

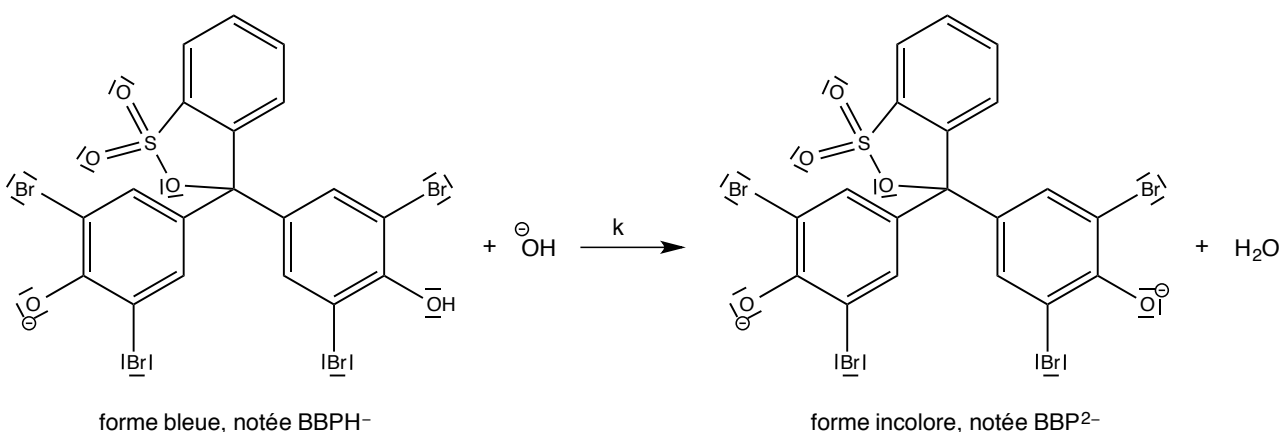


Données :

Réactifs	Sécurité
Bleu de bromophénol	 Nocif par contact cutané Provoque une irritation des yeux Nocif par inhalation
Hydroxyde de sodium	 Corrosif

### I. Principe

Le bleu de bromophénol, noté BBP, est un indicateur coloré acido-basique : de couleur jaune en milieu acide et bleu en milieu basique, il se décolore en milieu très basique (pH > 13,5) selon la réaction :



Cette réaction est quasi-totale (car la forme BBP<sup>2-</sup> n'est pas stable et se dégrade, rendant la réaction irréversible). Le BBPH<sup>-</sup> étant une substance colorée, la réaction sera suivie par spectrophotométrie.

**Objectif :** Utiliser un spectrophotomètre pour suivre la cinétique de la décoloration du BBPH<sup>-</sup> en milieu basique. Déterminer l'ordre partiel par rapport au BBPH<sup>-</sup> par la méthode différentielle et le vérifier par la méthode intégrale.

### II. Manipulation

Solutions disponibles :	Matériel disponible :
<ul style="list-style-type: none"> <li>solution de bleu de bromophénol BBPH<sup>-</sup> à <math>5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}</math> en milieu légèrement basique (forme bleue). Sachez que <b>cette solution est au moins 50 fois trop concentrée</b> pour être utilisée directement dans le spectrophotomètre (elle donnerait des absorbances supérieures à 2 ce qui ferait saturer l'appareil).</li> <li>solution de soude à <math>1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>cuves + spectrophotomètre</li> <li>papier pH</li> <li>pipettes compte-gouttes</li> <li>4 béchers de 100 mL</li> <li>agitateur magnétique + barreau aimanté</li> <li>ordinateur</li> <li>chronomètre</li> <li> fioles jaugées de 50 mL et 100 mL</li> <li>pipettes jaugées de 1 mL, 2 mL et 5 mL</li> <li>éprouvette graduée de 100 mL</li> </ul>

## 1. Travail préparatoire (APP)

Répondre aux questions suivantes AVANT le TP. Ce travail sera vérifié au début de la séance.

**Q1.** Quelle concentration initiale maximale en  $\text{BBPH}^-$  dans la fiole où aura lieu la réaction peut-on choisir pour éviter de faire saturer le spectrophotomètre ?

**Q2.** Quelle concentration initiale minimale en soude dans la fiole où aura lieu la réaction peut-on choisir pour avoir un pH supérieur à 13,5 ?

**Q3.** Quelle manipulation doit-on réaliser pour savoir à quelle longueur d'onde doit-on se placer pour réaliser le suivi cinétique ?

**Q4.** Grâce à la manipulation proposée pour répondre à la question précédente, comment déterminer la valeur du coefficient d'absorption molaire du  $\text{BBPH}^-$  à la longueur d'onde choisie ? (donner une formule littérale). Cette mesure vous paraît-elle précise ? si non, comment aurait-il fallu dans l'idéal déterminer ce coefficient ?

**Q5.** Quelle solution utiliser pour faire le blanc du spectrophotomètre avant le suivi cinétique ?

**Q6.** Complétez le protocole suivant : (*Les volumes choisis doivent être en adéquation avec les réponses aux questions Q1 et Q2 ainsi qu'avec le matériel disponible.*)

- ◆ Dans une fiole de ..... mL, introduire ..... mL de solution de  $\text{BBPH}^-$  à  $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis enchaîner **RAPIDEMENT** les opérations suivantes : introduire ..... mL de solution de soude à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , déclencher le chronomètre (**la réaction a déjà démarré !!**), ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée si nécessaire et agiter.
- ◆ Transférer **RAPIDEMENT** le mélange obtenu dans la cuve avec laquelle le blanc a été réalisé (en la rinçant une fois avec la solution), et relever l'absorbance après 2 min de réaction puis toutes les 2 min pendant 20 min.

