

Est-il bien raisonnable de conserver du dibrome dans nos armoires de réactifs ?

par Michel FICHEUX

Lycée Galilée - 76520 Franqueville-Saint-Pierre
michel.ficheux@ac-rouen.fr

RÉSUMÉ

Le but de cet article n'est pas de supprimer l'usage déjà réduit des solutions de dibrome, mais de montrer qu'il est possible de ne pas stocker du dibrome ou des solutions de dibrome dans nos réserves de produits chimiques, accroissant ainsi le niveau de sécurité dans les laboratoires de sciences physiques et chimiques. Pour atteindre cet objectif, nous préconisons l'utilisation d'un mélange de bromate de sodium et de bromure de sodium, stable en solution aqueuse et relativement peu coûteux. Ce mélange permet par acidification d'une quantité raisonnable de cette solution de préparer une solution de dibrome de concentration convenable pour réaliser le test des alcènes et autres réactions nécessitant l'utilisation du dibrome. Cet article est complété par quelques informations utiles concernant le dibrome et ses solutions.

INTRODUCTION

Lorsque l'on se réfère aux programmes officiels [1 à 3], le dibrome est nécessaire pour réaliser le test des alcènes (ce test nécessite l'utilisation d'une solution de dibrome dans l'eau ou dans un solvant organique) et pour étudier l'évolution des propriétés chimiques dans la famille des halogènes en CPGE (Classes préparatoires aux grandes écoles).

La bromation des alcènes est une réaction qu'il est nécessaire de réaliser en TP pour illustrer le cours de chimie organique (sections de technicien supérieur) et lors des concours (CAPES - Agrégation). Toutefois, d'autres solutions existent [4].

Compte tenu des risques associés à la manipulation du dibrome, la préparation des solutions de dibrome est loin d'être une opération banale, en effet la faible tension superficielle du dibrome ne permet pas d'utiliser une pipette pour le prélever (*cf.* paragraphe 4.1.).

Il est toutefois possible d'acheter des solutions de dibrome dans l'eau (eau de brome), ce qui évite la manipulation du dibrome pur. Cependant, cela ne représente pas la meilleure solution, car il faut quand même conserver du dibrome dans nos réserves.

Le dibrome, qu'il soit en solution dans l'eau, dans le cyclohexane ou pire dans le

chloroforme ou le tétrachlorure de carbone (solvants dangereux pour la santé) n'en reste pas moins du dibrome et la tension de vapeur de dibrome en équilibre avec sa solution est proportionnelle à sa concentration molaire ou plus exactement à son activité en solution.

Pour régler définitivement les problèmes liés au stockage de dibrome pur ou en solution ainsi qu'à la manipulation de dibrome pur, nous proposons la préparation de solution de dibrome en quantité strictement contrôlée, préparation qui pourra se faire quelques instants avant utilisation, l'excédent de solution devant être détruit une fois l'expérimentation terminée.

La première phase consiste à préparer une solution équimolaire de bromate de sodium et de bromure de sodium dans l'eau. En milieu neutre, ces réactifs ne vont pas réagir et la solution va pouvoir être stockée pendant une durée raisonnable.

En l'absence d'une quantité suffisante d'ion oxonium, on n'observe pas de formation de dibrome sur une durée supérieure à trois mois avec des températures journalières excédent parfois 28 °C, il y a empêchement thermodynamique [5].

Pour préparer la solution de dibrome, on ajoute à une quantité raisonnable de solution équimolaire de bromate de sodium et de bromure de sodium un très léger excès de solution d'acide sulfurique à 0,10 mole par litre. La formation du dibrome démarre dès l'addition d'acide comme en témoigne la couleur de la solution. Cependant, cette réaction a une cinétique relativement lente et il faut attendre cinq à dix minutes avant qu'elle ne soit terminée à température ambiante.



Cette réaction d'oxydoréduction présente par elle-même un intérêt pédagogique au titre d'exemple à la fois pour écrire l'équation de réaction d'oxydoréduction et comme exemple en cinétique et en thermodynamique.

L'étude du diagramme $E = f(\text{pH})$ du brome [5] et [annexe 1] rend bien compte de l'impossibilité d'obtenir du dibrome en solution lorsque le milieu réactionnel est neutre ou basique.

1. TEST DES DOUBLES LIAISONS ETHYLENIQUES : QUELQUES MODES OPERATOIRES RELEVES DANS LA LITTERATURE

1.1. Premier exemple [6]

- ◆ Dissoudre deux gouttes ou environ 0,05 g d'échantillon dans 2 cm³ de tétrachlorométhane (CCl₄).
- ◆ Additionner goutte à goutte une solution à 5 % de dibrome dans le tétrachlorométhane. Lorsque la coloration du dibrome persiste après addition de deux gouttes, le composé étudié ne réagit pas avec le dibrome.

