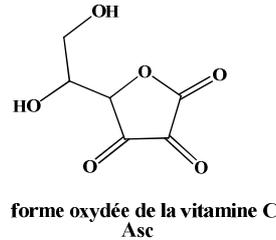
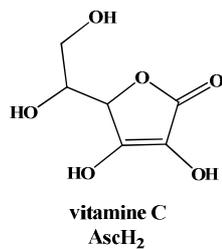


Première partie : Recherche d'un protocole expérimental

Q1. L'équation bilan de la réaction redox s'obtient facilement à partir des 2 demi-réactions électroniques :



Avec :



Sa constante d'équilibre à 25°C vérifie : $0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ_{\text{Fe}} - E^\circ_{\text{vitamine C}})$ soit $\log K^\circ = 3,8$.

La réaction peut être considérée quantitative.

Q2. Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques, on a, à un instant quelconque $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2 [\text{AscH}_2]$.

La loi de vitesse peut alors se réécrire : $v = (0,5^p k_H) [\text{Fe}]^{p+q}$ ou $v = (2^q k_H) [\text{AscH}_2]^{p+q}$

Ainsi on ne peut déterminer que l'ordre global (p+q)

Q3. Compte tenu des indications...et de la solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ **colorée en jaune** (on le voit !), une des espèces impliquée dans la réaction est colorée, ce qui suppose qu'elle absorbe dans le domaine du visible. Si on travaille en solution suffisamment diluée, l'absorbance de la solution est proportionnelle à sa concentration (Loi de Beer Lambert)

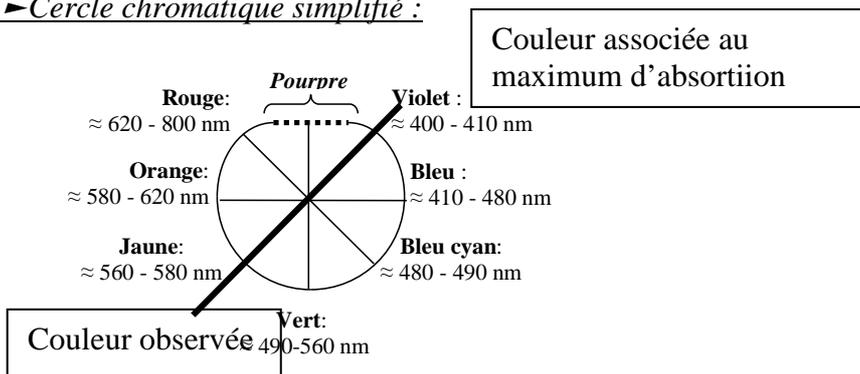
En d'autres termes la mesure de l'absorbance au cours du temps permet de suivre l'évolution de $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ au cours de la réaction

Pour que les valeurs de l'absorbance soient significatives et exploitables, elles ne doivent pas être faibles \Rightarrow La longueur d'onde de travail doit être voisine de la valeur d'absorption maximale.

Or le maximum d'absorption se produit pour la couleur complémentaire de la couleur observée, d'où 2 possibilités pour déterminer la longueur d'onde de travail :

1) Utiliser la couleur *observée*

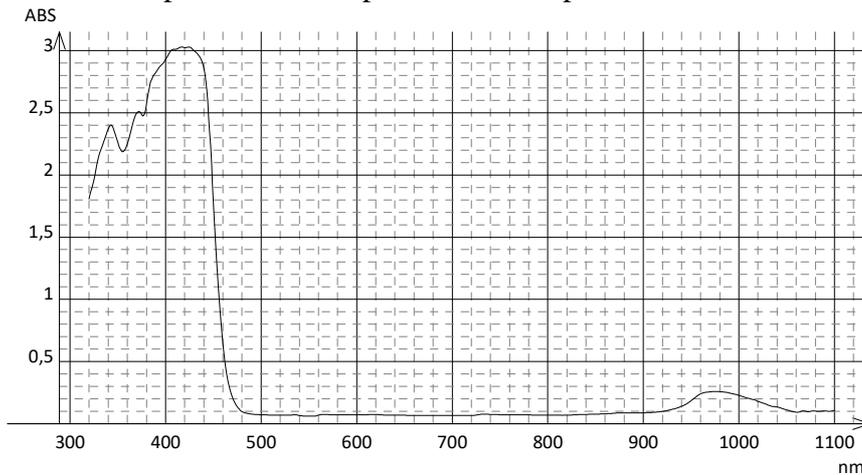
\blacktriangleright Cercle chromatique simplifié :



