

Correction du devoir surveillé de physique-chimie n°8

Exercice : Cinétique d'oxydation de l'acide ascorbique

1. Un acte élémentaire est une réaction qui met en jeu un petit nombre de molécules (3 au maximum) et qui se déroule en une seule étape à l'échelle moléculaire. La réaction globale met en jeu 5 réactants et ne peut donc être un acte élémentaire.
2. Il s'agit d'un mécanisme par stades car les IR $\text{HAsc}^\bullet$, $\text{HAsc}^\bullet$ et $\text{Asc}^{\bullet-}$ sont formés puis consommés sans être régénérés.

3. Nous avons : $v = + \frac{d[\text{Asc}]}{dt} = v_4$.

Appliquons l'AEQS aux IR : $\frac{d[\text{HAsc}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 + v_{-3} \approx 0$ (*)

$\frac{d[\text{Asc}^{\bullet-}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0$ (**)

En additionnant (*) et (**), il vient $v_2 = v_4$.

✎ **Il convient d'écrire d'abord tous les AEQS afin de les combiner et trouver des relations simples. Les développer conduit systématiquement à des erreurs.**

Attention aux réactions renversables.

Appliquer l'AEQS aux seuls IR mentionnés dans l'énoncé. L'AEQS n'était donc pas applicable à $\text{AsCH}^\bullet$ par ailleurs formé au cours d'un équilibre rapide.

Donc : $v = k_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{HAsc}^-]$

Or les réactions (1) et (-1) constituent un équilibre rapide : $v_1 = v_{-1}$

D'où : $[\text{HAsc}^-] = \frac{K_a [\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ avec $K_a = k_1/k_{-1}$.

Finalement : $v = \frac{K_a k_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}_2\text{Asc}]$

4. Si le pH est imposé et constant alors : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = \text{cst}$.

L'expression de la vitesse devient : $v = K [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{H}_2\text{Asc}]$ avec $K = \frac{K_a k_2}{10^{-\text{pH}}}$

5. k_2 est la constante de vitesse d'une réaction du deuxième ordre : $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

L'évolution constatée peut être décrite grâce à la loi d'Arrhénius : $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. Cf cours de cinétique.

6. A 298 K : $k_2 = 10,0 \cdot 10^2 \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. ✎ **L'unité SI du volume est le m^3 et non le L.**

Or : $K = \frac{K_a k_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$. La pente de la droite représentant K en fonction de $\frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ est $K_a \cdot k_2$. On en déduit donc

$K_a = 1,18 \cdot 10^{-4}$.