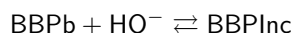


TP : Décoloration du BBP.

Le Bleu de Bromo-Phénol est indicateur coloré d'acido-basicité. Sa zone de virage est 3,0 – 4,6. Pour un pH inférieur à 3,0, il est jaune. Pour un pH supérieur à 4,6, il est bleu (légèrement violet). Résumer son comportement à ces deux affirmations est un peu trop simplificateur. Pour des valeurs de pH supérieur à 12, la forme colorée bleu du BBP que nous noterons BBPb réagit avec les ions hydroxydes HO^- pour former un composé incolore que nous noterons BBPinc selon la réaction¹ :



Nous allons étudier la cinétique de cette réaction. La durée caractéristique de l'évolution est de l'ordre de la dizaine de minutes.

1 Objectifs

L'objectif du TP est d'étudier expérimentalement la cinétique d'un processus cinétique, de déterminer l'ordre global ainsi que les ordres partiels de la réaction. Ce TP sera à nouveau l'occasion de rencontrer les phénomènes d'absorption et d'utiliser, par conséquent, un spectrophotomètre. Cela nous permettra de revoir la loi de BEER-LAMBERT qui relie absorbance et concentration de l'espèce active. On cherchera la longueur d'onde optimale pour réussir la mesure de l'absorbance.

2 Matériel



FIGURE 1 – La solution de BBP et les spectrophotomètres *Safas* et *Secomam Prim*

Le matériel expérimental est présenté sur la photographie de la figure 1.

1. L'écriture des composés est simplifiée ce qui fait que l'équation écrite ne respecte pas en apparence la conservation de la charge, on n'en tiendra pas compte.

Le processus expérimental est relativement simple sur le plan du principe. Il consiste à mettre du BBPb en solution dans une solution de soude. La solution de BBP est préparée avec 0,04 g solubilisé dans 20 mL d'éthanol parce que le BBP n'est pas bien soluble dans l'eau. Ensuite, on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. Sa concentration est d'environ 0,02% en masse ce qui fait approximativement $0,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, sa valeur précise n'a guère d'importance pour le TP. La solution de soude est constituée d'ions sodium Na^+ et d'ions hydroxydes HO^- en solution aqueuse. Sa concentration est b sera comprise entre $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut estimer qu'elle est connue à 0,5% près et que, $\forall t$, on a $b \gg a$ où a est la concentration en BBPb exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction sera étudiée à la température ambiante. On utilisera un spectrophotomètre *Safas* que l'on peut voir sur les photographies de la figure 1 ou éventuellement un *Secomam Prim*. Pour ce dernier, on se référera à la notice disponible en salle de TP.



FIGURE 2 – Spectrophotomètre *Safas*

Le spectrophotomètre peut être utilisé comme un spectrophotomètre traditionnel qui affiche la valeur de l'absorbance à une longueur donnée λ mais on peut aussi l'utiliser en le pilotant avec l'ordinateur pour réaliser un échantillonnage des valeurs d'absorbance au cours du temps.

Le tracé du spectre d'absorption du BBP en milieu basique (bleu) sera réalisé avec le spectrophotomètre piloté par l'ordinateur. On utilisera le logiciel *SP2000V7* et plus particulièrement le module *Spectre*. Pour l'étude cinétique, on utilisera le module *Cinétique* en laissant la cuve initialement remplie dans le spectrophotomètre pendant toute la durée de l'expérience qui sera d'environ 20 minutes.

Dans les deux cas précédents, on suivra attentivement la notice de l'appareil qui est mise à votre disposition.

Pour réaliser ce TP, vous disposerez aussi de la verrerie traditionnelle de chimie et d'une série de cuves adaptées au spectrophotomètre.

3 Aspects théoriques

3.1 Loi de Beer-Lambert

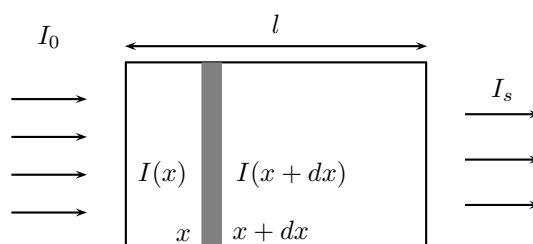


FIGURE 3 – Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert suppose que l'intensité absorbée par une tranche dx de solution de concentration c en l'élément absorbant est proportionnelle à l'intensité arrivant $I(x)$ et à la concentration c , voir le schéma de la figure 3 :

$$I(x + dx) - I(x) = -\mu_\lambda c I(x) dx$$

Par conséquent, on en déduit que l'intensité vérifie l'équation différentielle $\frac{dI}{dx} + \mu_\lambda c I(x) = 0$. L'intensité est alors $I(x) = I_0 \exp(-\mu_\lambda c x)$. Après la traversée de la solution, on obtient : $I_s = I_0 \exp(-\mu_\lambda c \ell)$. On constate donc que $\ln \frac{I_0}{I_s} = \mu_\lambda c \ell$ et par conséquent que $\log \frac{I_0}{I_s} = \frac{\mu_\lambda}{\ln 10} c \ell = \varepsilon_\lambda c \ell$ où ε_λ est le coefficient d'absorption molaire qui dépend de la longueur d'onde.

