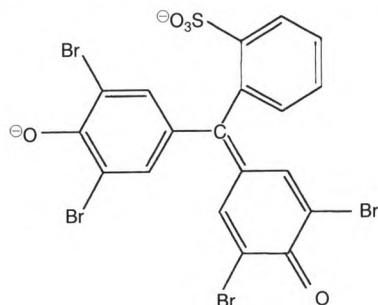


### III.4 CINÉTIQUE DE DÉCOLORATION DU BLEU DE BROMOPHÉNOL<sup>9</sup>



Temps de manipulation : 2h30

#### Matériel :

- 1 spectrophotomètre
- 1 bêcher de 150 mL
- 2 bêchers de 100 mL
- 1 bêcher de 50 mL
- 4 fioles jaugées de 100 mL
- 5 cuves pour spectrophotomètre
- 1 pipette jaugée de 50 mL
- 2 pipettes jaugées de 25 mL
- 1 pipette graduée de 2 mL
- 1 propipette
- 1 chronomètre

#### Produits :

- Bleu de bromophénol à 0,5 g.L<sup>-1</sup>
- 500 mL de NaOH à 1 mol.L<sup>-1</sup>
- eau permutée

#### III.4.1 Objectifs

Déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport au bleu de bromophénol (BBP) et par rapport à la soude (ion HO<sup>-</sup>) ; déterminer la valeur de la constante cinétique k.

#### III.4.2 Manipulation

On travaille pendant toute l'expérience à 25 °C (température ambiante). Étalonner le spectrophotomètre et le régler au maximum d'absorption du BBP en milieu basique, soit  $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ .

*Remarque : On peut aussi retracer le spectre visible d'une solution de BBP en préparant une solution diluée de BBP (2 mL de solution concentrée de BBP placée dans une fiole de 100 mL ; la solution est complétée avec de l'eau permutée).*

<sup>9</sup> Département de chimie, Université de Cergy-Pontoise.

Préparer à l'aide de la solution de soude à 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, 4 fois 100 mL de solution de soude aux concentrations successives suivantes : 1,0 ; 0,75 ; 0,50 et 0,25 mol.L<sup>-1</sup>.

*Remarque : Pour préparer la solution à 0,75 mol.L<sup>-1</sup>, on remplit une fiole de 100 mL de soude à 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, on remplace exactement 25,0 mL de soude (prélevé à la pipette jaugée) par 25 mL d'eau permumée (on complète au trait de jauge). Il faut bien sûr homogénéiser la solution.*

Pour chacune des 4 solutions, on respectera le protocole suivant :

- préparer le spectrophotomètre (le blanc est effectué à  $\lambda_{\max} = 585$  nm) qui doit être prêt à recevoir la cuve de mesure ;
- prélever exactement 2,0 mL de la solution de BBP concentrée ;
- ajouter ces 2,0 mL à la solution de soude, **déclencher le chronomètre aussitôt**, homogénéiser rapidement la solution, remplir la cuve, placer cette dernière dans le spectrophotomètre et mesurer l'absorbance toutes les 30 secondes pendant 30 min (si on a le temps, on peut prolonger la mesure jusqu'à 45 min pour les solutions de soude les plus faibles).

*Remarque 1 : En toute rigueur le volume total sera de 102,0 mL au lieu de 100,0 mL ; on peut en tenir compte pour affiner les calculs de concentration d'ions HO<sup>-</sup>. La première mesure ( $t_0 \neq 0$ ) doit normalement être effectuée à  $t < 1$  min.*

*Remarque 2 : On pourra s'aider du logiciel s250PC® pour suivre la cinétique.*

#### III.4.2.1 MESURE DE L'ABSORBANCE AU COURS DU TEMPS

Pour chaque concentration de soude, on remplira le tableau suivant :

**Tableau III.4-1 : Valeurs de l'absorbance en fonction du temps.**

t (min)	0,50	1,0	1,5	...	30,0
absorbance (A)					

Le graphique III.4-1 présente les résultats pour différentes concentrations de soude.