2) λ_{\max} peut être déterminée expérimentalement **en traçant le spectre d'absorption** .(variation de A en fonction de λ)

Ce spectre était fourni .

Résultats expérimentaux : spectre réalisé à partir de la solution fournie $C = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$



Conclusion : le choix de $\lambda_{\text{travail}} = 400 \text{ nm}$ est bien pertinent $A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$

Expression de A en fonction de t :

D'après la loi de Beer -Lambert , on a **$A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$**

Déterminer l'expression de A en fonction du temps revient à déterminer l'expression de $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ en fonction du tempsquestion classique de cinétique : évolution temporelle d'un système chimique .

► La démarche à suivre est

① Etablir l' équation différentielle vérifiée par $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ en identifiant l'expression de la vitesse découlant de la définition à celle découlant de la loi de vitesse .

Par définition , en se reportant à l'équation bilan de la réaction $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt}$

Par hypothèse et dans les conditions retenues , la loi de vitesse s'écrit : $v = (0,5^{p+q} k_{\text{H}}) [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^{p+q}$

On pose **$k_{\text{app}} = 0,5^{p+q} k_{\text{H}}$**

L'équation vérifiée par $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ s'écrit : $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^{p+q}$

Si on introduit x , avancement volumique de la réaction et $C_0 = [\text{AsCH}_2]_0$ cette équation différentielle

s'écrit : $\frac{dx}{dt} = k'_{\text{app}} (C_0 - x)^{p+q}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2C_0 - 2x$ **$k'_{\text{app}} = 2^{p+q} k_{\text{app}}$**

② Résoudre l' équation différentielle : **pour cela il est nécessaire de faire des hypothèses sur la valeur de p+q**

► Hypothèse : $p+q = 2$: $\frac{dx}{dt} = k'_{\text{app}} (C_0 - x)^2$, soit encore : $\frac{dx}{(C_0 - x)^2} = k'_{\text{app}} dt$

La résolution conduit alors sans difficulté à $\boxed{\frac{1}{(C_0 - x)} - \frac{1}{C_0} = k'_{app} t}$ ou $\boxed{\frac{x}{(C_0 - x)} = k'_{app} t}$

③ On introduit l'absorbance $A = \epsilon l [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2 \epsilon l (C_0 - x)$

Soit $\frac{\epsilon l}{A} - \frac{\epsilon l}{C_0} = k'_{app} t$ $\boxed{\frac{1}{A} \text{ est une fonction affine de } t}$

Q4. Le potentiel de la solution s'identifie – à l'équilibre- au potentiel d'un couple redox présent dans la solution .

$$\text{Ainsi : } E_{\text{solution}} = E_{\text{Fe}} \quad \text{et} \quad E_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{2C_0 - 2x}{2x}\right) = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_0 - x}{x}\right) = E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{k'_{app} t}\right)$$

Au niveau des mesures , on ne peut que mesurer une ddp entre une électrode indicatrice et une électrode de référence .

