Concours commun polytechniques – 2012 Filière PC
Chimie 2
P. Chabaud- C. Fourés

Partie A : « Autour de l'élément fer »

J'ai relevé deux erreurs d'énoncé : question II-5. (unité des termes R.ln( ) $\rightarrow$J.mol^{-1}.K^{-1}), question III-3. (Critère pour négliger une espèce A devant une espèce B : 10[A] ≤ [B] et non [A] ≤ 10 [B])

I. Les ligands cyanate (CN^-) et carbonyle CO : poison du fer pour le transport d'oxygène

I-1. a) Configurations électroniques dans l'état fondamental :

C (Z = 6) : $1s^2\,2s^2\,2p^2$

N (Z = 7) : $1s^2\,2s^2\,2p^3$

O (Z = 8) : $1s^2\,2s^2\,2p^4$

Fe (Z = 26) : $1s^2\,2s^2\,2p^6 3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6$,

d'où : Fe^{2+} : $1s^2\,2s^2\,2p^6 3s^2\,3p^6\,4s^0\,3d^6$

Fe^{3+} : $1s^2\,2s^2\,2p^6 3s^2\,3p^6\,4s^0\,3d^5$

b) Le gain de stabilité vient de la sous couche 3d à demi remplie dans l'ion Fe^{3+}.

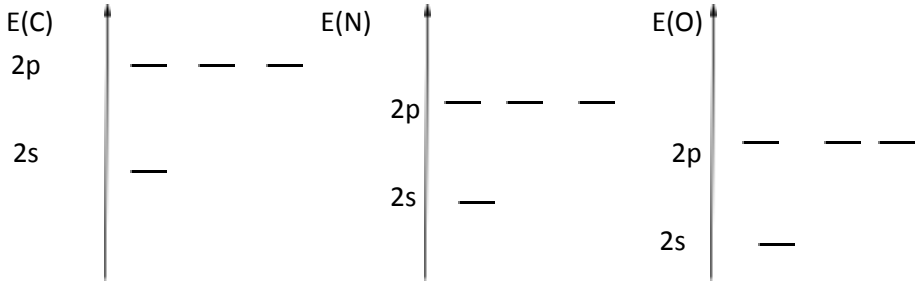
c) Pour cet ion, les OA de valence correspondent ici aux OA :

- 3d (n = 3, l = 2),
- 4s (n = 4, l = 0),
- 4p (n = 4, l = 1).

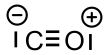
I-2. Dans une ligne de la classification périodique, l'électronégativité augmente de la gauche vers la droite : χ (C) < χ (N) < χ (O). Dans une colonne, elle augmente de bas en haut : Fe se trouvant dans la ligne n = 4 (les autres éléments dans la ligne n = 2) et plus à gauche, on peut prévoir :

χ (Fe) < χ (C) < χ (N) < χ (O).

I-3. Pour les trois éléments, les OA de valence correspondent aux OA 2s et 2p. Plus l'élément est électronégatif, plus les OA de même type sont basses en énergie :

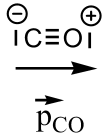


I-4. a) La formule de Lewis, respectant la règle de l'octet, s'écrit :



Elle n'est pas en accord avec l'échelle des électronégativités puisque la charge négative (resp. positive) est localisée sur l'atome le moins (resp. le plus) électronégatif.

b) Le moment dipolaire, orienté du pôle négatif vers le pôle positif, est représenté de la façon suivante en tenant compte de la structure de Lewis :



c) Expression littérale du module du moment dipolaire p : **p = e.d**

d) En réalité : p_{exp} = 0,02.p.

On peut interpréter simplement cette faible valeur du moment dipolaire en tenant compte à la fois de la différence d'électronégativité entre les atomes et de la structure de Lewis considérée. Le premier facteur laisse présager un moment dipolaire important dirigé de l'atome d'oxygène vers l'atome de carbone, la structure de Lewis fait apparaître une charge formelle négative sur l'atome C et une positive sur l'atome O, ce qui suggère un moment dipolaire orienté en sens inverse.