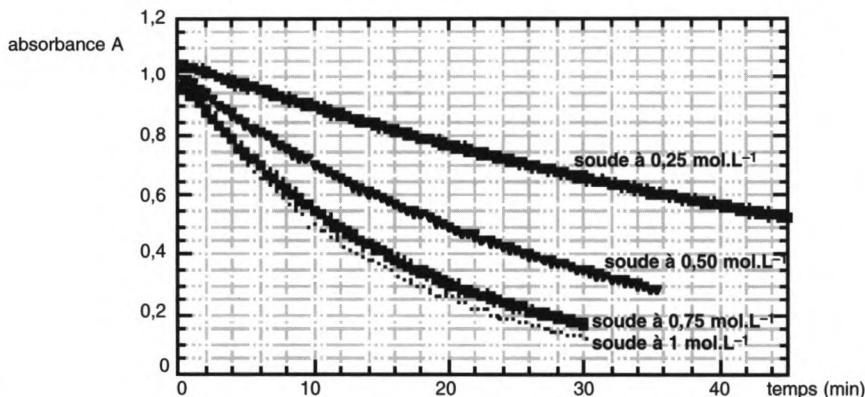
#### III.4.2.2 TRAITEMENT DES DONNÉES

Pour chaque expérience, on remplira le tableau suivant à partir du tableau III.4-1 :

*Remarque : On pourra s'aider du logiciel REGRESSI® pour construire ces tableaux.*

**Tableau III.4-2 : Valeurs de  $\ln\left(\frac{A_{t_0}}{A}\right)$  en fonction de  $t-t_0$ .**

$t - t_0$ (min)	0,0	0,5	1,0	...	29,5
$\ln\left(\frac{A_{t_0}}{A}\right)$					

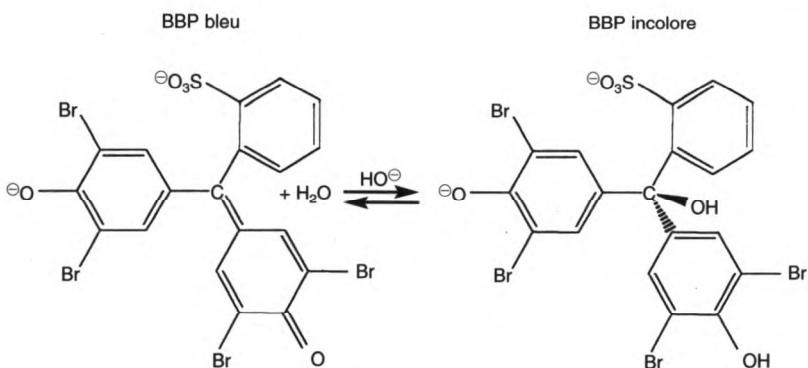


**Graphe III.4-1 : Évolution de l'absorbance A du BBP ( $\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$ ) pour différentes concentrations de soude**

### III.4.3 Discussion<sup>9</sup>

#### III.4.3.1 DÉGRADATION DU BLEU DE BROMOPHÉNOL

Le bleu de bromophénol est un indicateur coloré ( $\text{pK}_\text{A} = 4,0$ ). De couleur jaune en milieu acide et bleu en milieu neutre ou basique, il se décolore en milieu fortement basique car on a l'équilibre suivant (figure III.4-1) :



**Figure III.4-1 : Décoloration du BBP en milieu fortement basique**

En milieu très fortement basique, la réaction est pratiquement totale. Le produit formé étant incolore la réaction de décoloration peut être suivie par spectrophotométrie.

*Remarque : Il existe dans la molécule de BBP une très forte délocalisation des électrons  $\pi$  sur l'ensemble des trois noyaux benzéniques (on peut noter le grand nombre de formes mésomères) reliés entre eux par un carbone trigonal ( $sp^2$ ) ; la décoloration peut s'expliquer par le fait qu'en milieu basique, l'addition électrophile 1–6 de  $H_2O$  sur la double liaison conjuguée transforme la géométrie du carbone central qui devient tétraédrique ( $sp^3$ ) ; la délocalisation des électrons  $\pi$  ne se fait alors plus sur l'ensemble de la molécule mais de façon plus localisée sur chacun des noyaux benzéniques : les longueurs d'onde d'absorption se décalent alors vers les ultra-violets.*

#### III.4.3.2 ÉQUATION CINÉTIQUE

La vitesse de la réaction peut s'écrire sous la forme :

$$v = k [BBP]^x [HO^-]^y$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction (figure III.4-1),  $[BBP]$  la concentration du BBP au temps  $t$ ,  $[HO^-]$  la concentration de la base au temps  $t$ ,  $x$  l'ordre partiel de la réaction par rapport au BBP,  $y$  l'ordre partiel de la réaction par rapport à  $c$ .

