

Constante d'acidité et de solubilité

 Le suivi cinétique et la pile de concentration sont deux classiques qui tombent dans de nombreux sujets (oraux comme TP).

Détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent

Potentiométrie

On souhaite déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent par une mesure de différence de potentiel d'une pile de concentration.

A Mise en œuvre

Protocole :

- Dans un bécher (appelé bécher 1), verser $V_{Cl} = 50$ mL d'une solution de chlorure de sodium à $C_{Cl} = 0.100$ mol/L. Ajouter $V_{Ag} = 1.0$ mL d'une solution de nitrate d'argent ($Ag^+_{(aq)}, NO_3^-_{(aq)}$) à $C_{Ag} = 0.100$ mol/L.
- Dans un autre bécher (appelé bécher 2), verser 50 mL d'une solution de nitrate d'argent à $C_{Ag} = 0.100$ mol/L
- Dans chaque bécher, plonger une électrode d'argent et relier les deux compartiments par un pont salin au nitrate de potassium.
- Mesurer la f.e.m. de la pile ainsi constituée, ainsi que la température.

Alternative permettant de manipuler (rapidement) l'allonge pour ECS

Si vous souhaitez utiliser l'ECS pour un dosage potentiométrique en présence d'ions argent, il vous faudra utiliser une allonge pour protéger l'ECS.

Protocole :

- Préparer les deux mêmes béchers que précédemment.
- Préparer l'ECS en la munissant d'une allonge.
- Dans chaque bécher, plonger l'ECS protégée et une électrode d'argent et mesurer le potentiel.

B Exploitation

B.I Cas idéal

- Q.1. Exprimer la concentration en ion argent dans chaque bécher.
- Q.2. Relier la concentration en argent et le potentiel de chaque bécher.
- Q.3. A l'aide de la mesure effectuée, déterminer le produit de solubilité du chlorure d'argent.

B.II Bonus : Incertitudes

- Q.4. Rassembler toutes les valeurs de ΔE de la classe, et écrire ΔE munie de son incertitude.

B.III Bonus : Cas réel

En réalité, les concentrations ne sont pas assez faibles pour que les activités soient égales au rapport de la concentration C_i et de la concentration standard c° . Pour tenir compte de cet écart à l'idéalité, on se place dans le modèle de Debye-Hückel. Dans ce modèle, on considère que l'activité a_i d'un soluté i s'exprime de la façon suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{c^\circ} \quad (3)$$

avec γ_i le coefficient d'activité de l'ion $A_i^{z_i}$ défini tel que :

$$\log \gamma_i = -\frac{z_i^2 \sqrt{I}}{2(1 + \sqrt{I})} \quad (4)$$

avec I la force ionique de la solution définie telle que :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (5)$$

Q.5. Calculer, selon ce modèle, le produit de solubilité du chlorure d'argent. Comparer à la valeur donnée dans la littérature scientifique : $pK_s = 9.75$.

Étude de la cinétique de la réaction de décoloration du bleu de bromophénol en milieu basique

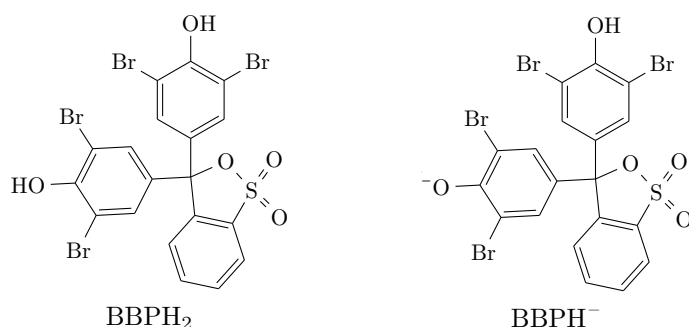
Spectrophotométrie, cinétique

C Étude préliminaire

C.I Les différentes formes du bleu de bromophénol

Le bleu de bromophénol est un diacide dont les constantes d'acidité sont $K_{a1} = 10^{-4.1}$ et $K_{a2} = 10^{-7.3}$. La forme acide BBPH_2 est jaune, BBPH^- est vert et BBP^{2-} est bleu.

Les formules topologiques de BBPH_2 et de BBPH^- sont les suivantes :



Q.1. Sachant que le pK_a d'un phénol est d'environ 10, proposer une interprétation à la diminution des pK_a données ci-dessus. Donner la formule topologique de BBP^{2-} .

C.II Spectre d'absorption du BBP

On dispose d'une solution de bleu de bromophénol à 0.4 g/L et d'une solution de soude à 1.0 mol/L.

— Tracer le spectre d'absorption du BBP en milieu basique. *On fera attention au choix de la solution utilisée pour la ligne de base / le blanc.*

Q.2. Donner la solution choisie pour effectuer le blanc.

Q.3. Analyser le spectre et le corrélérer à la couleur de la solution de BBPH^- .

Q.4. Rappeler la définition de l'absorbance et la loi liant l'absorbance et les concentrations des espèces contenues dans la solution. Nommer cette loi et préciser son domaine de validité.

D Détermination de l'ordre de la réaction

En milieu très basique, le BBP bleu évolue irréversiblement vers une forme incolore. On étudie la cinétique de cette réaction non renversable :

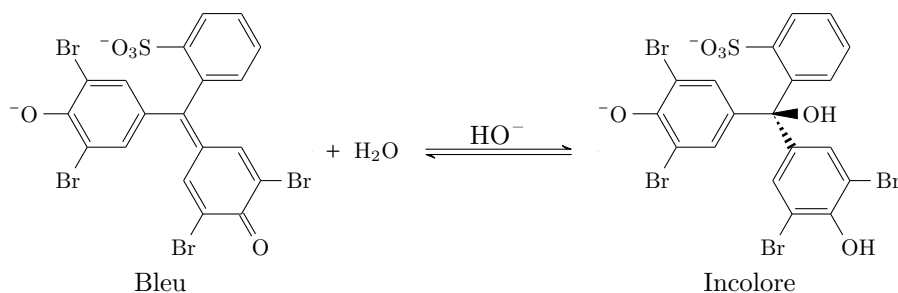


FIGURE 3 – Dégradation du bleu de bromophénol en milieu très basique

On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport au BBP bleu et β par rapport à HO^- .