L'unique électrode de référence présente au labo est l'électrode au calomel saturé pour laquelle $E = 0,25\text{V}$

On pose $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$

$$U = E^\circ_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{2C_0 - 2x}{2x}\right) = E^\circ_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{C_0 - x}{x}\right) = E^\circ_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{1}{k'_{app} t}\right)$$

$$U = E^\circ_{\text{Fe}} - E_{\text{ECS}} - \frac{RT}{F} \ln(k'_{app}) - \frac{RT}{F} \ln(t)$$

U est une fonction affine de Ln(t)

Première partie : réalisation pratique

Rappel : compétence « réaliser » en TP

Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - mettre en oeuvre un protocole - utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée, en autonomie pour celui de la liste « matériel », avec aide pour tout autre matériel - mettre en oeuvre des règles de sécurité adéquates - effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales
-----------------	---

Pour cette partie , toutes les observations ainsi que les précisions essentielles à la mise en oeuvre pratique , doivent être notées sur le compte -rendu

► **Par exemple , ne pas oublier de noter la température qui est un facteur cinétique t = 24°C !**

► **Indiquer la nécessité d'utiliser de la verrerie jaugée pour réaliser une dilution ...**

► **Indiquer si les quantités de matière prélevée doivent être connues précisément ou pas et préciser la verrerie utilisée en conséquence , ne pas oublier de noter les incertitudes des pipettes , fiole ,etc ...**

1. La dilution ne peut se faire que dans une fiole jaugée

Pour la solution S' , on a $[\text{AsCH}_2] = [\text{AsCH}_2]_{\text{ini}}/20 = 1,5 \cdot 10^{-2} / 20 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

La solution S' a été réalisée en prélevant , à l'aide d'une pipette jaugée , 10 mL de la solution fournie .

Afficher la valeur de la concentration de S' ...avec l'incertitude élargie .

2. La condition cherchée s'écrit $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 2 [\text{AscH}_2]$ soit $C_{\text{fer}}V = 2 C' \cdot V_0$

$C_{\text{Fer}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, $C' = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ $V_0 = 10,0 \text{ mL}$

V = 2,0 mL

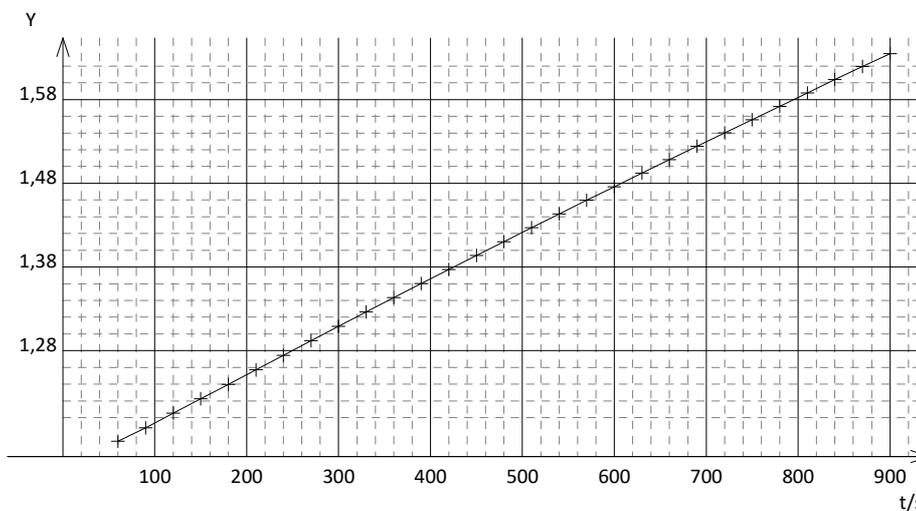
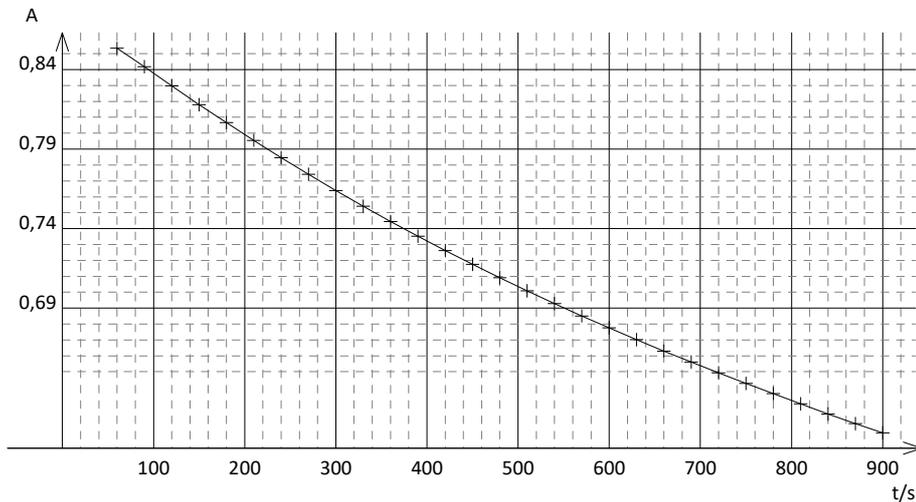
Cette quantité doit être prélevée avec précision, d'où l'utilisation de la micropipette.