1.2. Deuxième exemple [7]

- ◆ Introduire deux gouttes de composé inconnu (ou 15 mg de solide) dans un tube à hémolyse, puis ajouter 0,5 mL de cyclohexane.
- ◆ Ajouter, goutte à goutte, la solution de dibrome à 2 % « ! » dans le cyclohexane (sous la hotte) tout en agitant.
- ◆ Noter le nombre de gouttes requises avant que la couleur de la solution de brome persiste.

[Préparation du réactif : Dissoudre 0,2 mL de dibrome dans 10 mL de cyclohexane]

Note : Les hydrocarbures saturés nécessitent en général une à deux gouttes de réactif avant d'observer la coloration du dibrome.

Remarque : 0,2 mL de Br₂ en solution dans 10 mL de cyclohexane correspondent à une solution à 8 % (en masse) !

1.3. Troisième exemple :

Protocole de Travail Pratique en classe de première S

- ◆ Préparer trois tubes à essais contenant chacun environ 1 mL d'une solution aqueuse diluée de dibrome aussi appelée « eau de brome ».
- ◆ Ajouter au premier tube une goutte de cyclohexane, au second une goutte de cyclohexène et au troisième une goutte de 2-méthylbut-2-ène.
- ◆ Agiter après chaque ajout et noter vos observations.

Remarque : solubilité de Br₂ dans l'eau : 35,5 g/L à 20 °C (environ 3,6 %).

1.4. Analyse

Quels sont, dans chacun des cas, la concentration en dibrome des solutions et les risques engagés lors de la réalisation du test ?

Exemple	n° 1	n° 2	n° 3
Concentration en Br ₂	0,5 mol/L	0,39 mol/L	0,2 mol/L
Risques	présence de Br ₂ et solvant toxique	présence de Br ₂ et solvant inflammable	présence de Br ₂ et molécules organiques

Tableau 1

Pour chacun des réactifs proposés, le stockage de dibrome, pur ou en solution, dans la réserve de produits chimiques est un risque supplémentaire du fait du caractère très réactif de ce composé.

L'utilisation d'une solution de dibrome dans un solvant organique (cyclohexane) facilite l'exécution du test en évitant d'agiter le tube à essais, ce qui est indispensable lors que l'on utilise une solution aqueuse de dibrome.

Lors d'un test, il est indispensable de prévoir un « témoin » ou « mélange de référence ».

2. PRÉPARATION D'UNE SOLUTION DE DIBROME À PARTIR DU MÉLANGE « BROMATE - BROMURE » ET RÉALISATION DU TEST DES ALCÈNES

2.1. Mode opératoire

2.1.1. Préparation de la solution « bromate - bromure » – Solution « A »

- ◆ Dans 100 mL d'eau distillée, dissoudre 1,0 g de NaBrO_3 et 6,7 g de NaBr .

La solution ainsi préparée a une potentialité de $\sim 0,20$ mol/L en Br_2 , soit 32 g/L, ce qui en cas d'erreur de manipulation reste inférieur à la solubilité du Br_2 dans l'eau.

Notes : Lorsque l'on dispose de KBrO_3 , la masse à utiliser est de 1,1 g.

Il est judicieux d'utiliser un léger excès de NaBr , par exemple 6,9 g.



2.1.2. Préparation de la solution de dibrome dans le cyclohexane

- ◆ Prélever 2,0 mL de la solution « A » que l'on place dans une fiole erlenmeyer de 100 mL contenant 20 mL d'eau distillée.
- ◆ Ajouter 20 mL de cyclohexane puis 5,0 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,10 mol/L.
- ◆ Boucher et agiter.
La coloration du dibrome se développe.
- ◆ Attendre dix minutes, la solution de Br_2 dans le cyclohexane est prête.

La concentration en Br_2 de la solution de cyclohexane est environ 0,020 mol/L.

Lors d'un autre essai, nous avons préparé un mélange tel que l'on puisse obtenir le réactif de l'exemple n° 2 : à savoir une solution de dibrome à 0,39 mol/L dans le cyclohexane. On obtient une solution de Br_2 dans le cyclohexane fortement colorée et des vapeurs rouges de Br_2 sont présentes dans la fiole erlenmeyer.

