PC\* 2021/2022

Bellevue

**TP5 bis : Cinétique chimique**

La vitamine C, ou ***acide ascorbique*** (noté H2Asc) , 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.



**On se propose dans ce TP de réaliser une étude cinétique de la réaction d’oxydation de l’acide ascorbique par les ions cuivriques . Cette réaction libère la forme oxydée de la vitamine C et un produit cuivré qui n’est pas clairement identifié . Cette réaction est sensible au pH : dans les expériences il sera fixé à l’aide d’une solution d’acide chlorhydrique .**

**La méthode de suivi retenue est la spectrophotométrie et la méthode des vitesses initiales est exploitée pour déterminer les ordres partiels par rapport à la vitamine C ( H2Asc) et par rapport aux ions cuivriques.**

***I-Questions préliminaires***

**I1**-Rappeler la définition de l’absorbance , la loi de Beer Lambert et son domaine d’application , le matériel nécessaire à la mesure de l’absorbance pour des longueurs d’onde situées dans le proche UV .

Que signifie l’expression « faire le zéro » avant une mesure d’absorbance ?

**I2.**Rappeler le principe de la méthode des vitesses initiales permettant de déterminer un ordre partiel . On indiquera en particulier comment dans le cadre du TP on accède aux grandeurs nécessaires à l’utilisation de cette méthode .

***II- Approche expérimentale***

▪Solution mise à disposition : solution d’acide chlorhydrique de concentration C = (1,00±0,01) molL-1

▪***Préparation des solutions*** : à partir des produits commerciaux fournis , préparer

200 mL d’ une solution SCu d’ions cuivriques de concentration C0 = 0,01 molL-1 et

100 mL d’une solution SC de vitamine C à 15 mg pour 100 mL .

Toutes les dilutions sont réalisées à l’aide de la solution d’acide chlorhydrique fournie.

▪***Tracer le spectre d’absorption des deux solutions SCu et SC***

Pour toutes les mesures qui suivent ,

►la longueur d’onde de travail sera fixée à l= 243 nm

►la durée des mesures d’absorbances sera de 2 minutes

►tous les mélanges seront réalisés directement dans la cuve ( à l’aide de micropipettes) , ►l’homogénisation se fait dans la cuve avec une petite tige .

►Les mesures sont démarrées après avoir introduit le deuxième réactif

▪ ***1ère série*** de mesures

Réaliser les mélanges suivants et mesurer leur absorbance en fonction du temps sur une durée de 2 minutes . Sauvegarder les fichiers de mesures .

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **Volume de solution SCu ( mL)** | **Volume de solution SC ( mL)** | **Volume de solution d’acide chlorhydrique** **( mL)** |
| **1a** | **100** | **200** | **2700** |
| **1b** | **100** | **250** | **2650** |
| **1c** | **100** | **400** | **2500** |
| **1d** | **100** | **600** | **2300** |
| **1e** | **100** | **800** | **2100** |

▪ ***2ème série*** de mesures

Réaliser les mélanges suivants et mesurer leur absorbance en fonction du temps sur une durée de 2 minutes . Sauvegarder les fichiers de mesures .

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **Volume de solution SCu ( mL)** | **Volume de solution SC ( mL)** | **Volume de solution d’acide chlorhydrique** **( mL)** |
| **2a** | **100** | **250** | **2650** |
| **2b** | **200** | **250** | **2550** |
| **2c** | **300** | **250** | **2450** |
| **2d** | **400** | **250** | **2350** |

▪ ***3ème série*** de mesures

Pour cette série de mesures , préparer des solutions de vitamine C et d’ions cuivriques dans de **l’eau distillée** avec les mêmes concentrations que les solutions SCu e SC .

Réaliser les mélanges suivants et mesurer leur absorbance en fonction du temps sur une durée de 2 minutes . Sauvegarder les fichiers de mesures .

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Volume de solution de Cu2+ ( mL)** | **Volume de solution de vitamine C ( mL)** | **Volume de solution d’acide chlorhydrique 1 molL-1** **( mL)** | **Volume d’eau distillée****(mL)** |
| **3a** | **150** | **150** | **2700** | **0** |
| **2b** | **150** | **150** | **1500** | **1200** |
| **2c** | **150** | **150** | **300** | **2400** |
| **2d** | **150** | **150** | **150** | **2550** |
| **2e** | **150** | **150** | **300\*** | **2400** |

**\* pour cette dernière expérience , utiliser une solution d’acide chlorhydrique 0,1 molL-1**

***III-Exploitation des mesures expérimentales***

**III1.** Pour un quelconque des mélanges réalisés , donner l’expression rigoureuse de l’absorbance à l = 234 nm puis l’expression dans les conditions du TP .On introduira l’avancement volumique de la réaction : x .

***Les graphes donnant les variations de A en fonction du temps pour chaque expérience devront être joints au compte rendu .***

**III2.** Exploiter certaines des mesures afin de déterminer l’ordre partiel par rapport à la vitamine C et par rapport aux ions cuivriques .

La démarche sera clairement (mais concisément) présentée .

**III3.** A partir des résultats de la 3ème série de mesures , déterminer les valeurs de log (Y) en fonction du pH où $Y=\left(\frac{dA}{dt}\right)\_{0}$ puis tracer les variations de log(k) en fonction du pH , k étant la constate de vitesse.

Ce graphe est-il compatible avec l’expression de k trouvée dans la littérature :

$$k=k\_{1}+\frac{k\_{2}}{\left[H\_{3}O^{+}\right]}+k\_{3}\left[H\_{3}O^{+}\right]$$

**k1 , k2 , k3 sont des constantes .**

Indiquer l’équation bilan de la réaction redox entre l’acide ascorbique H2Asc et les ions Fe(CN)63- en milieu acide .

Exprimer et calculer sa constante d’équilibre à 25°C . Conclure

***Données*** : Potentiels standard redox à 25°C

E° ( Asc/ H2Asc) = 0,13 V E° (Fe(CN)63- / Fe(CN)64-) = 0,36 V

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

k1



k2

k-1



k3



k4

k-3



◈Déterminer l’expression littérale de la constante de première acidité Ka 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 HAsc• et Asc•-, exprimer la loi de vitesse v de la réaction d’oxydation de l’acide ascorbique en fonction notamment des espèces Fe(CN)63-, H2Asc et H+.

◈Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type v = K[Fe(CN)63-][H2Asc]. 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 k2 a été déterminée à diverses températures. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| T(K) | 293 | 298 | 303 |
| k2 (S.I.) | 8,6.102 | 10,0.102 | 11,6.102 |

Quelle est l’unité de k2 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 Ka de l’acide ascorbique.