3. Le jour du concours, vous serez évalué à ce niveau sur votre aptitude à suivre un protocole

Par exemple, ici, on attend une interrogation au sujet du « zéro » : avec quelle solution ? à quel moment est-il pertinent de déclencher le chronomètre ?

Résultats expérimentaux

1^{ère} expérience :



t s	A	Y=1/A
60,0	0,8533	1,172
90,0	0,8418	1,188
120,0	0,8297	1,205
150,0	0,8179	1,223
180,0	0,8067	1,240
210,0	0,7955	1,257
240,0	0,7846	1,274
270,0	0,7741	1,292
300,0	0,7639	1,309
330,0	0,7540	1,326
360,0	0,7444	1,343
390,0	0,7352	1,360
420,0	0,7262	1,377
450,0	0,7175	1,394
480,0	0,7091	1,410
510,0	0,7009	1,427
540,0	0,6929	1,443
570,0	0,6851	1,460
600,0	0,6776	1,476
630,0	0,6702	1,492
660,0	0,6631	1,508
690,0	0,6561	1,524
720,0	0,6493	1,540
750,0	0,6427	1,556
780,0	0,6362	1,572
810,0	0,6298	1,588
840,0	0,6235	1,604
870,0	0,6174	1,620
900,0	0,6116	1,635

Modélisation

Ecart-type sur $Y = 2,460 \cdot 10^{-3}$

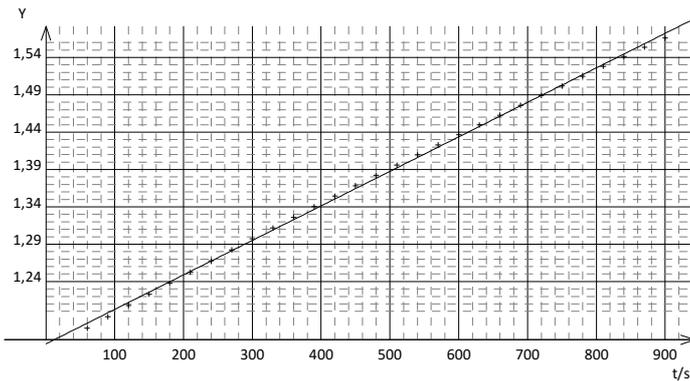
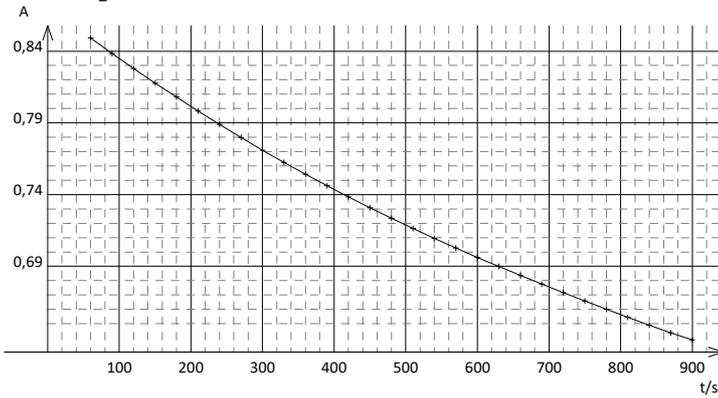
$$Y = at + b$$