2.1.3. Réalisation du test des alcènes

- ◆ Dans deux tubes à essais, on verse environ 0,5 mL de cyclohexane.
- ◆ Dans un des tubes, on ajoute deux gouttes de hex-1-ène.
- ◆ Il faut alors ajouter dans chaque tube six gouttes de solution de dibrome dans le cyclohexane pour que la coloration du dibrome soit visible dans le tube témoin, la décoloration est totale dans le tube à essai contenant l'alcène.



Photo 2 : Test des alcènes.

2.1.4. Préparation d'une solution de dibrome pour la réalisation d'un test

Opérations à réaliser sous hotte, manipuler avec des gants de chimie.

- ◆ Dans un tube à essais, placer 0,5 mL de mélange « A », ajouter 5 mL de cyclohexane puis 0,5 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,1 mol/L.
- ◆ Boucher et agiter.
La coloration du dibrome se développe.
- ◆ Attendre dix minutes, la solution de Br_2 dans le cyclohexane est prête.
- ◆ Réaliser le test des alcènes tel qu'il est décrit au § 2.1.3.
- ◆ Utiliser une caméra reliée à un téléviseur ou à un vidéo-projecteur pour permettre à un groupe d'observateurs de suivre les opérations.

2.1.5. Préparation d'une solution d'eau de brome

La préparation est identique :

Opérations à réaliser sous hotte, manipuler avec des gants de chimie.

- ◆ Dans un tube à essais, placer 0,5 mL de mélange « A », ajouter 5 mL de solution de NaBr à 0,1 mol/L puis 0,5 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,1 mol/L.
- ◆ Boucher et agiter.
La coloration du dibrome se développe en dix minutes.

3. DESTRUCTION DES SOLUTIONS DE DIBROME

Après avoir réalisé le test, les solutions de dibrome sont détruites par réaction avec une solution de thiosulfate de sodium à 5 %.

3.1. Procédure

3.1.1. Préparation de la solution de thiosulfate de sodium à 5 %

- ◆ Dissoudre 3,0 g (12 mmol) de thiosulfate de sodium dihydraté dans 50 mL d'eau.

3.1.2. Destruction du dibrome résiduel et nettoyage du matériel

Quantité de dibrome à détruire : 0,39 mmol.

Quantité théorique d'ion thiosulfate nécessaire : 0,78 mmol.

Nous allons utiliser environ 5 à 6 mL de la solution de thiosulfate de sodium à 5 % soit 1,2 à 1,3 mmol d'ion thiosulfate.

- ◆ Rassembler dans la fiole erlenmeyer, où a été préparée la solution de dibrome, le contenu des tubes à essai. Rincer les tubes à essais, ainsi que la pipette utilisée pour prélever la solution de dibrome, avec un peu de solution de thiosulfate de sodium.
- ◆ Sous vive agitation, verser très lentement le reste de la solution de thiosulfate de sodium dans la fiole erlenmeyer jusqu'à décoloration complète de la phase organique. On note la formation de soufre colloïdal dans la phase aqueuse du fait de la dismutation de l'ion thiosulfate en milieu acide.
- ◆ Décanter le mélange obtenu, séparer les deux phases que l'on versera dans les récipients de recyclage approprié.

Le cyclohexane pourra être redistillé pour un usage ultérieur.

4. QUELQUES FAITS CONCERNANT LE DIBROME [8 à 13]

4.1. Fiche d'identité

Nom : Dibrome ; formule brute Br_2 .

État standard : liquide brun rouge d'odeur caractéristique : irritante et désagréable ; duquel se dégagent des vapeurs rouges (qu'il ne faut absolument pas respirer).

Masse molaire moléculaire : $159,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique : $3,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Densité de vapeur : 5,5 (air = 1,0) $\theta_f = -7,25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\theta_{\text{eb}} = 59 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tension superficielle : $41,5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$,

(eau : $73 \times 10^{-3} \text{ N/m}$; mercure : $500 \times 10^{-3} \text{ N/m}$).

Tension de vapeur :

Température en °C	- 8,0	9,0	23	41	59
Pression en hPa	53,3	130	260	533	1013

Rappel : pression atmosphérique = 1013 hPa.

Solubilité dans l'eau :

Température en °C	0	20	50
Solubilité en g/L	42	36	35
Concentration en mol/L	0,26	0,23	0,22

4.2. Le dibrome et sécurité [14-15]

Le dibrome est un oxydant fort, il est extrêmement corrosif.

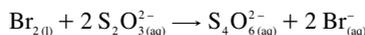
Le dibrome est un liquide volatil dans les conditions normales d'utilisation.