Le spectrophotomètre donne directement l'absorbance A (ou densité optique) de la solution définie par :

$$A = \log \frac{I_0}{I_s} = \varepsilon_\lambda c \ell$$

Par conséquent, la mesure de la densité optique ou absorbance A est un moyen de mesurer une concentration ou bien encore de suivre son évolution au cours du temps ce qui peut être utile dans une étude de cinétique chimique. Il est préférable de travailler avec des solutions pour lesquelles l'absorbance est inférieure à 2 : $A \leq 2$.

3.2 Cinétique

La réaction étudiée possède une loi cinétique de la forme :

$$v = k [\text{BBPb}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

où k est la constante de vitesse de la réaction et (α, β) les ordres partiels de la cinétique. L'ordre global est $\alpha + \beta$.

1. Construire un tableau d'avancement en concentration de la réaction étudiée, on notera ξ l'avancement en concentration de la réaction, on suppose qu'à la date $t = 0$ il n'y a pas de forme incolore du BBP.

2. Faire évoluer ce tableau en tenant compte du fait que $b \gg a$. Comment qualifie-t-on le contexte de l'étude expérimental de la cinétique dans ce cas de figure ?

3. Quelle est alors la forme de la loi cinétique ? Quelle est l'équation différentielle décrivant l'évolution du processus ?

4. Intégrer l'équation différentielle précédente pour les trois ordres 0, 1 et 2. Comment procéder pour déterminer par la méthode intégrale si l'on obtient l'un des trois ordres précédents ?

5. On s'intéresse maintenant à la méthode différentielle de détermination de l'ordre. Rappeler rapidement en quoi elle consiste dans le cas étudié. Comment procéder pour la réaliser dans le cas étudié ?

3.3 Absorbance

La forme colorée BBPb est la seule à absorber dans l'ensemble des espèces présentes. L'absorbance est donc :

$$A = \log \frac{I_0}{I_s} = \varepsilon_\lambda \ell [\text{BBPb}] = \varepsilon_\lambda \ell (a - \xi)$$

On note $A_0 = \varepsilon_\lambda \ell [\text{BBPb}]_{t=0} = \varepsilon_\lambda \ell a$.

6. Montrer que les différentes expressions des lois d'évolution de $A(t)$ utiles pour la réalisation d'une régression linéaire en fonction de l'ordre présumé que l'on teste, sont les suivantes :

$$\begin{cases} \frac{A(t)}{A_0} = 1 - \frac{k_{app}}{a} t & \text{ordre 0} \\ \ln \frac{A(t)}{A_0} = -k_{app} t & \text{ordre 1} \\ \frac{A_0}{A(t)} = 1 + k_{app} a t & \text{ordre 2} \end{cases}$$

où on a posé $k_{app} = kb^\beta$.

7. On note $v_A = -\frac{dA}{dt}$ la vitesse de la réaction définie sur l'absorbance. Montrer que :

$$\ln v_A = \ln k_A + \alpha \ln A \quad \text{avec} \quad k_A = k_{app} \left(\frac{a}{A_0} \right)^{\alpha-1}$$

8. Si on changeait de température, on sait que la constante de vitesse serait modifiée. Rappeler la loi d'ARRHÉNIUS donnant l'expression de la constante de vitesse k d'une cinétique en fonction de la température T . Comment peut-on déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a - que l'on supposera indépendante de la température - de cette cinétique ? Expliquer.

4 Expériences

4.1 Consignes

Lors de vos activités expérimentales en TP, vous devrez systématiquement :

- * Élaborer un protocole et m'appeler pour que je le valide.
- * Mettre en œuvre ce protocole et m'appeler pour que j'évalue vos activités.
- * Communiquer les résultats dans le compte rendu sous forme de descriptions, de tableaux de mesures, de graphiques...
- * Valider les résultats en comparant les développements théoriques et les résultats expérimentaux en ayant le souci permanent de présenter de façon rigoureuse les résultats avec leur incertitude.
- * Remettre en fin de séance votre compte-rendu.

Vous serez évalué sur l'ensemble de ces exigences.

4.2 Initiative personnelle

9. Enregistrer un spectre d'absorption d'une solution basique colorée du BBPb, attention à ce qu'elle ne soit pas trop colorée pour ne pas saturer le spectrophotomètre. On veillera à ne pas travailler au-delà d'une absorbance $A = 2$.

10. Prélever 20 mL de solution de NaOH de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ grâce à une pipette jaugée de 20 mL. Verser la soude dans un petit bécher placé au-dessus d'un agitateur magnétique.