I-5. Le nombre d'électrons des deux molécules considérées vaut :

Pour CO : 6+8 = 14 e^-

Pour CN^- : 6+7+1 = 14 e^-

La molécule X_2 isoélectronique de CO et CN^-, et par conséquent le ***diazote*** N_2.

I-6. a) Pour la molécule de diazote, les OA de valence correspondent aux OA 2s , $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ de chaque atome d'azote.

Les règles de combinaison des OA sont les suivantes :

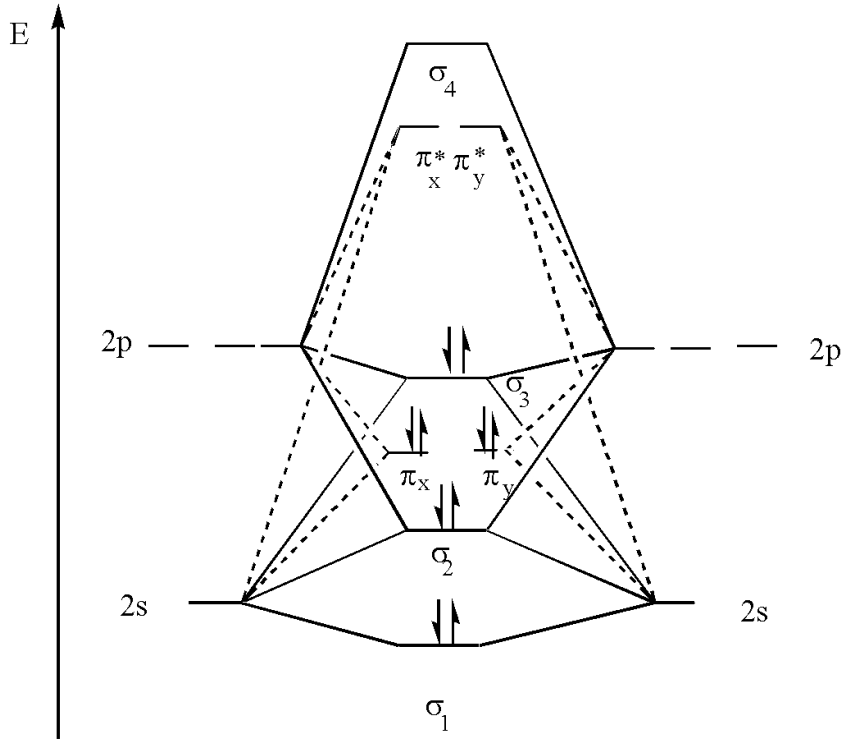
- Les OA qui interagissent doivent avoir des énergies voisines,
- Les OA qui interagissent doivent conduire à un recouvrement maximum (elles doivent présenter les mêmes symétries par rapport aux éléments de symétrie de la molécule de façon à obtenir $S \neq 0$),
- Le nombre d'OM formé est toujours égal au nombre d'OA qui interagissent,
- La déstabilisation d'une OM antiliante est toujours supérieure à la stabilisation de l'OM liante associée.

Le diagramme d'OM du diazote est corrélé. En supposant que l'axe Oz est l'axe internucléaire, le tableau suivant indique les OA combinées et les OM construites :

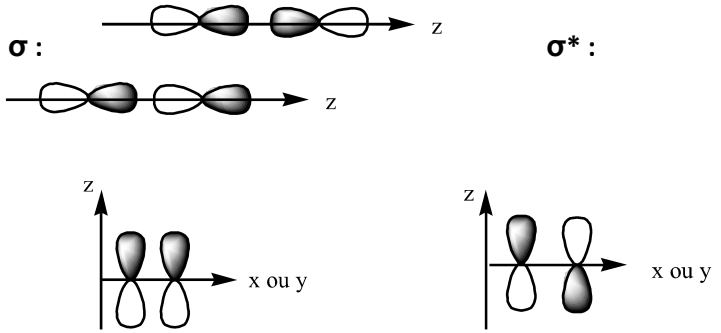
OA de valence	Combinées	OM Construites

2s (N_A) + 2s (N_B) + 2p_z (N_A) + 2p_z (N_B)	4 OM : σ_1, σ_2, σ_3, σ_4
2p_x (N_A) + 2p_x (N_B)	2 OM (1 liante, 1 antiliante) : π_x, π_x^*
2p_y (N_A) + 2p_y (N_B)	2 OM (1 liante, 1 antiliante) : π_y, π_y^*