Intervalle de confiance à 95%

$$a = (553 \pm 4) \cdot 10^{-6} / \text{s}$$

$$b = (1,1420 \pm 0,0020)$$

2^{ème} expérience :



t	A	Y
s		
60,00	0,8492	1,178
90,00	0,8384	1,193
120,0	0,8278	1,208
150,0	0,8177	1,223
180,0	0,8079	1,238
210,0	0,7983	1,253
240,0	0,7889	1,268
270,0	0,7798	1,282
300,0	0,7709	1,297
330,0	0,7624	1,312
360,0	0,7541	1,326
390,0	0,7461	1,340
420,0	0,7384	1,354
450,0	0,7308	1,368
480,0	0,7235	1,382
510,0	0,7164	1,396
540,0	0,7095	1,410
570,0	0,7027	1,423
600,0	0,6962	1,436
630,0	0,6899	1,450
660,0	0,6837	1,463
690,0	0,6776	1,476
720,0	0,6716	1,489
750,0	0,6658	1,502
780,0	0,6601	1,515
810,0	0,6544	1,528
840,0	0,6489	1,541
870,0	0,6436	1,554

Modélisation :

cart-type sur $Y=3,439 \cdot 10^{-3}$

$$Y = at + b$$

Intervalle de confiance à 95%

$$a=(462 \pm 5)10^{-6} /s$$

$$b=(1,1565 \pm 0,0028)$$

Exploitation des résultats :

Le premier objectif est de déterminer un ordre :

1/A est bien une fonction affine du temps :

$$p+q = 2$$

Valeur de k : elle se déduit du coefficient directeur coefficient = $k'_{app} / \epsilon l$

Il faut déterminer expérimentalement ϵl :

► **Méthode usuelle** , : tracé des variations de A en fonction de la concentration initiale en $Fe(CN)_6^{3-}$.

■ **Coefficient d'extinction molaire de $Fe(CN)_6^{3-}$ à $\lambda = 400 \text{ nm}$**

<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>C</th> <th>A</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0,0001875</td><td>0,1700</td></tr> <tr><td>0,000375</td><td>0,350</td></tr> <tr><td>0,0075</td><td>0,7020</td></tr> <tr><td>0,001875</td><td>1,734</td></tr> <tr><td>0,00375</td><td>3,260</td></tr> </tbody> </table>	C	A	0,0001875	0,1700	0,000375	0,350	0,0075	0,7020	0,001875	1,734	0,00375	3,260		<p>Modélisation :</p> <p>$A = a \cdot C$; $a=(883 \pm 34)$</p> <p>$l = 1 \text{ cm}$</p> <hr/> <p>$\epsilon_{Fe} = 883 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$</p>
C	A													
0,0001875	0,1700													
0,000375	0,350													
0,0075	0,7020													
0,001875	1,734													
0,00375	3,260													

On peut calculer $k'_{app} = 553 \cdot 10^{-6} * 883 = 0,49 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ ou $462 \cdot 10^{-6} * 883 = 0,41 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$

► **Autre méthode possible dans le cadre du TP**

On a établi $\frac{\mathcal{E}l}{A} - \frac{\mathcal{E}l}{A_0} = k'_{app} t$ soit encore $\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + \frac{k'_{app}}{\mathcal{E}l} t$

Coefficient directeur = $k'_{app} / \mathcal{E}l$ et ordonnée à l'origine = $1 / A_0 = 1 / (2\mathcal{E}l C_0)$

D'où **Coefficient directeur / ordonnée à l'origine = $2 k'_{app} C_0$**

Expérimentalement : coefficient directeur = $553 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et ordonnée à l'origine = 1,142

$$C_0 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Coefficient directeur / ordonnée à l'origine = $484,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et

$$k'_{app} = 0,32 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$$

coefficient directeur = $462 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et ordonnée à l'origine = 1,1565

$$C_0 = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

Coefficient directeur / ordonnée à l'origine = $484,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et

$$k'_{app} = 0,27 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$$

► Cette dernière méthode est préférable : le spectre d'absorption n'ayant pas été réalisé dans exactement les mêmes conditions que le suivi cinétique (par exemple pas la même cuve)

