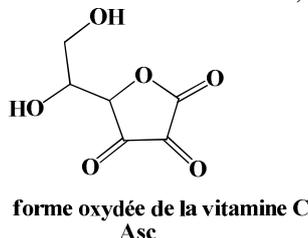
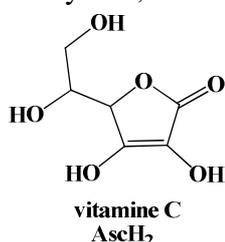


## TP 5 : Cinétique de l'oxydation de la vitamine C

La vitamine C, ou *acide ascorbique* (noté  $\text{AscH}_2$ ), est d'importance pour l'organisme puisqu'elle permet, notamment, *via* son rôle d'antioxydant, de limiter la quantité de radicaux libres, néfastes pour les cellules.



L'objectif de ce TP est d'étudier la cinétique d'une réaction illustrant les propriétés réductrices de la vitamine C, en l'occurrence sa capacité à réduire les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

### ■ Solutions mises à votre disposition

Solution aqueuse d'acide ascorbique  $C_0 = (1,50 \pm 0,01)10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Solution aqueuse d'acide nitrique  $C_a = (2,00 \pm 0,01) 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Solution aqueuse de ferricyanure de potassium ( $3 \text{ K}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ )  $C = (7,50 \pm 0,01) \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

### ■ Données :

\*Les solutions aqueuses d'acide ascorbique et de son oxydant conjugué sont incolores ; il en est de même pour les solutions aqueuses de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et les solutions aqueuses d'acide nitrique.

\*Potentiels standard redox à  $25^\circ\text{C}$

$E^\circ (\text{AscH}/\text{AscH}_2) = 0,13 \text{ V}$       $E^\circ (\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,36 \text{ V}$

### Première partie : Recherche d'un protocole expérimental

**Q1.** Indiquer l'équation bilan de la réaction redox entre l'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  et les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en milieu acide .

Exprimer et calculer sa constante d'équilibre à  $25^\circ\text{C}$  . Conclure

*On suppose que la réaction admet un ordre partiel par rapport à chacun des réactifs et que la loi de vitesse s'exprime selon  $v = k_H [\text{AscH}_2]^p [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^q$  avec  $k_H$  constante de vitesse dépendant du pH du milieu.*

*Dans la suite les réactifs seront introduits en proportions stoechiométriques et la réaction sera réalisée en milieu acide ; les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont introduits en excès de façon à ce que leur concentration puisse être considérée pratiquement constante au cours du temps.*

**Q2.** Quelle est dans ces conditions l'information que l'on pourra déterminer ?

**Q3.** Expliquer pourquoi la spectrophotométrie peut être retenue comme méthode du suivi cinétique de la réaction .

La longueur d'onde de travail peut elle être fixée à  $\lambda = 400 \text{ nm}$  ? Décrire l'expérience qui permettrait de confirmer votre réponse .

Etablir dans les conditions retenues l'expression de l'absorbance en fonction du temps .

**Q4.** Expliquer pourquoi la potentiométrie pourrait aussi être retenue comme méthode de suivi . Préciser le matériel nécessaire à ce suivi et établir l'expression de la grandeur mesurée en fonction du temps .

## Deuxième partie : réalisation pratique

### La spectrophotométrie est la méthode retenue .

1. On désigne par S' la solution diluée au 20<sup>ème</sup> de la solution d'acide ascorbique fournie . En préparer 200 mL .

2. L'échantillon sur lequel le suivi cinétique va être réalisé est préparé à partir d'un volume  $V_0 = 10,0$  mL de la solution S' .

Déterminer le volume V de la solution de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  fournie à prélever pour que les réactifs soient introduits en proportions stoechiométriques.

3. Fixer la longueur d'onde de travail sur le spectrophotomètre SAFAS .

Lancer le logiciel de suivi cinétique associé au spectrophotomètre , effectuer le paramétrage suivant : durée d'acquisition : 15 minutes / Intervalle de temps entre 2 mesures : 30 s/ début des mesures : 1 minute après le démarrage .

Réaliser le zéro avant de lancer l'acquisition.

4. Dans un bécher de 50 mL placé sur agitateur magnétique , introduire le volume  $V_0$  de la solution d'acide ascorbique , 2 mL de la solution d'acide nitrique ( $0,2 \text{ molL}^{-1}$ ) .

