

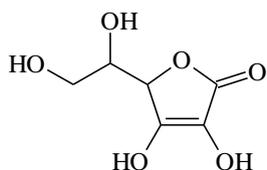
Etude cinétique de l'oxydation de l'acide ascorbique par les ions $Fe(CN)_6^{3-}$

I. Principe de la manipulation

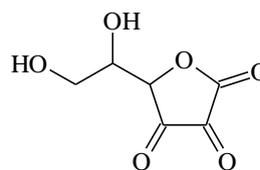
La réaction étudiée est :



Où AH_2 est l'acide ascorbique ou vitamine C et A, sa forme oxydée.



Acide ascorbique AH_2



Forme oxydée de l'acide ascorbique A

On veut déterminer les ordres partiels α par rapport à l'acide ascorbique et β par rapport à l'ion hexacyanoferrate(III) (ou "ferricyanure") $Fe(CN)_6^{3-}$.

On peut montrer par ailleurs que la réaction est d'ordre -1 par rapport à H^+

La loi de vitesse est donc de la forme : $v = \frac{k}{[H^+]} [H_2A]^\alpha [Fe(CN)_6^{3-}]^\beta$

On se placera toujours dans des conditions de *dégénérescence de l'ordre par rapport à H^+* au moyen d'un excès d'acide nitrique.

Le spectre d'absorption de $Fe(CN)_6^{3-}$ présente un maximum à 418 nm. $Fe(CN)_6^{3-}$ est la seule espèce qui absorbe à cette longueur d'onde. Le suivi de la réaction s'effectuera donc par mesure de l'absorbance de la solution à 418 nm au moyen d'un spectrophotomètre interfacé à un ordinateur.

Le logiciel **Graphe_2D** permettra l'acquisition et l'exploitation des mesures.

II. Détermination de l'ordre global $\alpha+\beta$

A. Manipulation

Préparer 100 mL de solution $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ d'acide ascorbique. A partir de cette solution et par dilution convenable, préparer 100 mL de solution $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ d'acide ascorbique. Soit S_3 cette dernière solution.

On dispose par ailleurs des solutions suivantes :

S_1 : $K_3Fe(CN)_6$ à $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹

S_2 : HNO_3 à 0,02 mol.L⁻¹

Régler le bain thermostatique à environ 27°C.

Préparer les mélanges suivants dans les petits bechers :

Becher 1 : 10 mL de S_1

Becher 2 : 10 mL de S_2 + 20 mL de S_3

Placer ces bechers dans le bain thermostatique de façon à porter les solutions à une température proche de celle régnant dans la cuve du spectrophotomètre.

Pendant ce temps lancer Graphe_2D et établir la liaison avec le spectrophotomètre.

Choisir un intervalle de 20 s entre 2 mesures d'absorbance.

Mélanger rapidement les contenus des deux bechers, verser un peu de ce mélange dans une cuve pour spectrophotomètre, la placer dans l'appareil et lancer l'enregistrement. Prendre une soixantaine de points. Pendant l'acquisition, réfléchir à la suite !

MESURER LA TEMPERATURE PRECISEMENT A L'AIDE D'UN THERMOMETRE

B. Exploitation des résultats

1. Questions :

A quelle température avez-vous effectué les mesures ?

Quelles sont, dans le mélange initial, les concentrations a_0 , b_0 , c_0 d'acide ascorbique, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et HNO_3 (respectivement) ?

Ces concentrations permettent-elles de déterminer l'ordre global ou l'ordre partiel de la réaction ?

2. Utilisation de la méthode différentielle

Tracer la courbe $A=f(t)$ et sa dérivée.

Montrer la relation suivante : $-\frac{dA}{dt} = (2 \varepsilon \ell)^{1-\alpha-\beta} k_{app} A^{\alpha+\beta}$. On exprimera k_{app} en fonction de k , $[H^+]_0$ et β .

Quelle courbe supplémentaire faut-il alors tracer pour déterminer l'ordre global ?

Déterminer cet ordre.

3. Utilisation de la méthode intégrale

On veut confirmer la valeur de l'ordre obtenue ci-dessus par la méthode intégrale, quelle courbe doit-on tracer pour obtenir une droite ?

Tracer cette courbe, la valeur de l'ordre global est-elle confirmée ?

Peut-on déterminer la constante de vitesse k ? On montrera en particulier qu'il ne manque que la valeur de α ou de β pour avoir accès à k , la vraie constante de vitesse, pas une constante apparente.

On détaillera les différentes étapes du raisonnement.

III. Détermination des ordres partiels

A. Manipulation

Ne surtout pas toucher le réglage de la température du bain thermostaté.

Recommencer la manipulation précédente mais en utilisant, cette fois, les solutions suivantes :

S_1 : $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (inchangée)

S'_2 : HNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

S'_3 : acide ascorbique à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Préparer les mélanges suivants dans les petits bechers :

Becher 1 : 10 mL de S_1

Becher 2 : 10 mL de S'_2 + 20 mL de S'_3

Choisir un intervalle de 5 s entre 2 mesures d'absorbance.

Attention : la réaction va être plus rapide !

Effectuer le mélange des solutions et placer la cuve dans le spectrophotomètre plus rapidement.

B. Exploitation des résultats

1. Questions :

Quelles sont les concentrations initiales a_0 , b_0 , c_0 d'acide ascorbique, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et HNO_3 (respectivement) ? Pourquoi ces concentrations permettent-elles de déterminer l'ordre partiel β ?

2. Utilisation de la méthode différentielle

Procéder comme au II B) pour déterminer β par la méthode différentielle. On montrera en particulier

que $\ln\left(-\frac{dA}{dt}\right) = f(\ln A)$ permet de déterminer β .

3. Utilisation de la méthode intégrale

D'après la valeur de l'ordre obtenue ci-dessus par la méthode différentielle, quelle courbe doit-on tracer dans la méthode intégrale pour obtenir une droite ?

Tracer cette courbe, la valeur de β est-elle confirmée ?

Déterminer la constante de vitesse k .

Donner la loi de vitesse complète.