

Étude de l'effet de la température sur la vitesse d'action d'un conservateur alimentaire

 La présence de ce logo dans la marge signifie que la réponse doit figurer dans le rapport.

Les graphiques éventuellement réalisés devront être joints au rapport.

Les données nécessaires sont rassemblées à la fin du sujet.

Objectif

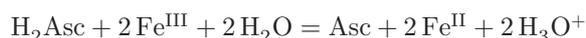
Étudier l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction chimique.

Introduction

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 colorée. Pour plus de simplicité cette espèce sera notée Fe^{III} . Dans ce milieu, les ions Fe^{2+} sont transformés en une espèce incolore que l'on notera Fe^{II} .

Les solutions d'acide ascorbique et de son oxydant conjugué sont également incolores ainsi que les solutions d'acide nitrique. Avec les notations simplifiées introduites, la réaction étudiée a pour équation¹ :



Problématique

De quel facteur est atténuée la vitesse d'action du conservateur E300 lorsque les aliments sont conservés au réfrigérateur plutôt qu'à température ambiante ?

Une modélisation théorique conduit à une loi de vitesse de la réaction dont l'expression est la suivante

$$v = k \frac{[H_2Asc][Fe^{III}]}{[H_3O^+]}$$

-  1. Pourquoi est-il pertinent d'utiliser la spectrophotométrie pour étudier l'évolution temporelle de la composition du milieu réactionnel ?

¹ L'équation de la réaction est bien ajustée (les espèces Fe^{III} et Fe^{II} ont respectivement des charges -3 et -4)

Expériences

Matériel

- Spectrophotomètre et cuves
- Pipettes jaugées de 10 et 20 mL
- Éprouvette graduée de 50 mL
- Fiole jaugée (200 mL)
- Différents béchers
- Bain thermostaté
- Agitateur magnétique + barreau
- Balance de précision 1 mg

Produits

- S_1 : solution aqueuse de Fe^{III} à $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- acide ascorbique (H_2Asc) solide
- S_2 : solution d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) à $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les expériences proposées dans ce sujet doivent être réalisées dans l'ordre du sujet.

Préparation de la solution d'acide ascorbique

2. Élaborer un protocole permettant de réaliser 200 mL d'une solution S_3 d'acide ascorbique de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

— Appeler l'examineur —

Présenter à l'examineur la méthode de préparation de la solution.

3. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel.

Choix de la longueur d'onde

On dispose d'un spectrophotomètre connecté à un ordinateur permettant d'enregistrer la valeur de l'absorbance d'une solution au cours du temps.

4. Élaborer un protocole permettant de déterminer la longueur d'onde à laquelle les mesures doivent être effectuées.

Indications Le coefficient d'absorption molaire de l'espèce Fe^{III} a une valeur maximale voisine de $1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$. L'absorbance mesurée par l'appareil ne doit pas dépasser 1,5.

— Appeler l'examineur —

Présenter à l'examineur le protocole élaboré pour déterminer la longueur d'onde.

5. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel.
6. Indiquer la longueur d'onde choisie et la raison de ce choix.



Réalisation du suivi cinétique

Afin que les variations de la composition du milieu réactionnel au cours du temps soient suffisamment rapides pour pouvoir observer des modifications significatives sur une durée de l'ordre de la quinzaine de minutes, on souhaite que le milieu contienne initialement :

- de la vitamine C (H_2Asc) à une concentration $c_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
- l'espèce Fe^{III} introduite dans les proportions stœchiométriques ;
- des ions H_3O^+ introduits en excès de manière à ce que leur concentration reste pratiquement constante au cours du temps.

Le volume total du milieu réactionnel doit être de quelques dizaines de mL.

7. Élaborer un protocole permettant de réaliser le milieu réactionnel dans les conditions initiales décrites et de suivre l'évolution de son absorbance au cours du temps ; prévoir en particulier les volumes des solutions à mélanger.

— **Appeler l'examineur** —

Présenter à l'examineur les conditions choisies pour la réalisation du mélange et le suivi de son absorbance.

8. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel. Copier les résultats des mesures dans un tableur.



9. Comment pourra-t-on exploiter les mesures d'absorbance pour vérifier leur compatibilité avec la loi de vitesse ?

Détermination de l'énergie d'activation

10. Élaborer un protocole permettant de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. La détermination devra s'appuyer sur l'exploitation de plusieurs résultats expérimentaux.

— **Appeler l'examineur** —

Présenter à l'examineur le protocole proposé pour déterminer l'énergie d'activation.

