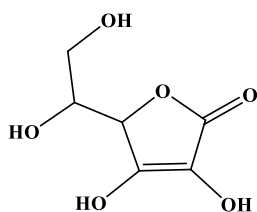


Première partie : Recherche d'un protocole expérimental

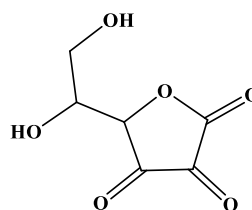
Q1. L'équation bilan de la réaction redox s'obtient facilement à partir des 2 demi-réactions électroniques :



Avec :



vitamine C
AscH₂



forme oxydée de la vitamine C
Asc

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

Pour que les valeurs de l'absorbance soient significatives et exploitables , elles ne doivent pas être faibles .

La longueur d'onde de travail doit être voisine de la valeur d'absorption maximale .

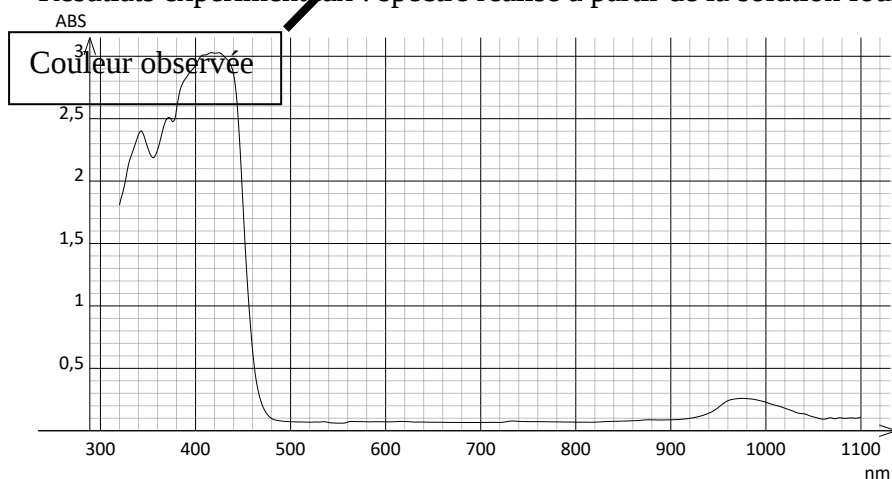
Or le maximum d'absorption se produit pour la couleur complémentaire de la couleur observée :

► Cercle chromatique simplifié :

Couleur associée au maximum d'absorption

► $\lambda_{\max}$ peut être déterminée expérimentalement en traçant le spectre d'absorption. (variation de A en fonction de λ)

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



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

Déterminer cette expression revient à déterminer l'expression de $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ en fonction du tempsquestion classique de cinétique .

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 : $v = (0,5^p k_H) [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]^{p+q}$

On pose $k_{\text{app}} = 0,5^p k_H$

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

② Résoudre l'équation différentielle : pour cela on peut faire des hypothèses sur la valeur de p+q

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

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

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

Soit $\frac{\epsilon l}{A} - \frac{\epsilon l}{C_0} = k'_{app} t$ $\frac{1}{A}$ 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 .

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

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 : Recherche d'un protocole expérimental

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

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

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

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

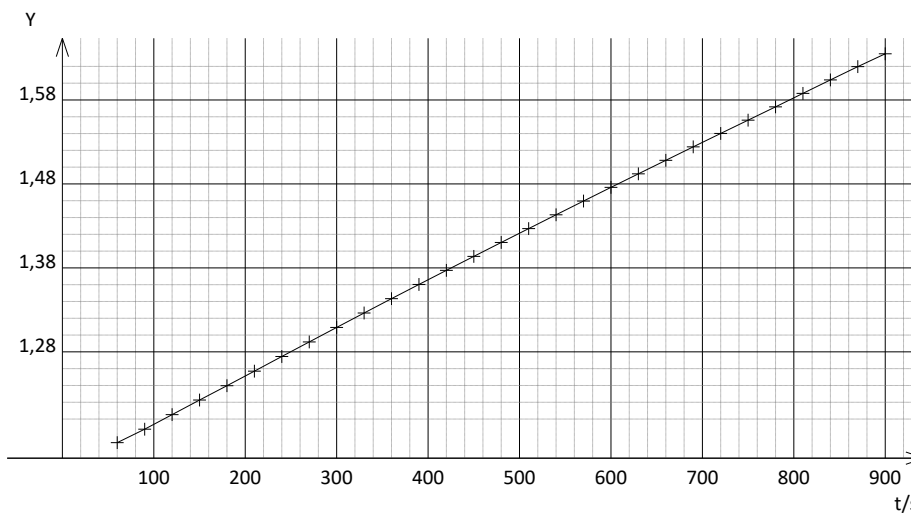
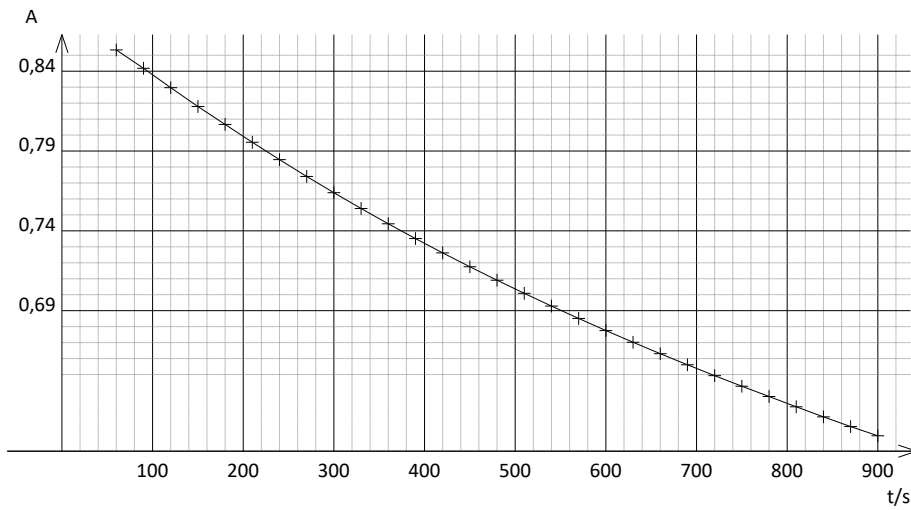
V = 2,0 mL

