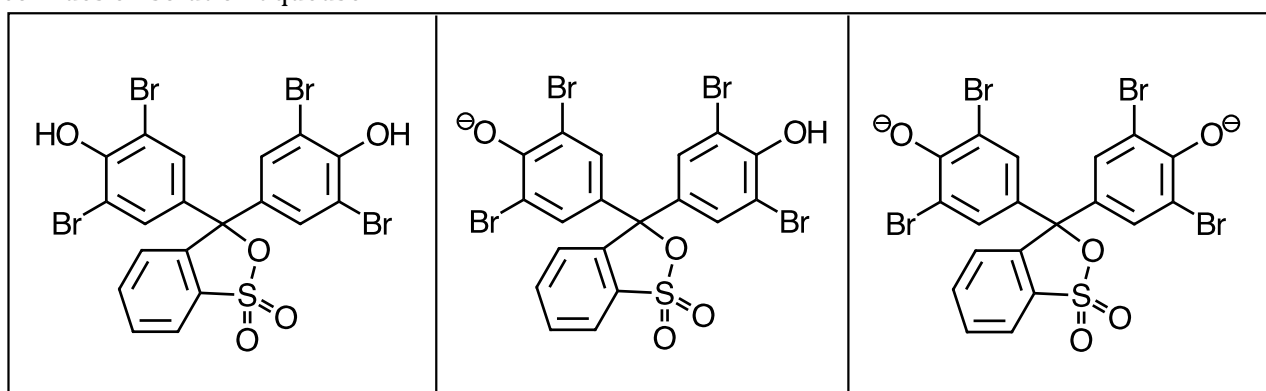


TP n°3

Cinétique de décoloration du bleu de bromophénol

Introduction :

Le bleu de bromophénol (BBP) est un indicateur coloré acido-basique, dont il existe trois formes connues en solution aqueuse :



BBPH₂ jaune

BBPH⁻ bleu

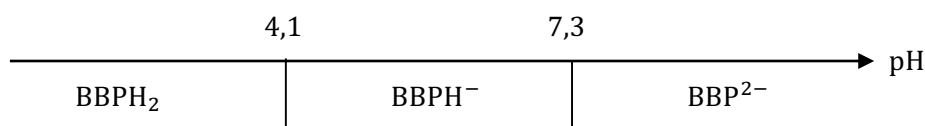
BBP²⁻ incolore

Formes acido-basiques du bleu de bromophénol

On donne les pK_a des couples mis en jeu :

$$pK_a(\text{BBPH}_2 / \text{BBPH}^-) = 4,1 \text{ et } pK_a(\text{BBPH}^- / \text{BBP}^{2-}) = 7,3$$

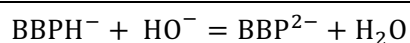
On en déduit le diagramme de prédominance de ces différentes formes en fonction du pH.



Le bleu de bromophénol est couramment utilisé en milieu acide, pour détecter un changement de pH. Le passage de la forme jaune BBPH₂, largement prédominante à pH < 3, à la forme bleue, qui prédomine nettement à pH > 5, est en effet quasi-instantané et réversible.

La transformation de la forme bleue BBPH⁻ en la forme incolore BBP²⁻ est, en revanche, particulièrement lente. On ne peut l'observer à une vitesse significative qu'en milieu fortement basique, ce qui laisse supposer que la concentration de l'ion HO⁻ est un facteur cinétique important.

C'est à cette réaction de **décoloration du bleu de bromophénol** en milieu très basique qu'on s'intéresse dans cette séance. On la symbolisera par l'équation :



Remarque : en réalité, la forme BBP²⁻ se décompose rapidement après sa formation, ce qui rend la réaction ci-dessus non réversible.

Objectifs :

On souhaite déterminer si la réaction de décoloration du bleu de bromophénol admet un ordre, et si oui, déterminer cet ordre, les ordres partiels et la constante cinétique.

