


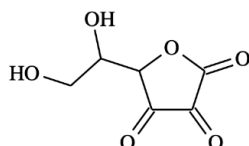
## Autour de l'acide ascorbique... Aspects cinétiques



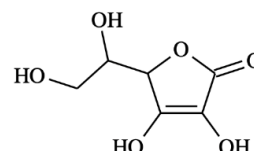
- Valider une loi de vitesse
- Déterminer la valeur d'une constante de vitesse

### 1- Présentation

L'acide ascorbique (ou acide oxo-3-gulofuranolactone) est un acide organique dont le caractère réducteur est utile dans les systèmes biologiques pour assurer une protection contre les oxydants. Le couple d'oxydoréduction auquel il appartient sera noté  $Asc/AscH_2$  (figure 1).



Structure possible de l'oxydant conjugué de l'acide ascorbique, noté A



Acide ascorbique  $AH_2$

Figure 1 – Espèces du couple d'oxydoréduction  $Asc/AscH_2$

Si l'acide ascorbique peut exister sous forme de deux énantiomères, seul l'acide L-ascorbique (autrement dit, la vitamine C) est présent dans les fruits et légumes frais. Le nom « ascorbique » provient de ses vertus anti-scorbut, maladie engendrée par une déficience en vitamine C.

#### Données :

- Potentiels standard à 25°C :
  - $[Fe(CN)_6]^{3-}(aq)/[Fe(CN)_6]^{4-}(aq) : E_1^0 = 0,35 V$
  - $Asc(aq)/AscH_2(aq) : E_2^0 = 0,13 V$
- Constantes d'acidité : l'acide ascorbique est un diacide, les constantes d'acidité des couples à 25 °C :
  - $AscH_2(aq)/AscH^-(aq) : pK_{a,1} = 4,2$
  - $AscH^-(aq)/Asc^{2-}(aq) : pK_{a,2} = 11,6$



L'objectif de la manipulation proposée ici est de valider la loi de vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique par les ions hexacyanoferrate(III)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , au moyen d'un suivi spectrophotométrique.

La loi de vitesse postulée est de la forme :

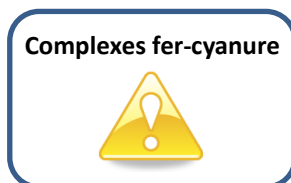
$$v = k \cdot \frac{[AscH_2] \cdot [[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[H_3O^+]}$$

En particulier, les valeurs des trois ordres partiels proposées dans cette loi devront être validées. La valeur de la constante de vitesse à la température du laboratoire sera déterminée.

## 2- Informations relatives à la sécurité et aux précautions d'utilisation

Solution aqueuse de ferricyanure de potassium $K_3[Fe(CN)_6]$		Provoque une sévère irritation des yeux. Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme. <b>Se laver la peau soigneusement après manipulation. Éviter le rejet dans l'environnement. Porter un équipement de protection des yeux/ du visage. EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. Si l'irritation oculaire persiste: consulter un médecin. Recueillir le produit répandu.</b>
Solution diluée aqueuse d'acide nitrique		Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. <b>Porter des gants, blouse et lunettes de protection. EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer. Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.</b>

Les solutions contenant des complexes hexacyanoferrate doivent être récupérées dans des bidons spécifiques.



## 3- Matériel à disposition

- Pipettes jaugées : 10 mL, 20 mL et 25 mL.
- Burette graduée de 25 mL,
- Fioles jaugées de 100 mL,
- Bêchers de 100 mL, 150 mL,
- Agitateur magnétique avec un barreau aimanté.
- Spectrophotomètre interfacé avec cuves.
- Petit matériel : propipette, agitateur en verre, ...

## 4- Proposition de script python pour la réalisation d'une régression linéaire (facultatif)

Les éventuelles régressions linéaires de ce TP peuvent être menées grâce au script modifiable accessible par le lien suivant :

<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/dd4f-763433/mln>

(code : dd4f-763433)

Ce script est reproduit à la page suivante.



**Capacité numérique :** à l'aide d'un langage de programmation, évaluer les paramètres d'un modèle affine de régression linéaire.

```
#IMPORTATION BIBLIOTHEQUES
#=====
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

#SAISIE DES DONNES EXPERIMENTALES
#=====
#Saisir ici les données expérimentales
#(temps et absorbance pour ce TP)
L1 = np.array( [4.44,4.12,3.85,3.47,2.94,2.56,2.04,1.54,1.24] )
L2 = np.array( [600,500,400,300,200,150,100,67,50] )

#DEFINITION DES ABCISSES ET ORDONNEES
#=====
#L'exemple proposé consiste à tracer 1/L2 en fonction de ln(L1)
#Les définitions de X et Y doivent être réadaptées
X = np.log(L1)
Y = 1/L2

#REGRESSION LINEAIRE
#=====
"""polyfit(X,Y,1)
   crée un tableau p = [a,b] avec :
   a : coefficient directeur et
   b : ordonnée à l'origine
   pour la modélisation de Y=f(X)
   par un polynôme d'ordre 1"""

p = np.polyfit(X,Y, 1)
print('Coefficient directeur : a = ', p[0])
print("Ordonnée à l'origine : b = ", p[1])

#CALCUL DES RESIDUS
#=====
#Un résidu est l'écart en ordonnée du point
#expérimental à la courbe modèle
res = Y - np.polyval(p,X)

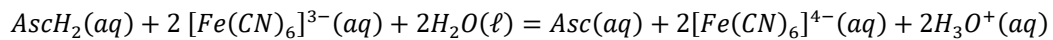
#CREATION DU GRAPHIQUE
#=====
plt.figure()
plt.subplot(211)
plt.plot(X,Y,'+',label = 'points expérimentaux')
plt.plot(X, np.polyval(p,X), label = 'modèle')
plt.title('Titre à définir')
plt.xlabel('X (unité ?)')
plt.ylabel('Y (unité ?)')
plt.legend()
plt.grid()

plt.subplot(212)
plt.plot(X,res,'o',label = 'résidus')
plt.axhline()
plt.xlabel('X (unité ?)')
plt.ylabel('résidus (unité ?)')
plt.legend()
plt.grid()

plt.show()
```

