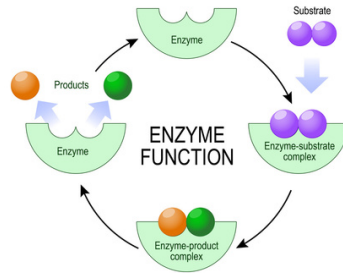


# Mécanisme réactionnel



---

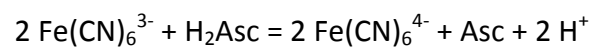
## Corrigé de l'exercice 10

### Exercice 10 : oxydation de la vitesse C (acide ascorbique)

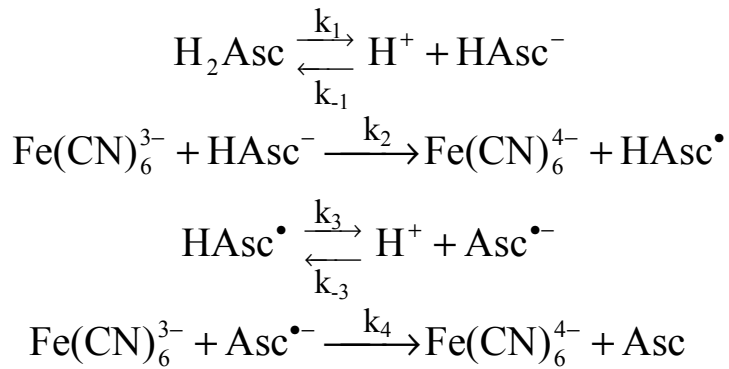
L'acide ascorbique est l'autre nom de la vitamine C.

On étudie ici la cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique (vitamine C) noté  $H_2Asc$  en milieu acide par l'ion complexe  $Fe(CN)_6^{3-}$ .

La réaction globale s'écrit :



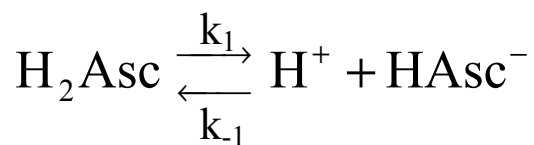
Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :



- 1) Justifier pourquoi la réaction globale précédente ne peut probablement pas décrire un acte élémentaire.

**C'est certainement une réaction qui n'est pas un acte élémentaire car les actes élémentaires qui mettent en jeu 3 particules de réactifs sont rares.**

L'équilibre (1) ci-dessous s'établit très rapidement. Sa constante d'équilibre, constante de première acidité, est notée  $K_a$ .



- 2) Déterminer l'expression littérale de la constante de première acidité  $K_a$  de l'acide ascorbique en fonction des constantes de vitesse intervenant dans (1).

**Exprimons cette constante d'acidité, qui n'est qu'une constante d'équilibre quoiqu'il en soit :**

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

**Et si cet équilibre s'établit très rapidement alors à chaque instant :**

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{Asc}] = k_{-1} \cdot [\text{HAsc}^-][\text{H}^+]$$

d'où :

$$K_a = k_1 / k_{-1}$$

- 3) En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à  $\text{HAsc}^\bullet$  et  $\text{Asc}^{\bullet-}$ ,

**Appliquons donc l'AEQS à ces deux intermédiaires réactionnels :**

$$d[\text{HAsc}\bullet]/dt = 0 = k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-] - k_3 \cdot [\text{HAsc}\bullet] + k_3 \cdot [\text{Asc}\bullet^-][\text{H}^+]$$

$$d[\text{Asc}\bullet^-]/dt = 0 = k_3 \cdot [\text{HAsc}\bullet] - k_3 \cdot [\text{Asc}\bullet^-][\text{H}^+] - k_4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Asc}\bullet^-]$$

AEQS ou pas à HAsc- ?? D'après l'auteur, NON

AEQS ? En l'appliquant, on devait faire alors une simplification pour retrouver la loi de vitesse proposée, et cela revenait à faire l'hypothèse d'un prééquilibre très rapide.

$$d[\text{HAsc}^-]/dt = 0 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{Asc}] - k_{-1} \cdot [\text{HAsc}^-][\text{H}^+] - k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-]$$

On devait alors considérer que :  $k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-] \ll k_{-1} \cdot [\text{HAsc}^-][\text{H}^+]$

$$d[\text{HAsc}^-]/dt = 0 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{Asc}] - k_{-1} \cdot [\text{HAsc}^-][\text{H}^+] - k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-]$$

soit :

$$d[\text{HAsc}^-]/dt = 0 = k_1 \cdot [\text{H}_2\text{Asc}] - k_{-1} \cdot [\text{HAsc}^-][\text{H}^+]$$

qui est ce que l'on a écrit plus haut. On retrouve l'approximation d'un prééquilibre très rapide.

Effectuons l'AEQS Globale :

$$0 = k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-] - k_4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Asc}\bullet^-]$$

- 4) Exprimer la loi de vitesse  $v$  de la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique en fonction notamment des espèces  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{Asc}$  et  $\text{H}^+$  :

$$v = \frac{1}{2} \cdot d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/dt$$

$$d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/dt = k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-] + k_4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Asc}\bullet^-]$$

or de l'AEQS globale, on en déduit que :

$$k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-] = k_4 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{Asc}\bullet^-]$$

$$d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/dt = 2 \cdot k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{HAsc}^-]$$

$$d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/dt = 2 \cdot k_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] K_a [\text{H}_2\text{Asc}] / [\text{H}^+]$$

$$d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/dt = 2 \cdot (k_2 \cdot K_a / [\text{H}^+]) [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}_2\text{Asc}]$$

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

- 5) 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 loi expérimentale est de la forme expérimentale précédente à condition que la concentration  $[\text{H}^+]$  soit constante, autrement dans le cas où l'on utilise des solutions de pH constant, donc des solutions tamponnées.**

Par identification :  $K = (k_2 \cdot K_a / [\text{H}^+])$