11. Commencer la préparation du programme informatique pilotant le spectrophotomètre : choix de la longueur d'onde de travail, de la durée de travail. On choisira une durée totale d'étude de 20 minutes avec un pas de temps pour les mesures de $T_e = 10 \text{ s}$.

12. Lorsque l'on clique sur *Démarrer* dans le module *Cinétique*, le logiciel demande de faire le blanc. Ce n'est que lorsque le blanc aura été fait avec la même cuve et de l'eau distillée qu'il faudra à nouveau cliquer pour lancer l'acquisition. Par conséquent, même si on a déjà fait le blanc pour le tracé du spectre, on recommencera. Une fois celui-ci réalisé, au clic suivant, l'acquisition va démarrer ! Il faut être prêt selon le protocole décrit dans les questions suivantes.

13. Prélever 1 mL de solution de BBP avec la pipette fine prévue à cet effet.

14. Verser le BBP dans les 20 mL de la solution de soude, laisser agiter une trentaine de secondes et prélever avec une pipette plastique souple une petite quantité de solution pour la verser dans la cuve du spectrophotomètre.

15. Placer la cuve dans le spectrophotomètre et lancer rapidement l'enregistrement de l'absorbance. On étudiera la cinétique se déroulant dans la cuve en supposant, raisonnablement, qu'elle se déroule de la même façon dans le bécher de départ.

16. En fin d'expérience, *Exporter* les données dans un format de fichier *.csv* nommé *dataBBP1.csv* (1 pour la première expérience réalisée par exemple).

17. Attention, il faudra ouvrir le fichier *.csv* avec le *Bloc Notes* pour effacer toutes les données d'en-tête et ne conserver que deux colonnes (temps et absorbance) de valeurs numériques. Dans le *Bloc Notes*, sauvegarder l'opération d'effacement par *CTRL+S*. Ce n'est qu'ensuite que le fichier sera utilisable par les programmes *Python*.

18. Faire au moins (plus si on a le temps) une seconde expérience avec une solution de NaOH de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \leq b < 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On pensera à s'organiser avec les autres binômes pour que plusieurs valeurs de concentration de la solution de soude soient réalisées pendant le TP. Pour l'obtention de la nouvelle solution, on procédera à une dilution de la solution à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en utilisant une fiole jaugée de 25 mL et une pipette graduée de 10 mL. On décrira le protocole utilisé dans le compte-rendu.

4.3 Exploitation informatique des mesures

19. Utiliser, dans un premier temps, le fichier *Python* nommé *Python_Cinetique_Differentielle_Elev* pour déterminer l'ordre partiel α . Une fois que cela aura été réalisé passer au point suivant.

20. Utiliser le fichier *Python* nommé *Python_Cinetique_Integrale_Elev* pour confirmer la première détermination de l'ordre partiel.

21. Utiliser un ou des résultats expérimentaux obtenus avec une solution de soude de concentration $b \neq 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour déterminer β , l'autre ordre partiel de la cinétique de la réaction.

22. Déterminer la constante de vitesse k obtenue dans les conditions du TP ainsi que son incertitude-type.

5 Sécurité

5.1 Solution de soude

5.1.1 Pictogramme de sécurité

Voir la figure 4.



FIGURE 4 – Pictogramme de NaOH - solution de soude (hydroxyde de sodium)

5.1.2 Phrases H

- H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.

5.1.3 Phrases P

- P260 : Ne pas respirer les poussières/ fumées/ gaz/ brouillard/ vapeurs/ aérosols.
- P264 : Se laver les mains soigneusement après manipulation.
- P280 : Porter des gants de protection/ des vêtements de protection/ un équipement de protection des yeux/ du visage.
- P301 + P330 + P331 EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir.
- P305 + P351 + P338 : en cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
- P303 + P361 + P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/ se doucher.

5.2 Éthanol et Bleu de Bromo-Phénol

5.2.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 5.

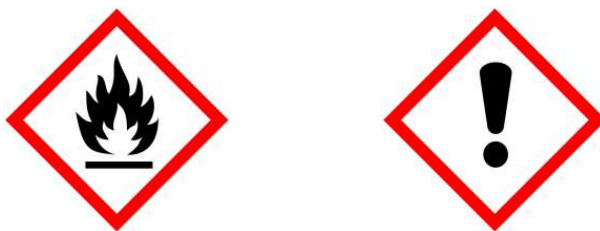


FIGURE 5 – Pictogrammes de C_2H_5OH - éthanol et du BBP

5.2.2 Phrases H

- H225 : Liquide et vapeurs très inflammables
- H319 : provoque une sévère irritation des yeux

5.2.3 Phrases P

- P210 : Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer
- P241 : Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../antidéflagrant
- P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage
- P303 + P361 + P353 : en cas de contact avec la peau (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se doucher.
- P305 + P351 + P338 : en cas de contact avec les yeux, rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.