En conséquence :

- ◆ Le dibrome est très toxique par inhalation et son contact avec la peau provoque de très graves brûlures (il entraîne la nécrose des tissus vivants).
- ◆ Le dibrome possède un pouvoir oxydant non négligeable. De nombreux composés et corps purs peuvent réagir de façon explosive avec le dibrome.
- ◆ Le dibrome anhydre attaque quelques métaux, parfois violemment (Al, Fe, etc.). En présence d'humidité, le dibrome oxyde pratiquement tous les métaux à l'exception du platine et du tantale.

4.3. Consignes pour la manipulation du dibrome

- ◆ Toujours manipuler sous hotte (captage des vapeurs en bas de la hotte).
- ◆ Utiliser des gants prévus pour manipuler le dibrome.
- ◆ Toujours avoir à portée de main une solution de thiosulfate de sodium à 5 %.
- ◆ Refroidir le flacon de dibrome dans la glace avant de l'ouvrir.
- ◆ Éviter l'utilisation de pipettes, utiliser de préférence une éprouvette graduée.
- ◆ Lors de la manipulation détruire immédiatement le dibrome renversé avec la solution de thiosulfate de sodium.

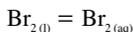


- ◆ Rincer absolument tout le matériel ayant été en contact avec le dibrome avec la solution de thiosulfate de sodium à 5 %.
- ◆ Détruire le plus rapidement possible toutes les solutions de dibrome préparées, ne pas les stocker.

4.4. Réaction du dibrome avec l'eau, solutions aqueuses de dibrom [5-16]

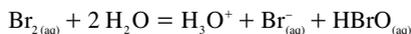
4.4.1. L'équilibre de solubilité

Le premier équilibre à considérer est l'équilibre de solubilité :



4.4.2. Dismutation du dibrome

En solution dans l'eau, le dibrome va se dismuter avec formation d'acide bromhydrique et d'acide hypobromeux.



L'acide hypobromeux ayant un pK_A élevé (8,73) il sera très peu dissocié ; de plus :

- ◆ HBrO est un oxydant instable en présence d'eau, il oxyde l'eau en dioxygène en donnant du dibrome.
- ◆ HBrO va aussi se dismuter en $\text{BrO}^-_{3(aq)}$ (ou $\text{HBrO}_{3(aq)}$) et $\text{Br}_{2(aq)}$ en milieu acide ; en milieu basique l'ion hypobromite se dismute en $\text{BrO}^-_{3(aq)}$ et $\text{Br}^-_{(aq)}$.

Lors de cette réaction, le pH de la solution va jouer un rôle important : en milieu acide, l'avancement d'une telle réaction sera relativement faible.

Cette remarque justifie l'utilisation d'un solvant organique peu polaire (cyclohexane) pour piéger le dibrome formé.

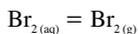
4.4.3. Équilibre de complexation

À cette première réaction va s'ajouter l'équilibre entre le dibrome et les ions bromure en solution :



4.4.4. Autres équilibres

Le cas échéant, il faut aussi prendre en compte les équilibres suivants :



et



Les deux derniers équilibres sont responsables des vapeurs rouges que l'on observe dans la fiole lors de la préparation.

4.5. Occurrence et minerais [17-18]

On trouve l'élément brome sous la forme d'ion bromure : principalement les bromures de sodium et de potassium. L'élément brome représente environ 2 ppm (partie par million) de la masse de la croûte terrestre, il est plus abondant dans les océans et les mers où il est estimé à 67 ppm.

L'évaporation des mers a formé des dépôts de sel dans lesquels on trouve une forte proportion de bromure : Salssfurt en Allemagne, ainsi que les puits de saumure aux États-Unis (Michigan, West Virginia) et en Chine ou encore dans les mers fermées (mer morte).

4.6. Manufacture du dibrome

La méthode utilisée par A.J. BALARD et par C. LOWIG pour préparer le dibrome est encore utilisée de nos jours, elle consiste à oxyder par voie chimique le bromure présent dans une solution saline acidifiée, soit en utilisant un courant de dichlore gazeux soit en utilisant le dioxyde de manganèse (MnO_2). Le dibrome formé est ensuite extrait par entraînement à la vapeur, puis après décantation il est purifié par distillation et séchage [19].

En 1891, H. Dow breveta et exploita un procédé électrolytique de production de dibrome [20]. En 2002, on a produit dans le monde 540 000 tonnes de dibrome [21].

4.7. Utilisation du brome [17-18-22]

Une des principales utilisations du brome reste la préparation des émulsions argentiques destinées à la photographie. Cette activité est aujourd'hui en nette régression.