Valeurs de k relevées dans les compte rendus :

$$k_{app} = 0,42 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad / \quad \text{coeff directeur} = 697 \cdot 10^{-3} \quad / \quad \text{coeff directeur} = 403 \cdot 10^{-6} \quad / \quad k_{app} = 0,224 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1} \dots$$

Pour répondre précisément à la question posée , il fallait déterminer les deux ordres partiels et la valeur de la constante k , ce qui supposait de reprendre les mesures avec une concentration différente en vitamine C .

Certain (e) s d'entre vous l'ont bien envisagé mais les compte-rendu ne mentionnent pas les résultats.....

Troisième partie : Mécanisme de la réaction

Extrait CCP, PC, Chimie 2, 2012

I1- A partir de l'équation-bilan, on observe une molécularité égale à 3, ce qui plutôt une valeur élevée des modifications structurales conséquentes. Ces arguments permettent de conclure que la réaction n'est pas élémentaire.

I2 - Par définition, la constante d'acidité est la constante d'équilibre de la réaction



$$\text{Soit } Ka = \frac{[HAsc^-][H^+]}{[H_2Asc]}$$

Pour pouvoir l'exprimer en fonction des constantes cinétiques, il faut faire **l'approximation de l'équilibre**

rapidement atteint et alors
$$Ka = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

I3. A partir de l'équation bilan (bilan macroscopique), on définit la vitesse de réaction. On peut utiliser une quelconque des espèces pour exprimer cette vitesse; On privilégie celle qui devrait conduire à des « calculs » simples. Pour cela il est préférable que l'espèce ne participe pas à de trop nombreuses étapes du mécanisme.

Ainsi on choisit Asc qui n'apparaît que dans la dernière étape, qui de plus n'est pas inversable :

$$v = \frac{d[Asc]}{dt} = v_4 = k_4 [Fe(CN)_6^{3-}] [Asc^{-o}]$$

On applique l'AEQS aux deux intermédiaires $HAsc^o$ et Asc^{-o} :

$$\frac{d[Asc^{-o}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0 \qquad \frac{d[HAsc^o]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 \approx 0$$

On en déduit $v_4 \approx v_2 = k_2 [Fe(CN)_6^{3-}] [HAsc^-]$

En utilisant l'équilibre (1), on obtient $[HAsc^-] = Ka [H_2Asc] / [H^+]$

Finalement on obtient :

$$v = v_4 = v_2 = k_2 \frac{Ka}{[H^+]} [Fe(CN)_6^{3-}] [H_2Asc]$$

I4- L'expression précédente peut se re-écrire $v = K [Fe(CN)_6^{3-}] [H_2Asc]$ à condition de poser $K = k_2 \frac{Ka}{[H^+]}$

Pour que ce soit une constante, il faut donc que $[H^+]$ soit une constante (ne varie pas au cours de l'expérience). Expérimentalement il suffit d'utiliser une solution tampon.

I5- L'étape (2) est bimoléculaire, la constante de vitesse s'exprime alors usuellement en $\text{mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$.

Cependant, si on veut l'exprimer dans le SI, il faut revenir aux unités de base : le volume n'est pas exprimé en litres mais en m^3 .

Conclusion : **dans le SI, k_2 en $\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}$**

La dépendance en température est donnée par la loi d'Arrhénius :
$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$

I6 , D'après les résultats précédents : $K = k_2 K_a \left(\frac{1}{[H^+]} \right)$; autrement dit K est une fonction linéaire de (1 /

[H⁺]) : si on représente les variations de K en fonction de (1 / [H⁺]) on doit observer une droite passant par l'origine et de coefficient directeur $k_2 K_a$.

Sur le graphe fourni , on lit coefficient directeur (à 298 K) = 0,118 .

Or $k_2 (298K) = 10,0 \cdot 10^2$, d'où **Ka= 1,18 . 10⁻⁴ ou pKa = 3,9**