11. Mettre en œuvre le protocole fourni après l'appel. Copier les résultats des mesures dans un tableur.

Exploitation des résultats



12. Vérifier que les résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi de vitesse.



13. Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.



14. Répondre à la problématique posée dans l'introduction.



15. Quelles critiques peut-on apporter au protocole utilisé ? Comment aurait-on pu l'améliorer ?

Loi d'Arrhénius

L'influence de la température absolue T sur la constante de vitesse k d'une réaction peut être modélisée par la relation suivante :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

- k_0 et E_a sont des constantes caractéristiques de la réaction, indépendantes de la température. La constante E_a est appelée *énergie d'activation* ;
- R est la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Données physico-chimiques

Les grandeurs thermodynamiques sont données à 298 K

Vitamine C, ou acide ascorbique, noté symboliquement H₂Asc

Formule brute : C₆H₈O₆

Masse molaire : 176 g·mol⁻¹

Potentiel standard du couple Asc/H₂Asc : $E_{\text{Asc}/\text{H}_2\text{Asc}}^\circ = 0,13 \text{ V}$

Solubilité dans l'eau : 330 g·L⁻¹

Les solutions de Asc et H₂Asc sont incolores.

Couple du fer

Fe^{III}/Fe^{II} : $E^\circ = 0,36 \text{ V}$

Une solution contenant l'espèce Fe^{III} est jaune, une solution contenant l'espèce Fe^{II} est incolore.

Le coefficient d'absorption molaire de l'espèce Fe^{III} a une valeur maximale voisine de $1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Acide nitrique HNO₃

Il s'agit d'un acide fort. Dans ce contexte les ions NO₃⁻ peuvent être considérés comme indifférents.

Une solution d'acide nitrique est incolore.

Données sécurité sur les composés

Solution de Fe ^{III} ou de Fe ^{II}	Pas d'élément d'étiquetage imposé par la réglementation
Acide ascorbique	Pas d'élément d'étiquetage imposé par la réglementation
Acide nitrique dilué	Manipuler avec lunettes. Rincer abondamment si contact avec les yeux 

Protocole fourni au candidat après le premier appel

- Préparer 200 mL d'une solution d'acide ascorbique à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Pour cela, il sera nécessaire de peser une masse $m = 352 \text{ mg}$ d'acide ascorbique à l'aide de la balance de précision.
- Diluer la solution obtenue au 1/10ème : introduire 20 mL de la solution obtenue (prélevés à la pipette jaugée) dans une fiole de 200 mL et compléter à l'eau distillée.

Protocole fourni au candidat après le deuxième appel

- Diluer rapidement au 1/5ème la solution S_1 de Fe^{III} (Introduire dans un bécher environ 10 mL de la solution S_1 de Fe^{III} et 40 mL d'eau).
- Préparer le spectrophotomètre pour réaliser un spectre d'absorption dans le visible.
- Faire le blanc avec de l'eau distillée puis enregistrer le spectre de la solution préparée.
- Rechercher sur le spectre la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. Les mesures seront effectuées à cette longueur d'onde.

Protocole fourni au candidat après le troisième appel

- Dans un premier bécher introduire 10,0 mL de la solution S_2 d'acide nitrique et 20,0 mL de la solution S_3 d'acide ascorbique.
- Dans un second bécher introduire 10,0 mL de la solution S_1 de Fe^{III} .
- Préparer le spectrophotomètre de manière à suivre l'évolution du mélange à la longueur d'onde choisie. Le blanc est effectué avec de l'eau distillée. On envisagera une mesure sur une durée de 15 minutes avec des mesures toutes les 10 s.
- Mélanger le contenu des deux béchers, agiter, rincer la cuve avec la solution puis la remplir et déclencher l'acquisition.

Protocole fourni au candidat après le quatrième appel

- Régler le bain thermostaté du spectrophotomètre à une température différente de la température ambiante.
- Préparer deux béchers comme dans le protocole précédent. Les placer dans le bain thermostaté.
- Lorsque les solutions dans les deux béchers sont à la même température les verser l'une dans l'autre, remplir la cuve et suivre rapidement l'évolution de la température. Mesurer la température du mélange restant dans le bécher après avoir lancé les mesures.
- Faire les mesures sur une durée de quelques minutes.
- Recommencer l'expérience à d'autres températures pour disposer de plusieurs résultats à exploiter. (Choisir des températures entre 20 et 45 °C.)