3. résultats expérimentaux

Ne pas oublier de noter la température qui est un facteur cinétique $t = 24^\circ\text{C}$

1^{ère} expérience :

t	A	Y=1/A
s		
60,00	0,8533	1,172
90,00	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



Modélisation

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

Intervalle de confiance à 95%

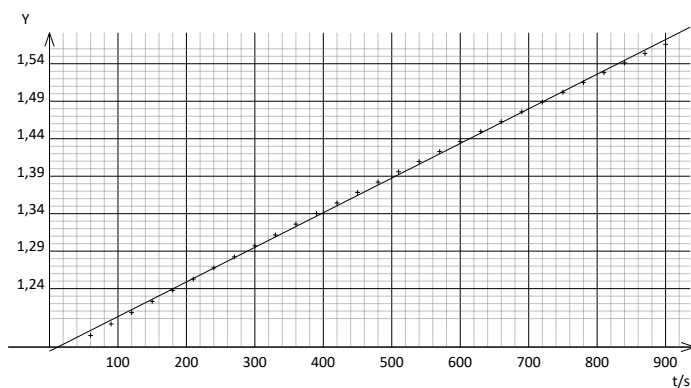
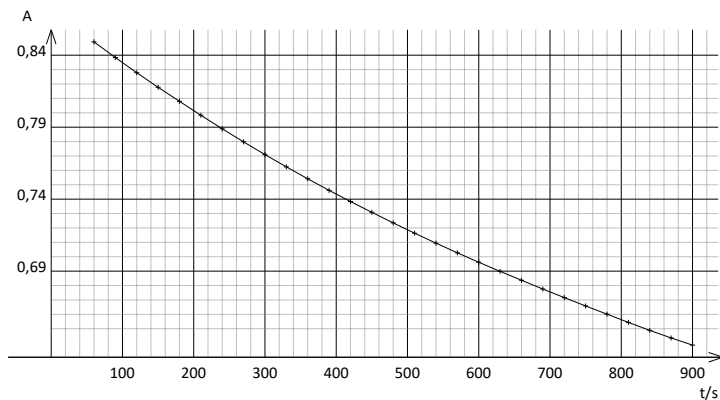
$a = (553 \pm 4) \cdot 10^{-6} / s$

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

$$Y = at + b$$

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



Modélisation :

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

$$Y = at + b$$

Intervalle de confiance à 95%

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

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

4. exploitation des résultats : $1/A$ est bien une fonction affine du temps :

$$p+q = 2$$

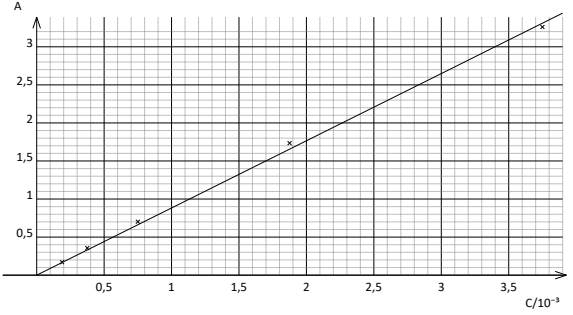
Valeur de k : elle se déduit du coefficient directeur coefficient = $k'_{app} / \varepsilon l$

Il faut déterminer expérimentalement εl :

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

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

		Modélisation :

C	A	
0,0001875	0,1700	
0,000375	0,350	
0,0075	0,7020	
0,001875	1,734	
0,00375	3,260	
		$A = a \cdot C$; $a = (883 \pm 34)$ $l = 1 \text{ cm}$
		$\epsilon_{\text{Fe}} = 883 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

► 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 :

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

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 .

....aucun des binômes ne l'a fait .

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



Soit
$$K_a = \frac{[\text{HAsc}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Asc}]}$$

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

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

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 :

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

On applique l'AEQS aux deux intermédiaires HAsc° et $\text{Asc}^{-\circ}$:

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

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

En utilisant l'équilibre (1), on obtient $[\text{HAsc}^-] = K_a [\text{H}_2\text{Asc}] / [\text{H}^+]$

Finalement on obtient :

$$v = v_4 = v_2 = k_2 \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}_2\text{Asc}]$$

I4- L'expression précédente peut se re-écrire $v = K [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}_2\text{Asc}]$ à condition de poser

$$K = k_2 \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

Pour que ce soit une constante, il faut donc que $[\text{H}^+]$ 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 :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

I6, D'après les résultats précédents : $K = k_2 K_a \left(\frac{1}{[\text{H}^+]}\right)$; autrement dit K est une fonction linéaire de $(1 / [\text{H}^+])$: si on représente les variations de K en fonction de $(1 / [\text{H}^+])$ 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 $k_2 (298\text{K}) = 10,0 \cdot 10^2$, d'où **$K_a = 1,18 \cdot 10^{-4}$ ou $\text{p}K_a = 3,9$**