On souhaite également déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

Travail à réaliser :

Les solutions aqueuses à votre disposition sont :

- une solution de soude (hydroxyde de sodium NaOH dissous) de concentration $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- une solution de bleu de bromophénol, de concentration massique $0,35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (masse molaire : $M = 669,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Afin de répondre aux différents objectifs énoncés ci-dessus, il vous est demandé de réaliser, dans l'ordre, les trois phases de travail suivantes. Les questions **TDx** seront résolues sur vos notes personnelles, et corrigées au tableau par certains d'entre vous. Les questions **TPx** feront l'objet de votre compte-rendu (une copie par binôme) à rendre en fin de séance, accompagné des grilles d'évaluation individuelles.

Phase 1 : tracé du spectre

TP1 : En choisissant des conditions de pH appropriées que l'on justifiera, tracer le spectre de la forme bleue BBPH^- du bleu de bromophénol.

TP2 : En déduire la longueur d'onde choisie pour le reste de l'étude, en justifiant brièvement.

Phase 2 : suivi cinétique à température ambiante

Protocole proposé :

« Préparer le spectrophotomètre interfacé pour le suivi cinétique (choix de la longueur d'onde appropriée pour le suivi de la concentration de l'espèce BBPH^- en solution, réalisation du « zéro », choix d'un pas de 20 secondes entre chaque mesure).

Dans un becher, introduire environ 30 mL de la solution de soude à $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et placer sous agitation magnétique. Ajouter quelques gouttes de bleu de bromophénol. Agiter quelques secondes, puis introduire la solution dans la cuve. Lancer l'acquisition.

Pour s'assurer d'une bonne précision pendant toute la durée de l'expérience, il faut veiller à ce que l'absorbance initiale soit assez proche de la valeur 1,0. Si ce n'est pas le cas, recommencer l'expérience en ajoutant plus ou moins de gouttes d'indicateur.

Continuer l'acquisition pendant une dizaine de minutes ; si l'absorbance atteint des valeurs inférieures à 0,1 environ, arrêter les mesures (forte baisse la précision dans cette zone). »

TP3 : Tracer la courbe cinétique en plaçant les points (t_i, A_i) de votre tableau de valeurs sur un graphe.

TD1 : En notant ϵ le coefficient d'absorption molaire de BBPH^- à la longueur d'onde choisie et ℓ la longueur optique de la cuve, montrer que la vitesse de la réaction peut être définie à partir de l'évolution de l'absorbance A par l'expression : $v = -\frac{1}{\epsilon\ell} \cdot \frac{dA}{dt}$.

Comment peut-on mesurer des valeurs de la grandeur $\left(\frac{dA}{dt}\right)$ à partir de la courbe cinétique ?

TD2 : Dans l'hypothèse où la réaction admet un ordre, déterminer l'expression de la loi de vitesse de la réaction étudiée. Évaluer les valeurs des concentrations initiales des réactifs, et en déduire une expression simplifiée de la loi de vitesse ; montrer que l'expérience réalisée ne peut donner accès qu'à une seule des ordres partiels noté α et à une constante cinétique k' dont on donnera l'expression.

Montrer alors que la loi de vitesse peut s'exprimer à partir de l'absorbance par :

$$v = k'(\epsilon\ell)^{-\alpha} \cdot A^\alpha$$

TD3 : En combinant les expressions des questions TD1 et TD2, montrer que, si l'ordre α existe, alors la loi modèle suivante doit être suivie par les résultats expérimentaux en absorbance :

$$\left(-\frac{dA}{dt}\right) = \lambda \cdot A^\alpha$$

... où λ est une constante que l'on exprimera en fonction de k' , ϵ et ℓ .

Détermination de l'ordre α par une méthode différentielle (méthode des tangentes)

TP4 : Donner le principe permettant de vérifier à partir de vos résultats expérimentaux si la loi modèle établie à la question TD3 est bien vérifiée.

TP5 : Constituer un tableau de valeurs permettant cette vérification.

