

Suivi cinétique d'une réaction par spectrophotométrie

OBJECTIFS : Suivre la cinétique d'une réaction par spectrophotométrie et évaluer un ordre global.



Compétences et capacités expérimentales mises en œuvre dans ce TP

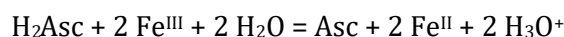
- ☑ **EXP-8** Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique
- ☑ **CHIM5-2** Dresser un tableau d'avancement et décrire la composition d'un système à un instant quelconque
- ☑ **CHIM6-1** Etablir une loi de vitesse à partir d'un suivi temporel d'une grandeur
- ☑ **CHIM6-2** Exprimer la loi de vitesse d'une réaction admettant un ordre et déterminer la constante de vitesse
- ☑ **CHIM6-3** Evaluer l'ordre d'une réaction à l'aide de la méthode différentielle ou des temps de demi réaction

I. Etude théorique

La vitamine C (ou acide ascorbique) est une molécule organique de formule brute $C_6H_8O_6$ notée H_2Asc . Dans l'industrie agro-alimentaire la vitamine C est utilisée comme conservateur sous l'appellation E300. Ce sont ses propriétés réductrices qui sont exploitées. En effet, en réduisant le dioxygène, elle permet de limiter les réactions d'oxydation des aliments.

On se propose ici d'étudier la cinétique d'une réaction chimique qui exploite les propriétés réductrices de l'acide ascorbique, en l'occurrence sa capacité à réduire les ions Fe^{3+} en ions Fe^{2+} . On se placera dans un milieu choisi pour que les ions Fe^{3+} soient transformés en une espèce chimique anionique (charge -3) colorée. Pour plus de simplicité cette espèce sera notée Fe^{III} . Dans ce milieu, les ions Fe^{2+} sont transformés en une espèce anionique incolore (charge -4) que l'on notera Fe^{II} .

Les solutions d'acide ascorbique et de son oxydant conjugué sont également incolores. Avec les notations simplifiées introduites, la réaction étudiée a pour équation :



La vitesse de la réaction globale est de la forme : $v = k \frac{[H_2Asc] [Fe^{III}]}{[H_3O^+]}$

On se placera dans des conditions de dégénérescence de l'ordre par rapport à H_3O^+ au moyen d'un excès d'acide nitrique, solution incolore.

- 1) On souhaite déterminer l'ordre global de la réaction par rapport au fer III. Dans quelle condition expérimentale faut-il se placer ?
- 2) En déduire l'expression de la vitesse si cette condition est réalisée.
- 3) Élaborer un protocole permettant de réaliser 100 mL d'une solution d'acide ascorbique de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir du composé solide.

II. Suivi cinétique

La solution, initialement jaune, devient petit à petit incolore. La réaction est suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps (voir documents fournis).

Solutions :

Acide nitrique (H_3O^+ , NO_3^-) à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



Solutions aqueuses de Fe^{III} à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Acide ascorbique à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Matériel:

- Burettes graduées contenant les différentes solutions
- Cuves pour spectrophotomètre
- Spectrophotomètre

Mode opératoire :

- Ouvrir le logiciel Pasco. Choisir l'option « Analyser la solution ».
- Fermer le capot. Faire le noir.
- Verser à l'aide des burettes graduées dans une cuve propre et sèche 1 mL d'acide nitrique et 2 mL d'acide ascorbique
- L'introduire dans le porte-cuve du spectrophotomètre. Fermer le capot. Faire le blanc ($A=0$).

Réglage de la longueur d'onde de travail :

- Verser dans une cuve de la solution de Fe^{III} à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'introduire dans le porte-cuve du spectrophotomètre. Fermer le capot. Régler la longueur d'onde de travail en vous plaçant sur la longueur d'onde visible maximale. Sortir la cuve et jeter son contenu.
- Replacer la cuve utilisée pour faire le blanc dans le porte cuve.
- Choisir l'option « Temps ».
- Verser à l'aide d'une burette graduée 1 mL de solution de Fe^{III} dans une cuve propre et sèche.
- Verser **rapidement** le contenu de cette cuve dans celle déjà dans le porte cuve, et **déclencher immédiatement l'acquisition**. Fermer le capot.
- Arrêter l'acquisition au bout de 30 min.

Pendant l'acquisition :

- 1) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction.
- 2) Exprimer la concentration $C(t)$ en Fe^{III} à un instant t quelconque en fonction de l'absorbance $A(t)$.

Exploitation des résultats :

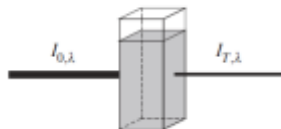
- 3) Proposer une méthode permettant de déterminer l'ordre global de la réaction.

Document n°1 : Absorbance d'une solution

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut atténuer l'intensité des radiations à certaines longueurs d'onde : on dit qu'elle absorbe ces radiations.

La couleur de la solution résulte de la superposition des radiations non absorbées.

Un faisceau de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ) d'intensité incidente $I_{0,\lambda}$ traverse une longueur ℓ de solution limpide placée dans une cuve.



Représentation d'une cuve traversée par un faisceau incident d'intensité $I_{0,\lambda}$.

Une partie de la radiation est absorbée par la solution, l'autre est transmise et son intensité est notée

$I_{T,\lambda}$. L'absorbance de la solution est $A = \log \left(\frac{I_{0,\lambda}}{I_{T,\lambda}} \right)$.

L'absorbance A est une grandeur mesurable, sans dimension, qui caractérise la capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation de longueur d'onde λ . Elle se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre.

Document n° 2 : Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution colorée dépend :

- de la nature de la solution colorée (en particulier de l'espèce chimique qui absorbe),
- de la concentration en solution de l'espèce colorée,
- de la longueur d'onde de la lumière monochromatique qui la traverse

L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante selon la **loi de Beer-Lambert** : $A = \epsilon \ell C$, où ℓ est la longueur de la cuve, ϵ le coefficient d'absorption molaire et C la concentration