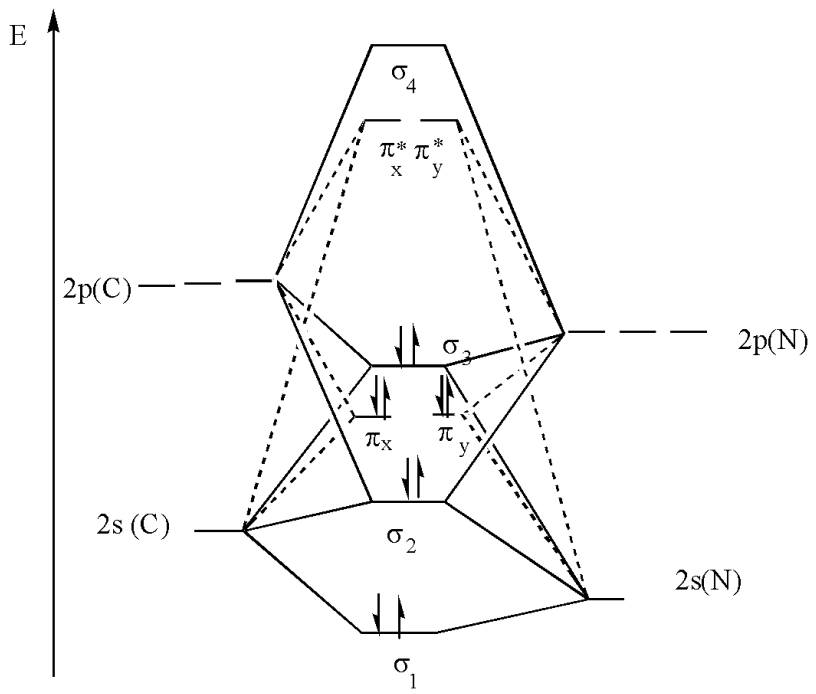
Le diagramme d'OM est alors le suivant :



b) Les représentations faites en figurant les interactions entre OA sont les suivantes :



I-7. a) En tenant compte des diagrammes énergétiques tracés à la question I. 3 :



b) ***Représentation des OM*** **:** La différence d'énergie entre les OA 2s(O)-2s(C) (resp. 2p(O)-2p(C)) est plus grande que celle qui existe entre les OA 2s(C)-2s(N) (resp. 2p(C)-2p(N)) puisque la différence d'électronégativité est plus grande entre C et O qu'entre C et N. Par conséquent, la dissymétrie des orbitales moléculaires est plus importante pour CO que pour CN^-.

c) Pour le ligand CN comportant 9 électrons, l'indice de liaison vaut : IL = ½(9-4) = 2,5.
Pour le ligand CN^- comportant 10 électrons : IL = ½(10-4) = 3.

Par conséquent, la distance interatomique CN est plus grande dans le ligand CN que dans l'anion.

I-8. *Question hors programme telle quelle est formulée***:** La plus haute OM de type σ occupée pour CO et CN^- est l'OM σ_3 : elle est construite principalement par une contribution 2p sur l'atome N (ou O) et un mélange 2s et 2p sur C telle que l'amplitude principalement développée sur le carbone est augmentée vers l'extérieur de la molécule : le doublet non liant σ_3 décrit alors le doublet non liant haut en énergie, situé sur l'atome de carbone.

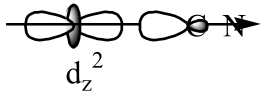
σ_3 : 

On peut considérer que c'est en accord avec la polarité des composés puisque l'atome de carbone porte une densité électronique importante.

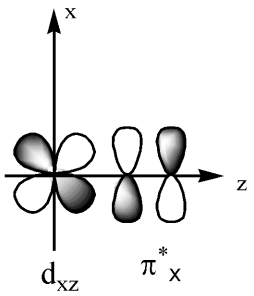
I-9. **a)** Le ligand carbonyle CO se lie aux ions Fe^{n+} par l'atome de carbone.