TP6 : Construire le graphe correspondant. Réaliser la modélisation affine. Commenter la disposition des points et conclure quant à l'ordre α de la réaction et à la fiabilité de cette méthode de détermination.

Vérification que l'ordre α est bien égal à 1 par la méthode intégrale

TD4 : Dans le cas où $\alpha = 1$, montrer que la relation de la question TD3 peut s'écrire :

$$-\frac{dA}{A} = \lambda \cdot dt$$

Intégrer alors cette relation entre l'instant initial et un instant t quelconque, pour montrer que, si $\alpha = 1$, alors l'absorbance doit suivre la loi suivante en fonction du temps (on note A_0 l'absorbance à $t = 0$) :

$$A = A_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$$

TP7 : Donner le principe permettant de vérifier à partir de vos résultats expérimentaux si la loi modèle de l'ordre 1 que l'on vient d'établir est bien suivie par cette expérience.

TP8 : Construire le graphe correspondant. Réaliser la modélisation affine. L'ordre $\alpha = 1$ est-il ou non vérifié ? Donner la valeur de la constante λ .

Détermination de l'ordre β

TP9 : Proposer un protocole qui permettrait de vérifier que la réaction admet bien un ordre β par rapport à l'autre réactif.

TD5 : Faute de temps, on ne demande pas de mettre en œuvre cette détermination. Elle permettrait d'établir que $\beta = 1$. En déduire l'ordre global de la réaction de décoloration du bleu de bromophénol.

Phase 3 : détermination de l'énergie d'activation de la réaction

TD6 : En utilisant la loi d'Arrhenius, donner l'expression de la constante cinétique λ en fonction de la température, en faisant apparaître la grandeur appelée « énergie d'activation » de la réaction.

TP10 : Proposer un protocole permettant de mesurer cette énergie d'activation et le mettre en œuvre...

NOM :

Grille d'évaluation TP n°3

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Formuler les objectifs, énoncer ou rechercher la définition des termes utilisés Rechercher les informations sur le matériel et les produits utilisés				
Analyser	Justifier un protocole expérimental permettant de déterminer des paramètres cinétiques Adapter les quantités utilisées à différentes contraintes (précision, sécurité, coût, vitesse, limitation des rejets, dégradation de l'ordre...) Utiliser une solution tampon de manière pertinente Concevoir un protocole pour déterminer une énergie d'activation				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée et autonome (voir détails ci-dessous) Évaluer l'incertitude associée à une mesure (voir détails ci-dessous) Placer les résultats des mesures sur des graphes				
Valider	Confronter un modèle linéaire à des résultats expérimentaux et en extraire des paramètres cinétiques (voir détails ci-dessous) Comparer les résultats de deux méthodes d'exploitation (méthode des tangentes et méthode intégrale) Analyser des résultats de manière critique				
Communiquer	Présenter ses résultats à l'oral et à l'écrit de manière synthétique, compréhensible, avec un vocabulaire adapté S'appuyer sur des graphes Présenter les résultats numériques avec leur unité, un nombre de chiffres significatifs cohérent et une incertitude, lorsqu'on l'a évaluée				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>utilisation du matériel</i>
Régler le « zéro » pour une mesure d'absorbance Prendre le spectre UV-visible d'une solution Mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde bien choisie Réaliser un suivi cinétique par spectrophotométrie Utiliser un becher thermostaté
<i>mesures et incertitudes</i>
Identifier les sources d'erreur lors d'une mesure et évaluer l'incertitude Savoir que l'incertitude est un paramètre caractérisant la dispersion des mesures
<i>vérification d'un modèle linéaire</i>
Réaliser une régression linéaire avec un logiciel (modélisation affine) et en extraire les résultats, dont le coefficient de corrélation et les incertitudes sur la pente et l'ordonnée à l'origine Juger si des données expérimentales sont en accord avec une loi linéaire

Note :	
---------------	--