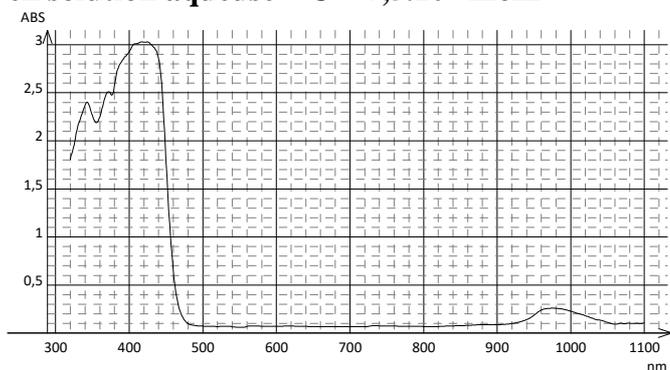
Ajouter rapidement un volume V/2 de la solution d'ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et lancer l'acquisition . Terminer l'ajout de la solution d'ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  . Maintenir l'agitation magnétique quelques secondes avant de remplir la cuve et de la placer dans le compartiment du spectrophotomètre .

☞ Les deux dernières opérations doivent prendre moins de 1 minute ....

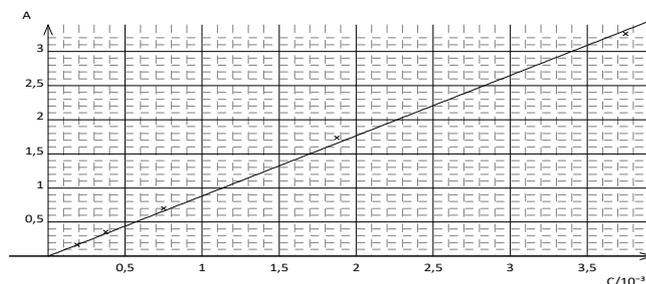
5. Enregistrer le fichier des valeurs expérimentales A (t) au format csv .

Exploiter ces valeurs pour déterminer l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse .

#### Annexe 1 : Spectres d'absorption de l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en solution aqueuse $C = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$



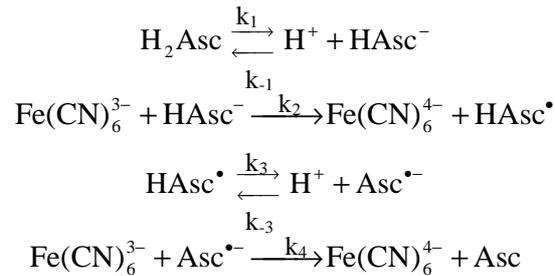
#### Annexe 2 : Variations de A en fonction de la concentration pour $\lambda_{\text{travail}} = 400 \text{ nm}$



Modélisation :  $A = a \cdot C$  ;  $a = (883 \pm 34)$   
 $l = 1 \text{ cm}$

### Troisième partie : Mécanisme de la réaction

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



◇ Déterminer l'expression littérale de la constante de première acidité  $K_a$  de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse du problème moyennant une hypothèse à préciser .

◇ En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à  $\text{HAsc}^\bullet$  et  $\text{Asc}^{\bullet-}$ , exprimer la loi de vitesse  $v$  de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction notamment des espèces  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Asc}$  et  $\text{H}^+$ .

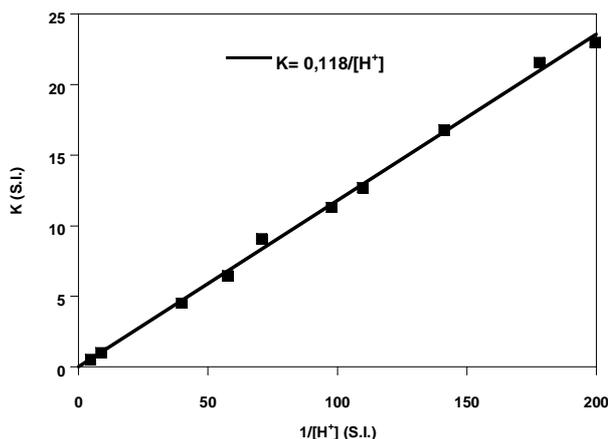
◇ Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type  $v = K[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{H}_2\text{Asc}]$ . Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de  $K$ .

◇ La constante  $k_2$  a été déterminée à diverses températures. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

T(K)	293	298	303
$k_2$ (S.I.)	$8,6 \cdot 10^2$	$10,0 \cdot 10^2$	$11,6 \cdot 10^2$

Quelle est l'unité de  $k_2$  dans le système international SI ? De quelle loi, dont on précisera l'expression générale et les grandeurs caractéristiques, témoignent vraisemblablement les évolutions constatées ?

◇ L'oxydation de l'acide ascorbique a été réalisée à température constante  $T = 298$  K dans divers tampons pH. Les résultats sont représentés dans le graphique ci-dessous.



Déduire de ces expériences la valeur de la constante de première acidité  $K_a$  de l'acide ascorbique.