Q.5. Comment aurait-on pu suivre la réaction autrement qu'avec de la spectrophotométrie ? Pourquoi la spectrophotométrie est-elle particulièrement adaptée à la réaction étudiée ?

D.I Détermination d'un des ordres partiels

On choisit d'étudier la cinétique de la réaction lorsqu'on mélange 1.0 mL de la solution de BBP à 0.40 g/L et 25 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1.0 mol/L.

Q.6. Déterminer les concentrations initiales des réactifs et indiquer l'ordre partiel que l'on pourra déduire de l'étude expérimentale.

Protocole :

- Choisir la solution à utiliser pour faire le blanc et la préparer.
- Préparer le spectrophotomètre :
 - Choisir la longueur d'onde.
 - Régler la durée d'acquisition à 30 min (1800 s) et l'intervalle entre deux mesures à 30 s.
 - Faire le blanc.
- Introduire, à la pipette, dans un bécher muni d'un barreau aimanté, 1.0 mL de solution aqueuse de bleu de bromophénol (de concentration massique 0.4 g/L) et 25 mL de solution d'hydroxyde de sodium (de concentration $C_b = 1.0$ mol/L).

Déclencher le chronomètre !

- Après homogénéisation de la solution, introduire une partie de la solution dans une cuve et la placer dans le spectrophotomètre.
- Lancer l'acquisition sur le spectrophotomètre, puis noter le temps entre le début de réaction, et le début de l'acquisition.

Q.7. A partir des absorbances relevées, déduire l'ordre partiel α ou β en testant les ordres 0, 1 ou 2 dans le cadre d'une méthode intégrale. Justifier les tracés par un calcul préalable.

Q.8. Déterminer une autre caractéristique de la cinétique de la réaction étudiée.

D.II Détermination de l'autre ordre partiel

Q.9. Expliquer pourquoi on ne peut pas déterminer l'autre ordre partiel en inversant les rôles de HO^- et du BBP bleu.

Protocole :

- Réaliser une autre fois le même mode opératoire que précédemment mais avec de la soude 2 fois moins concentrée (et la même concentration initiale en BBP).
- On arrêtera l'acquisition au bout de 40 minutes (2400 s).

Q.10. Déterminer l'autre ordre partiel α ou bien β et la constante de vitesse de la réaction.

E Détermination de l'énergie d'activation

 Ne faire cette expérience que s'il vous reste au moins une heure.

Pour déterminer l'énergie d'activation, on réalise une des expériences précédentes à une température différente. Le spectrophotomètre n'étant pas thermostaté, le suivi ne peut être conduit de la même façon.

Appel : Proposer un protocole permettant de suivre l'évolution de l'absorbance pour une réaction effectuée dans un bain thermostaté.

Mettre en œuvre le protocole proposé.

Q.11. Donner l'expression littérale de l'énergie d'activation en fonction de $k(T_1)$ et $k(T_2)$ notamment.

Q.12. Bonus : Exploiter les résultats et en déduire l'énergie d'activation de cette réaction.

Données

Masse molaire du bleu de bromophénol : $M = 669.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

F TP lié : détermination du pK_a du couple $\text{BBPH}_2 / \text{BBPH}^-$

 Cette partie ne sera effectuée qu'en théorie, faute de temps.

Principe :

On prépare une solution de BBPH_2 (BBP dans l'acide chlorhydrique et acide éthanóïque), notée solution S_A d'absorbance A_A et une solution de BBPH^- (BBP dans l'éthanoate de sodium), notée S_B et d'absorbance A_B .

On prépare ensuite divers mélanges de ces solutions, on mesure alors le pH et l'absorbance à 590 nm en faisant un spectre d'absorption.

Q.13. Montrer que :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{A(\lambda) - A_A(\lambda)}{A_B(\lambda) - A(\lambda)} \right) \quad (14)$$

Q.14. On obtient

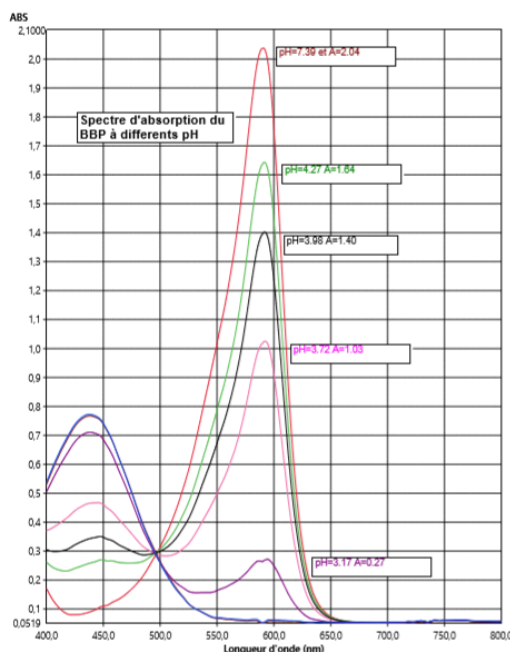


FIGURE 6 – Spectres d'absorption du BBP à différents pH

Sur ces graphes, on observe un point particulier. Nommer ce point.