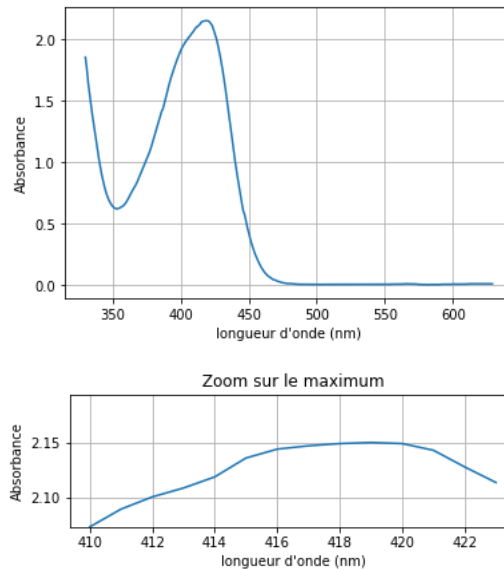
## 5- Partie expérimentale

L'oxydation de l'acide ascorbique  $H_2A$  par les ions hexacyanoferrate(III)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  est modélisée par la réaction d'équation :



La transformation est supposée quasi-totale.

Donnée : Parmi les espèces présentes dans le milieu, seul l'ion hexacyanoferrate(III) absorbe dans le visible. Le spectre d'absorption d'une solution hexacyanoferrate(III) de potassium à  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  est reproduit fig. 2.



**Figure 2 – Spectre d'absorption d'une solution hexacyanoferrate(III) de potassium à la concentration  $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .**

Solutions à disposition :

- Solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- Solution aqueuse d'hexacyanoferrate(III) de potassium à la concentration  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,
- Solution aqueuse d'acide nitrique à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Manipulations préliminaires :

- Régler le spectrophotomètre pour un suivi de la concentration en hexacyanoferrate(III) (longueur d'onde de travail, interfaçage avec l'ordinateur, durée entre deux mesures de 20 s, réglage du zéro).
- Préparer une solution diluée d'acide ascorbique à  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Préparer une solution diluée d'acide nitrique à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Expérience 1 :

- Dans un premier bécher, introduire :
  - 20 mL de la solution diluée d'acide ascorbique ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ),
  - 20 mL de la solution diluée d'acide nitrique ( $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ).
- Dans un autre bécher, introduire 10 mL de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium à  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .
- Déclencher le chronomètre au moment de mélanger le contenu des béchers, homogénéiser rapidement mais efficacement. Procéder à la mesure de l'absorbance pendant 10 minutes.

## Expérience 2 :

En tenant compte des conditions opératoires retenues pour la réalisation de l'expérience 1, préparer l'appel professeur.



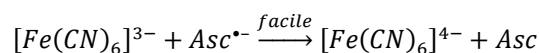
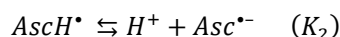
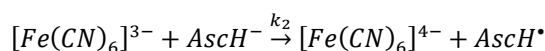
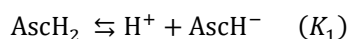
### Appel

Proposer un mélange (volumes et concentrations des 3 solutions) permettant de valider l'ordre partiel des ions hexacyanoferrate(III) dans la loi de vitesse.

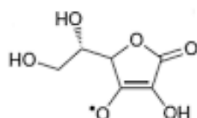
Après échange avec le professeur, mettre en œuvre le protocole proposé (ou celui qui vous sera distribué).

## 6- Compte-rendu

- Q1. Montrer que l'oxydation de l'acide ascorbique par les ions hexacyanoferrate(III) peut raisonnablement être considérée quasi-totale.
- Q2. Justifier précisément votre choix de longueur d'onde de travail.
- Q3. Exploiter les résultats obtenus pour valider la loi de vitesse proposée. Expliciter dans le compte-rendu la démarche mise en œuvre ainsi que les calculs littéraux utiles. Critiquer éventuellement la modélisation mise en œuvre.
- Q4. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à la température de réalisation de l'expérience.
- Q5. Aurait-il été possible de travailler avec un mélange initial entraînant une dégénérescence de l'ordre en ion hexacyanoferrate(III) pour réaliser le suivi cinétique de l'oxydation ?
- Q6. La loi de vitesse expérimentale est-elle compatible avec le mécanisme réactionnel suivant ?



- Q7. Justifier la stabilisation de l'Asc<sup>•-</sup> représenté ci-dessous.



## 7- À la fin de la séance

- Évacuer les solutions contenant des ions hexacyanoferrate dans une poubelle spécifique.
- La paillasse est remise en ordre.
- Bien se laver les mains avec du savon avant de quitter la salle.