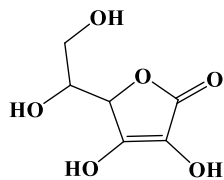
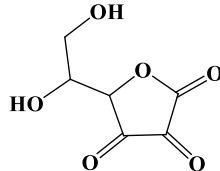


TP6 : Cinétique de l'oxydation de la vitamine C

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



vitamine C
 AscH_2



forme oxydée de la vitamine C
Asc

L'objectif de ce TP est d'étudier la cinétique d'une réaction de dégradation de la vitamine C illustrant les propriétés réductrices, 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 $C_0 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Solution aqueuse d'acide nitrique $C_a = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$

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

▪ **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°C

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

Première partie : Recherche d'un protocole expérimental

Q1. Indiquer l'équation bilan de la réaction redox entre l'acide ascorbique AscH_2 et les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en milieu acide .

Exprimer et calculer sa constante d'équilibre à 25°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 H_3O^+ 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 $\lambda = 400 \text{ nm}$? Confirmer votre réponse par une expérience .

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

Q4. Expliquer pourquoi la potentiométrie pourrait aussi être aussi 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

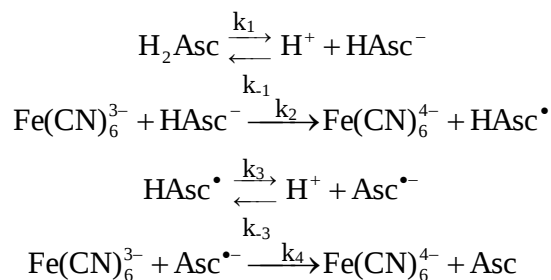
La spectrophotométrie est la méthode retenue .

1. On désigne par S' la solution diluée au 20^{ème} 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 .

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 concentrations des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, H_2Asc et H^+ .

♦ Diverses expériences menées à un pH imposé ont conduit à une loi expérimentale du type

$$v = K[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{H}_2\text{Asc}].$$

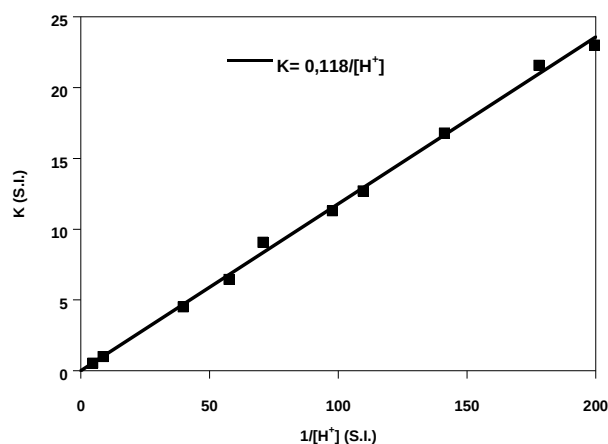
Indiquer les conditions opératoires qui permettent d'obtenir une loi expérimentale de cette forme. Dans ces conditions, donner l'expression littérale de K .

♦ 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.