## 2. Manipulation (REA)

» Déterminer la longueur d'onde à laquelle se placer pour réaliser le suivi cinétique.

$$\lambda = \dots \dots \dots \text{ nm}$$

» Grâce à la manipulation précédente, déterminer le coefficient d'absorption molaire du  $\text{BBPH}^-$  à la longueur d'onde choisie.

$$\varepsilon = \dots \dots \dots \text{ L} \cdot \text{ mol}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1}$$

» Préparer le spectrophotomètre de façon à pouvoir mesurer l'absorbance du milieu réactionnel à la longueur d'onde choisie ci-dessus.

» Réaliser le blanc avec la solution choisie à la question **Q5**.

» Effectuer le suivi cinétique en exécutant le protocole complété lors du travail préparatoire.

» Consignez les résultats dans un tableau :

t (min)	...	...
A	...	...

## III. Traitement des données

## 1. Simplification

### (ANA)

- » Sur le logiciel de l'ordinateur, rentrer les valeurs de t et celles de A.
- » A l'aide du coefficient d'absorption molaire déterminé précédemment, calculer la valeur de la concentration en  $BBPH^-$  dans la solution à chaque instant.

Formule utilisée pour calculer  $[BBPH^-]$  en fonction de l'absorbance A :  $[BBPH^-] = \dots\dots\dots$

Nous disposons désormais d'un tableau comportant la concentration  $[BBPH^-]$  au cours du temps durant cette réaction.

### (VAL)

- » Dans le cas où la réaction admet un ordre, donner l'expression de la loi de vitesse, en notant k la constante de vitesse,  $\alpha$  l'ordre partiel par rapport à  $BBPH^-$  et  $\beta$  l'ordre partiel par rapport à  $HO^-$  :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » Calculer les concentrations initiales  $[BBPH^-]_0$  et  $[HO^-]_0$  dans la fiole juste après le mélange des réactifs :

$$[BBPH^-]_0 = \dots\dots\dots$$

$$[HO^-]_0 = \dots\dots\dots$$

- » Simplifier la loi de vitesse en faisant apparaître une constante de vitesse apparente  $k_{app}$  :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

**(COM)** Comment s'appelle une telle situation en cinétique ? Quel en est l'intérêt ?  
.....  
.....  
.....

## 2. Méthode différentielle

### (ANA)

- » Expliquer comment le tracé de  $\ln v(t)$  en fonction de  $\ln[BBPH^-]$  permet de déterminer la valeur de l'ordre partiel par rapport au  $BBPH^-$ .

- » Mettre en œuvre cette méthode (on utilisera le logiciel pour calculer  $v(t)$  à partir de  $[BBPH^-](t)$ , puis on créera les colonnes  $\ln v(t)$  et  $\ln[BBPH^-](t)$ ) et déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au  $BBPH^-$ . On détaillera le raisonnement et on joindra la (ou les) courbe(s) utile(s).

Ordre partiel par rapport au $BBPH^-$ déterminé par la méthode différentielle : $\alpha = \dots$
--

La méthode différentielle est très utile pour avoir une idée de l'ordre recherché. Par contre, elle est assez peu précise à cause des approximations introduites lorsque l'on dérive une courbe qui relie des points expérimentaux. On va donc vérifier le résultat obtenu ci-dessus par la méthode intégrale.

### 3. Méthode intégrale

(ANA)

- » D'après le résultat obtenu par la méthode différentielle, écrire la loi de vitesse en fonction de  $k_{app}$  et  $[BBPH^-]$  en remplaçant  $\alpha$  par sa valeur supposée :

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » D'après la définition de la vitesse volumique de réaction, comment s'exprime la vitesse volumique en fonction de la dérivée de la concentration en  $BBPH^-$  ?

$$v(t) = \dots\dots\dots$$

- » Etablir alors l'équation différentielle qui serait vérifiée par  $[BBPH^-]$  si votre hypothèse sur l'ordre était exacte :
- » Résoudre cette équation différentielle :

(VAL COM)

- » Montrer qu'un tracé judicieux permettra de vérifier l'ordre partiel par rapport au  $BBPH^-$ . A l'aide du logiciel, vérifier alors cet ordre. Déterminer la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  de la réaction (l'unité doit être précisée) (on détaillera clairement la démarche et on joindra la (ou les) courbe(s) utile(s)).

Ordre partiel par rapport au  $BBPH^-$  vérifié par la méthode intégrale :  $\alpha = \dots$

### 4. Ordre partiel par rapport à $HO^-$ ? (pour ceux qui ont fini)

Comment pourriez-vous déterminer l'ordre partiel par rapport à  $HO^-$  et la constante de vitesse  $k$  de cette réaction ?

#### Bilan des compétences et capacités expérimentales mobilisées dans ce TP :

- Mettre en œuvre un suivi cinétique par spectrophotométrie (*Réaliser*).
- Choisir, concevoir ou justifier un protocole expérimental (*Analyser*).
- Proposer un modèle et le confronter à des résultats expérimentaux (*Analyser et valider*).
- Faire un tracé à partir de données expérimentales pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction (*Analyser et valider*).
- Confirmer une hypothèse (*Valider*).
- Résumer sa démarche à l'écrit de façon claire et complète en faisant apparaître les points clés du raisonnement (*Communiquer*).
- Prendre des initiatives et solliciter une aide de manière pertinente (*Etre autonome, faire preuve d'initiative*).