Pour déterminer les ordres partiels  $x$  et  $y$  on se place dans des conditions où les ions  $HO^-$  sont en grand excès vis-à-vis du BBP (méthode de dégénérescence de l'ordre).

*Remarque : Cette hypothèse peut être facilement vérifiée en calculant la concentration initiale de BBP. La solution mère est de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , soit  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On dilue encore cette solution lors de la préparation ( $2,0 \text{ mL}$  de BBP +  $100,0 \text{ mL}$  de solution de soude), soit :  $[BBP]_0 = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans les quatre expériences proposées, on vérifie bien que :  $[BBP]_0 \ll [HO^-]_0$ .*

Dans ce cas, la concentration des ions  $HO^-$  reste à peu près constante au cours de la réaction et on peut alors écrire :

$$[HO^-]^y \approx [HO^-]_0^y \Rightarrow v = k_{app} [BBP]^x$$

avec  $k_{app} = k [HO^-]_0^y$ , constante de vitesse apparente de la réaction.

La réaction est étudiée en mesurant l'absorbance  $A$  en fonction du temps en lieu et place de la concentration du BBP. Ces deux valeurs sont reliées par la loi de Beer–Lambert :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [BBP]$$

avec  $A$  l'absorbance de la solution,  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire du BBP (à 585 nm) et  $[BBP]$  la concentration de BBP au temps  $t$ .

On mesure donc à un facteur constant près ( $\epsilon \cdot l$ ), la concentration du BBP en fonction du temps. On peut alors déterminer l'ordre  $x$  de la réaction par rapport au BBP ainsi que la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  de la réaction (voir paragraphe suivant).

#### III.4.3.3 TRAITEMENT DES DONNÉES

##### III.4.3.3.1 Détermination de l'ordre de la réaction par rapport au BBP

L'équation cinétique peut s'exprimer de la manière suivante :

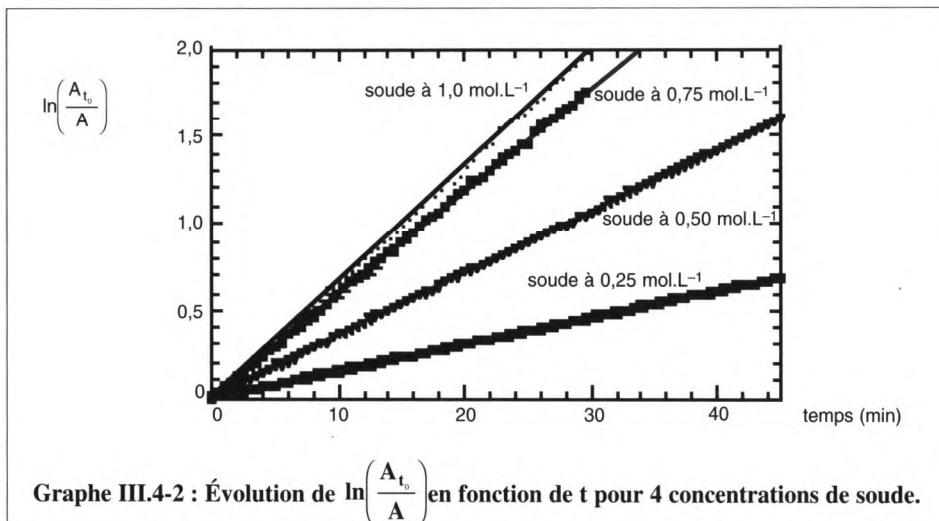
$$v = -\frac{d[BBP]}{dt} = k_{app} [BBP]^x \Rightarrow -\frac{d[BBP]}{[BBP]^x} = k_{app} \cdot dt$$

Dans le cas d'une hypothèse d'ordre 1 par rapport au BBP, cette équation devient :

$$-\frac{d[\text{BBP}]}{[\text{BBP}]^x} = k_{\text{app}} \cdot dt \Rightarrow \ln \frac{[\text{BBP}]_{t_0}}{[\text{BBP}]} = k_{\text{app}}(t - t_0) \Rightarrow \ln \frac{A_{t_0}}{A} = k_{\text{app}}(t - t_0)$$

$t_0$  est ici différent de 0 car la première mesure ne peut s'effectuer à  $t = 0$  (perte de temps pour mélanger les réactifs et mettre en place le mélange dans le spectrophotomètre). En traçant  $\ln(A_{t_0}/A)$  en fonction de  $(t - t_0)$ , on doit obtenir une droite de pente  $k_{\text{app}}$  si l'hypothèse de l'ordre partiel de 1 est confirmée.