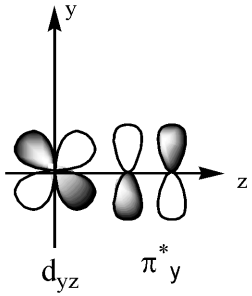
La géométrie linéaire correspond à un recouvrement axial maximal l'OM σ_3 (possédant un doublet d'électrons) et une OA 3d vide de l'ion Fe^{n+} (interaction stabilisante à deux électrons).

b) En notant Oz l'axe internucléaire, la seule OA qui donne un recouvrement axial non nul avec l'OM σ_3 correspond à l'OM $3d_{z^2}$ comme le montrent les schémas suivants :



I-10. On peut envisager un recouvrement latéral entre l'OM π_x^* et l'OA $3d_{xz}$ (resp. l'OM π_y^* et l'OA $3d_{yz}$) qui donne une liaison π :





II. Métallurgie du fer

II-1. Calculons l'affinité chimique A_1 d'un système contenant de l'oxyde de fer, du fer en présence de dioxygène, à une température T :

$$A_1 = RT\ln\frac{K_1^\circ}{Q_1} = -\Delta_r G^\circ_1(T) - RT\ln Q_1 = -\Delta_r G^\circ_1(T) + RT\ln\frac{P_{O_2}}{P^\circ} = -\Delta_r G^\circ_1(T) + y(T)$$

en posant : $y(T) = RT\ln\frac{P_{O_2}}{P^\circ}$

Pour définir les domaines de stabilité du métal et de l'oxydant, il faut travailler sur un diagramme y = RTln(P_{O2}/P°) = f(T). En effet :

- Lorsque métal et oxyde sont des phases condensées pures, le système $Fe_{(S)}$, $FeO_{(s)}$, $O_{2(g)}$ à l'équilibre est monovariant :

v = N - R + 2 - φ = 3 – 1 +2 – 3 = 1. A température fixée, la pression en dioxygène est parfaitement déterminée :

$$A_i = -\Delta_r G^\circ_i(T) + RT\ln\frac{P(O_2)_{eq}}{P^\circ} = 0$$

Sur le diagramme y (T), la droite RTln(P_{O2eq}/P°) = $\Delta_r G°_i(T)$ = f(T) traduit l'équilibre du système avec coexistence des trois phases du système (il s'agit de la droite d'Ellingham).

- Cette droite sépare deux domaines du plan : si on impose au système une température T_G et une pression partielle en dioxygène telle que le point représentatif G du système de cordonnées (T_G, $RT_G\ln(P_{O2G}/P°)$) se trouve au dessus de la droite d'Ellingham, cela signifie :

$$A_1 = RT_G\ln\frac{K^\circ_1}{Q_1} = RT_G\ln\frac{P(O_2)_G}{P(O_2)_{eq}} > 0 \Rightarrow d\xi_1 > 0$$

Le métal ne peut exister dans ces conditions : si P_{O2G} est constante, la réaction d'oxydation du métal se poursuit jusqu'à rupture d'équilibre (disparition du métal) : le point G appartient au domaine de stabilité de l'oxyde en présence de dioxygène (il s'agit ici d'un domaine d'existence).

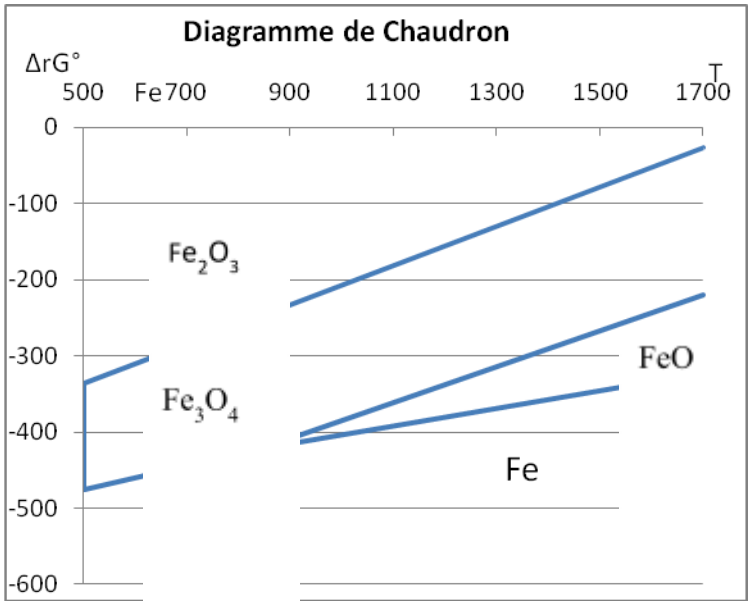
- On démontre, de façon analogue, qu'un point H de coordonnées (T_H, $RT_H\ln(P_{O2H}/P°)$ qui se trouve en dessous de la droite d'Ellingham appartient au domaine de stabilité du métal en présence de dioxygène.