La préparation du 1,2-dibromoéthane (« dibromoéthylène ») utilisé comme additif des essences contenant du plomb-tétraéthyle a longtemps été le principal débouché industriel du dibrome.

Les bromure de calcium, de zinc et de sodium sont utilisés en grandes quantités comme additif aux boues de forage notamment pour forer les puits de pétrole.

Le brome est utilisé pour préparer des agents ignifugeant qui rendent les matériaux résistants à l'inflammation ; le tris(dibromopropyl)phosphate par exemple. Le brome est un oligoélément très présent en pharmacie, ainsi que dans la chimie fine.

On prépare ainsi des composés à usage thérapeutique, des pesticides, des colorants organiques (pourpre : 6,6'-dibromoindigo), des composés lacrymogènes et des intermédiaires de réaction (N-bromosuccinimide etc.)

Le brome est utilisé depuis 1930 aux États-Unis comme agent de désinfection de l'eau, le composé « bromine-chlorinediméthylhydantoin » – BCDMH est un désinfectant des eaux de piscine et de l'eau des tours de refroidissement.

5. OÙ TROUVER LES RÉACTIFS ET À QUEL PRIX ?

NaBr

Disponible dans les catalogues de tous les fournisseurs habituels.

Prix (juin 2006) : environ 13 € pour 500 g.

NaBrO₃

Dans les catalogues de réactifs de chimie fine (Panréac – VWR – etc)

Prix (juin 2006) : environ 40 € pour 500 g.

Il est aujourd'hui possible de se procurer auprès de la société JEULIN un « Kit de préparation de dibrome » permettant de préparer 0,5 L de solution aqueuse de dibrome à 30 g par litre (Prix (juin 2006) : 26,45 €).

Eau de brome

Disponible dans les catalogues de tous les fournisseurs habituels.

Prix (juin 2006) : 18 à 24 € pour 500 mL selon fournisseur.

Les prix indiqués sont sujets aux fluctuations du marché.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] BOEN. Programmes de première S – Commentaires. Hors série n° 7 du 31 août 2000, p. 203.
- [2] MEN. DESCO – Accompagnement des programmes – Classe de première S – Chimie, p. 59.
- [3] BOEN. Programmes des CPGE Chimie voie PCSI : TP cours « Périodicité des propriétés chimiques ». Hors série n° 5 du 28 août 2003, p. 1329.
- [4] LE MARÉCHAL J.-F. « Bromation des alcènes : entre améliorations chimiques et pédagogiques ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, mars 2006, vol. 100, n° 882 (1), p. 335-341.
- [5] POURBAIX M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. Gauthier-Villars, 1963, p. 604 à 613.
- [6] CHAVANNE M., JULLIEN A., BAUDOIN G.J. et FLAMAND E. *Chimie organique expérimentale*. 2^e édition, Modulo-Bélin, p. 487.
- [7] BAYLE J.-P. *400 manipulations commentées de chimie organique – volume 1*. Ellipses, 2006, p. 101.
- [8] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Cleveland Ohio.
- [9] BERNARD M. et BUSNOT F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Paris : Dunod, 1996.
- [10] LUFT R. *Dictionnaire des corps purs simples de la chimie*. Nantes : Cultures et Techniques, 1996.

- [11] CHATELET M. et GUIHAUME R. *Chimie expérimentale 1 – Chimie minérale*. Paris : Armand Colin, 1972, p. 63-72.
- [12] <http://wikipédia.org/wiki/brome>
- [13] <http://www.ktf-split.hr/periodnid/fr/br.html>
- [14] <http://www.inrs.fr/hm/brome/html>
- [15] <http://www.lenntech.com/fran%E7ais/data-perio/Br.htm>
- [16] PHILLIPS C.S.G. et WILLIAMS R.J.P. *Chimie minérale – Tome 1*. Dunod éditeur, 1971, p. 157.
- [17] <http://www.webelements.com>
- [18] <http://www.chemsoc.org> (Visual Elements).
- [19] <http://www.nrdcindia.com>
- [20] <http://acswebcontent.acs.org>
- [21] <http://minerals.usgs.gov>
- [22] <http://www.bsef.com/bromine>



Michel FICHEUX

*Professeur de physique-chimie
Lycée Galilée
Franqueville-Saint-Pierre (Seine-Maritime)*

Annexe 1

Diagramme d'équilibres « potentiel pH » du système « brome - eau » à 298 K

Les droites sont tracées en utilisant les équations proposées par M. POURBAIX et Coll. [4]. Le diagramme a été réalisé avec *Regressi*[®].

