,0	8,54	8,99	10,02
Absorbance mesurée	0,02	0,04	0,07	0,09	0,17	0,43	0,88	1,43	1,55	1,62	1,64	1,70
Couleur de la solution	jaune	jaune	jaune	vert clair	vert	vert foncé	bleu foncé	bleu foncé	bleu	bleu	bleu	bleu

❖ Pourquoi l'absorbance mesurée augmente lorsque le pH augmente ?

La longueur d'onde de travail est ici λ (B max) donc par conséquent, l'absorbance mesurée :

- tend vers 0 quand la solution a des propriétés acides (donc par conséquent quand le pH est le plus faible) **et la forme acide du BBT est seule en solution.**
- augmente progressivement quand la solution acquiert progressivement des propriétés basiques, autrement dit, quand la forme basique devient prédominante (et donc par conséquent quand le pH augmente).

❖ Pourquoi la couleur de la solution change ?

Explication en début de TP

III) EXPLOITATION ET DETERMINATION DU P_KA

❖ La loi de Beer-Lambert :

L'absorbance A à la longueur d'onde λ d'une solution colorée dépend :

- de la concentration molaire de l'espèce colorée C (mol.L⁻¹)
- de la longueur de la cuve l (cm)
- du coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ en mol⁻¹.L.cm⁻¹

Certes, mais à la longueur d'onde sélectionnée 650nm, de toutes façons,

On dit que la loi de Beer-Lambert est additive. Si une cuve contient deux espèces 1 et 2 de concentration molaire C₁ et C₂, l'absorbance à la longueur d'onde λ est $A(\lambda) = \epsilon(\lambda_1).l.C_1 + \epsilon(\lambda_2).l.C_2$ **seule la forme basique du BBT a une absorbance notable**

❖ Quelles est la valeur de l'absorbance maximale ? Pour quelles valeurs de pH ? Quelle est l'espèce chimique alors présente à 100% et l'espèce chimique "présente" en quantité négligeable, donc à 0% ?

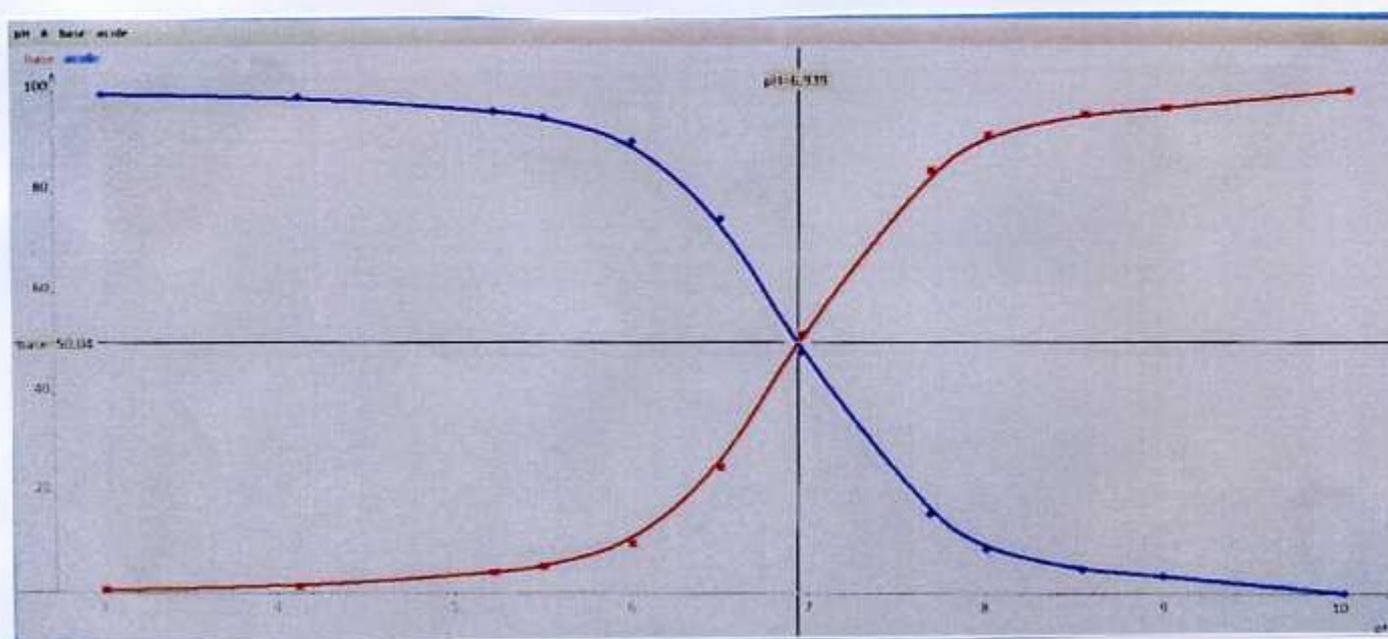
La longueur d'onde de travail est λ (B max) donc seul la forme basique absorbe, soit Ind-
Donc on a la relation :

$$A = k \cdot \text{Ind}^-$$

A partir d'une valeur de pH égale à 8,0, la forme basique est à une quantité tellement importante que la quantité de matière en solution de HInd devient négligeable. Donc, l'absorbance maximale équivaut à environ $1,68 \pm 0,1$. Elle est atteinte à une valeur de pH équivalente entre 8,0 et 10.

L'espèce chimique présente à 100% est donc la base. La forme acide est présente en quantité négligeable.

Protocole	Explication
<ul style="list-style-type: none"> - Sur Régressi, tracer la courbe $A = f(\text{pH})$, absorbance en fonction du pH - A partir de cette courbe, calculer et représenter le pourcentage de la forme acide et de la forme basique du BBT - En déduire la valeur du pKa avec l'outil réticule - Avec Régressi, réaliser une double modélisation des parties linéaires et sécantes <p>En fait, une lecture graphique de l'intersection suffit.</p>	<p>Représenter le pourcentage de la forme acide et de la forme basique du BBT nous permet de bien visualiser et de comprendre le terme de zones de prédominance. Il montre qu'il y a une symétrie entre les 2 courbes au point d'ordonnée pKa.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les expressions utilisées pour exprimer le pourcentage de la forme basique et de la forme acide en solution sont : $\text{Ind}\% = \frac{A}{A_{\text{max}}} \times 100$ $\text{HInd}\% = 100 - \text{Ind}\%$



Avec l'outil réticule, on peut déterminer la valeur du pKa. Il correspond à l'ordonnée de l'intersection des deux courbes, soit où la quantité de matière en solution de la forme basique et de la forme acide est identique (50% / 50%). Car rappelons le, il n'y a pas de prédominance dans la zone ± 1 , centrée sur son pKa. Ainsi,

$$\text{pKa} = 6,914$$

il y a une marge d'erreur à cause du pH mètre (instrument sensible à la température...)
le pKa = 7,2 (la valeur précise que l'on aurait du trouver si les mesures étaient faites avec beaucoup de précision)