II-2. a) - Si $T < T_e$: les domaines de stabilité de stabilité de $FeO_{(s)}$ sont disjoints (situés au dessus de la droite $\Delta_r G°(T)$ représentée par le trait plein du couple FeO/ Fe et en dessous de la droite $\Delta_r G°(T)$ représentée par le trait pointillé du couple Fe_3O_4/ FeO). FeO est à la fois l'oxydant et le réducteur le plus fort, il se dismute. Dans ce domaine de température, il faut considérer le couple Fe_3O_4/ Fe.

- Si $T > T_e$: $FeO_{(s)}$ possède un domaine de stabilité.
- Le bilan de l'équilibre de dismutation s'écrit :

$$4\ FeO_{(s)} = Fe_{(s)} + Fe_3O_{4(s)}.$$

b) Diagramme de Chaudron :



II.3. **** Si : 500 K < T < 843 K :***

1) $\frac{3}{2}Fe_{(s)} + O_{2(g)} = \frac{1}{2}Fe_3O_{4(s)}$ $\qquad \Delta_r G^0 = \Delta_r G_2^0$

2) $4\ Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6\ Fe_2O_{3(s)}$ $\qquad \Delta_r G^0 = 9\Delta_r G_3^0 - 8\Delta_r G_2^0$

**** Si : 843 K < T < 1700 K :***

1) $2\ Fe_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ FeO_{(s)}$ $\qquad \Delta_r G^0 = \Delta_r G_1^0$

2) $6\ FeO_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ Fe_3O_{4(s)}$ $\qquad \Delta_r G^0 = 4\Delta_r G_2^0 - 3\Delta_r G_1^0$

3) $4\ Fe_3O_{4(s)} + O_{2(g)} = 6\ Fe_2O_{3(s)}$ $\qquad \Delta_r G^0 = 9\Delta_r G_3^0 - 8\Delta_r G_2^0$

II-4. Si la pression partielle en dioxygène est fixée et notée P_1, on trace sur le diagramme y(T) la droite d'équation : $y_1 = R\ln(P_1/P°).T = aT = f(T)$.

Cette droite coupe la droite d'Ellingham en un point M d'abscisse T_{lim} qui définit la température limite de corrosion. En effet :

- Si $T < T_{lim}$: $y_1 > \Delta_r G°(T)$

Et $A = -\Delta_r G°(T) + y_1(T) > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: il y a corrosion.

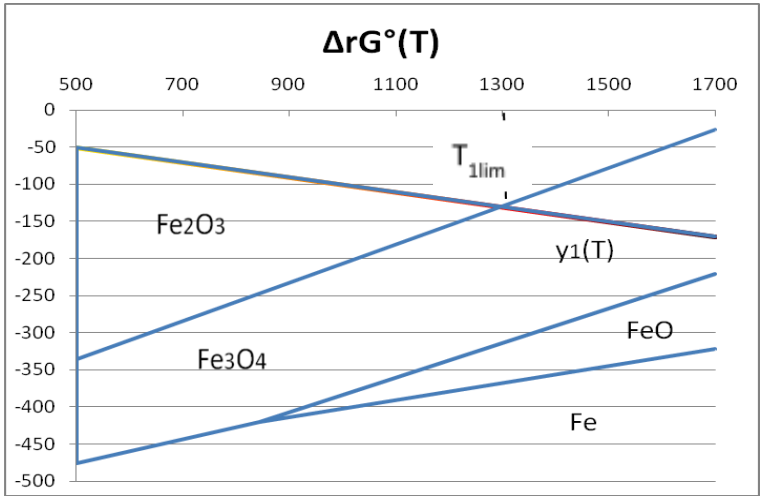
- Si $T > T_{lim}$: $y_1 < \Delta_r G°(T)$

Et $A = -\Delta_r G°(T) + y_1(T) < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: il n'y a pas corrosion.