Le graphe III.4-2 montre les résultats obtenus pour les quatre concentrations de soude.



L'hypothèse de l'ordre 1 par rapport au BBP semble bien vérifiée ; le tableau III.4-3 donne les valeurs de la régression linéaire pour les 4 concentrations de soude.

**Tableau III.4-3 : Paramètres de la modélisation (hypothèse d'ordre 1) pour les différentes concentrations de soude.**

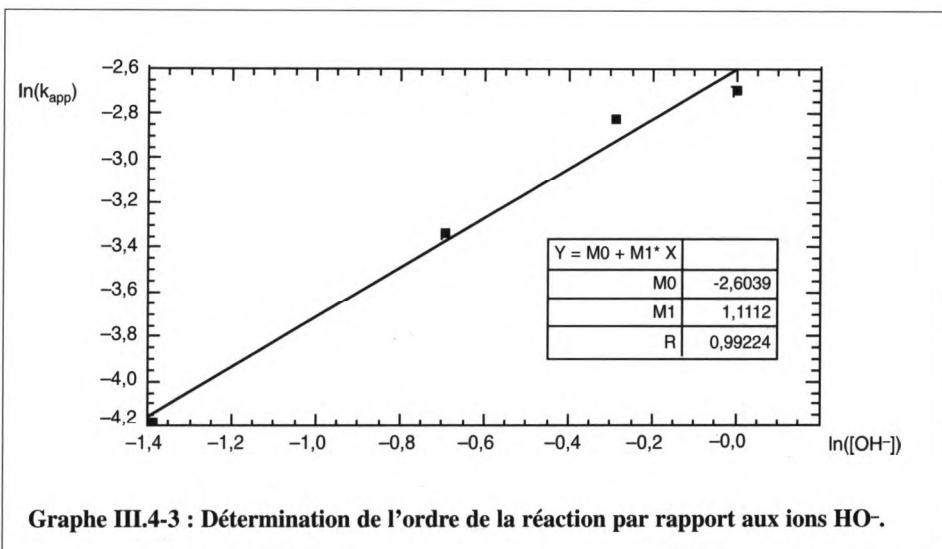
$[\text{HO}^-]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Pente ( $k_{\text{app}}$ en min <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine	R
1,0	0,067315	$4,13 \cdot 10^{-4}$	0,999
0,75	0,059247	$9,91 \cdot 10^{-5}$	0,999
0,50	0,035452	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,997
0,25	0,015272	$1,04 \cdot 10^{-4}$	0,999

### III.4.3.3.2 Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux ions $\text{HO}^-$ .

En étudiant ensuite la réaction de décoloration pour d'autres concentrations de base (toujours telles que  $[\text{HO}^-]_0 \gg [\text{BBP}]_0$ ), on détermine l'ordre y par rapport à  $\text{HO}^-$  et la constante de vitesse k de la réaction. En effet, on a :

$$k_{app} = k [HO^-]^y \Rightarrow \ln(k_{app}) = \ln(k) + y \cdot \ln([HO^-]_0)$$

En traçant  $\ln(k_{app})$  en fonction de  $\ln([HO^-]_0)$ , on obtient une droite de pente  $y$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(k)$  (graphe III.4-3 tracé à partir des résultats expérimentaux).



Graphe III.4-3 : Détermination de l'ordre de la réaction par rapport aux ions  $HO^-$ .

On détermine l'ordre partiel  $y$  par rapport aux ions  $HO^-$  et on calcule la valeur de la constante de vitesse  $k$  à partir de l'ordonnée à l'origine :

$$y = 1,1 \approx 1$$

$$k = \exp(-2,604) = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} (\text{à } 25^\circ \text{C})$$

Les ordres partiels par rapport au BBP ( $x = 1$ ) et aux ions  $HO^-$  ( $y = 1$ ) sont en accord avec un mécanisme d'addition concertée de  $HO^-$  sur le carbone central engagé dans la conjugaison. L'étape limitante ferait intervenir les ions  $HO^-$  et le BBP comme le montre la figure III.4-2 (page suivante).

#### III.4.4 Données relatives à l'expérience<sup>10</sup>

produits	$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
BBP	696
NaOH	40

10 *Tables de chimie*, Tonneau, De Boeck.