II.5. * Pour un vide primaire P = 3 Pa : P_{O2} = 0,6 Pa.

Le coefficient directeur de la droite $y_1(T)$ vaut :

$a = R\ln(6.10^{-6}) \approx -100\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.



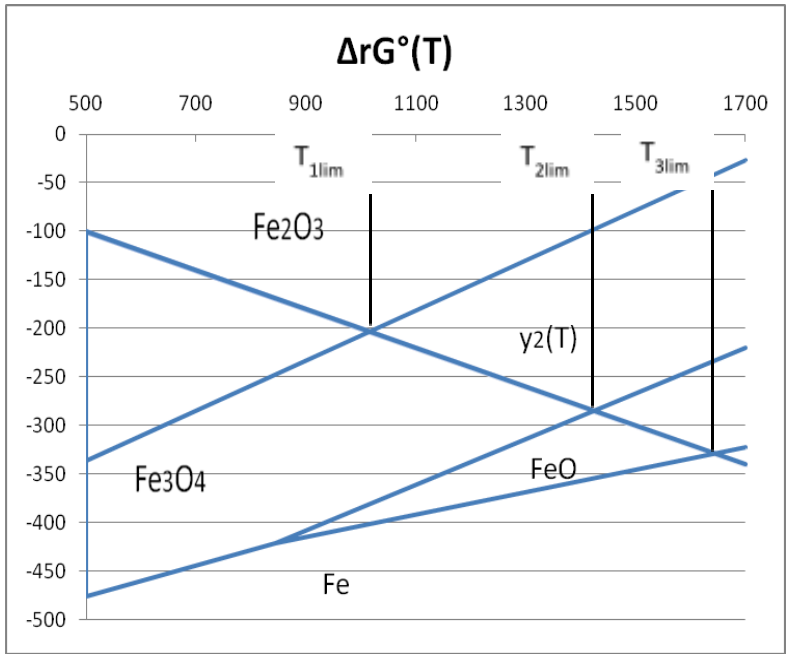
La valeur de température limite de corrosion obtenue est la suivante : $T_{1lim} \approx 1300$ K.

La corrosion du fer a lieu. Jusqu'à 1300 K, elle conduit à l'oxyde Fe_2O_3 ; entre 1300 et 1700K, l'oxydation s'arrête au stade de l'oxyde Fe_3O_4.

* Pour un vide primaire P = 2.10^{-5} Pa : $P_{O2} = 4.10^{-6}$ Pa.

Le coefficient directeur de la droite $y_2(T)$ vaut a = $R\ln(4.10^{-11}) \approx -200$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Les valeurs des températures limites de corrosion obtenues sont les suivantes :



- Si $T > T_{3lim}$ (soit environ 1650 K), l'oxydation du fer n'a pas lieu.
- Si $T_{3lim} > T > T_{2lim}$ ($T_{2lim} \approx 1450$ K), l'oxydation du fer peut avoir lieu et conduit au Fe(II) FeO.
- Si $T_{2lim} > T > T_{1lim}$ ($T_{1lim} \approx 1000$ K) , l'oxydation du fer peut avoir lieu et conduit à l'oxyde Fe_3O_4.
- $T < T_{1lim}$, l'oxydation du fer peut avoir lieu et conduit à l'oxyde Fe_2O_3.

II-6. A l'air : $P_{O2} = 0,2$ Bar et a = $R\ln(0,2)$

Cas n°1 : l'oxydation du fer peut conduire successivement à Fe_3O_4, puis à Fe_2O_3 si T reste inférieure à 843 K.

Cas n°2 : ce cas est impossible, car cela correspondrait en surface (en présence de dioxygène) à une réduction de Fe_2O_3 en FeO.

Cas n° 3 : ce cas est impossible, car Fe_3O_4 est un oxyde qui possède un domaine de stabilité sur tout le domaine de température et qui se forme nécessairement avant Fe_2O_3 : il ne peut pas y avoir d'oxydation directe du fer en Fe_2O_3.

Cas n° 4 : l'oxydation du fer peut conduire successivement à FeO, puis à Fe_3O_4, puis à Fe_2O_3 si T reste supérieure à 843 K.

III. Chimie du fer et du cyanure en solution

Dissolution de KCN

III.1. Un acide (resp. une base) de Brönsted est une espèce capable de céder (resp. capter) un proton.

L'acide peut être considéré comme fort dans l'eau si son pK_A est négatif.

III.2. Pour le couple HCN / CN^- : $pK_A = 9,3$. L'ion cyanure est une base faible dans l'eau et l'acide cyanhydrique un acide très faible.

III.3. * Hypothèse : *H_3O^+ négligeable devant OH^-, soit : $10[H_3O^+] \leq [OH^-]$*

Comme : $K_e = [H_3O^+].[OH^-]$, on en déduit : $h^2 \leq \frac{K_e}{10} \Rightarrow pH \geq 7,5$

*** Hypothèse :** *OH^- négligeable devant H_3O^+, soit : $10\,[OH^-] \leq [\,[H_3O^+]$*

On déduit de façon analogue : pH ≤ 6,5.

Pour pouvoir négliger l'autoprotolyse de l'eau, il faut avoir : 6,5 ≤ pH ≤ 7,5.

III.4. On pose c = n/V. Le pH de la solution est imposé par la RP suivante (au pH considéré, on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau, mais on ne peut pas supposer la réaction peu avancée) :

$$\text{RP = RC} \quad CN^- + H_2O = HCN + OH^- \quad K = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-4,7}$$

EI	c	/	/
EF	$c-\omega$	ω	ω

$$K = \frac{K_e}{K_A} = \frac{\omega^2}{c-\omega} = \frac{K_e}{h} = \omega \Rightarrow c = 2\omega = 2.\frac{K_e}{K_A} = 2.10^{-4,7}\ mol.L^{-1}$$

Il faut, par conséquent, ajouter $2.10^{-4,7}$ mol de KCN pour obtenir une solution de pH = pK_a.

Une solution de pH = pK_a est une solution tampon : son pH varie peu par addition d'une faible quantité d'acide fort ou de base forte ou par dilution (*mais évidemment la solution étudiée dans cette question ne peut pas être considérée comme une solution tampon !!!!!).*

III.5. On reprend le calcul de la question précédente en supposant la réaction peu avancée et en posant $c_0 = n_0 / V$:

$$\text{RP = RC} \quad CN^- + H_2O = HCN + OH^- \quad K = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-4,7}$$

EI	c_0	/	/	*peu avancée*
EF	$c_0-\omega$	ω	ω	
	$\approx c_0$			

Donc : $$K \approx \frac{\omega^2}{c_0} = \frac{K_e^2}{h^2 c_0} = \frac{K_e}{K_A} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}\left(pK_e + pK_A + \log c_0\right)$$

A.N. : $$pH = \frac{1}{2}\left(14 + 9,3 + \log 5.10^{-2}\right) = 11$$

* *Vérification des hypothèses* :

1) *Avancement de la réaction* : on a bien :

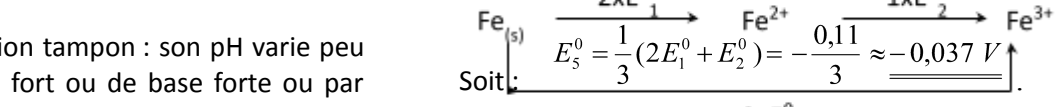
$$[HCN] = \omega = 10^{-3}\ mol.L^{-1} << [CN^-] \approx 5.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

2) *Choix de la RC* : la RPS négligée est ici l'autoprotolyse de l'eau. Comme pH > 7,5, elle est bien négligeable ici.

Par conséquent, on peut affirmer : <u>pH = 11</u>.

Dissolution du fer

III.6. On peut utiliser le diagramme de Lattimer pour retrouver rapidement le résultat :



Soit : $E_5^0 = \frac{1}{3}(2E_1^0 + E_2^0) = -\frac{0,11}{3} \approx -0,037\ V$.

III.7. a) **Apparition de $Fe(OH)_2$* :

$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = K_{S1}$ *avec* $[Fe^{2+}] = C_{Fe}$ à la limite de précipitation.

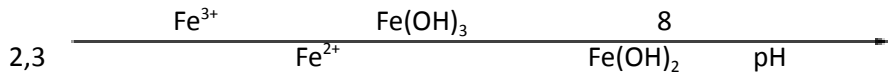
Donc : $$h = K_e.\sqrt{\frac{C_{Fe}}{K_{S1}}} \Rightarrow \underline{pH = 8}$$

**Apparition de $Fe(OH)_3$* :

$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{S2}$ *avec* $[Fe^{3+}] = C_{Fe}$ à la limite de précipitation.

Donc : $$h = K_e.\sqrt[3]{\frac{C_{Fe}}{K_{S2}}} \Rightarrow \underline{pH = 2,3}$$.

En résumé :



A pH = 1, la solubilité du fer sous forme Fe(II) est beaucoup plus grande que la solubilité sous forme Fe(III). Si on obtient par dissolution du fer à la fois du Fe(II) et du Fe(III) , c'est sous la forme Fe(II) que l'espèce est la plus soluble.

b) On peut envisager deux réactions s'accompagnant d'un dégagement de dihydrogène :

* $Fe_{(s)} + 2\ H_3O^+ = Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\ H_2O$ (1)

* $Fe_{(s)} + 3\ H_3O^+ = Fe^{3+}_{(aq)} + 3/2\ H_{2(g)} + 3\ H_2O$ (2)

c) Pour la réaction (1) :

$$K_1^0 = 10^{\frac{E_3^0 - E_1^0}{0,03}} = 10^{14,7} \Rightarrow pK_1^0 = -14,7$$

Pour la réaction (2) : $K_2^0 = 10^{\frac{E_3^0 - E_5^0}{0,02}} = 10^2 \Rightarrow pK_2^0 = -2$

La réaction (1) pourra être considérée comme la réaction prépondérante, l'espèce majoritaire issue de la dissolution du fer métallique dans la solution (S_1) sera par conséquent l'ion Fe^{2+}.

III-8. A pH = 11, tout le fer se trouve sous forme d'hydroxyde d'après la question III-7, la concentration totale en espèce soluble du fer dans la solution (S_2) sera négligeable. L'élément fer va par conséquent se trouver majoritairement sous forme de l'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$.

Mélange des solutions issues de KCN et du fer

III-9. a) Le bilan de la réaction prépondérante RP s'écrit :

$$Fe(OH)_{2(s)} + 6\ CN^- = Fe(CN)_6^{4-} + 2\ HO^- \qquad K = \beta_1 . K_{S1} = 10^9$$

Il y a formation de l'ion hexacyanoferrate (II) de couleur jaune.

b) Le bilan de matière est établi en mol sur les 2 L de solution :

	$Fe(OH)_{2(s)}$	$+6\ CN^-$	$=$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$+2\ HO^-$	$K = \beta_1 . K_{S1} = 10^9$
EI	10^{-3}	5.10^{-2}			10^{-3}	
EF	0	$5.10^{-2} - 6.10^{-3}$		10^{-3}	3.10^{-3}	

D'après l'énoncé, il y a disparition du précipité, ce que l'on peut justifier d'après le calcul de l'affinité chimique du mélange obtenu lorsqu'il reste une trace d'hydroxyde ferreux :

$$A = RT \ln \frac{K}{Q} \ avec\ Q = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}].[OH^-]^2}{[CN^-]^6}$$

Alors :

$$[Fe(CN)_6^{4-}] \approx 5.10^{-4}\ mol.L^{-1}; [OH^-] \approx 1,5.10^{-3}\ mol.L^{-1}\ et\ [CN^-] \approx 2,2.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

$$Soit: Q = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}].[OH^-]^2}{[CN^-]^6} \approx 10$$

Q < K ⇒ A > 0 : la réaction se poursuit jusqu'à disparition du solide.

Le pH de la solution est imposé par le mélange d'une base forte et d'une base faible. Si la base forte impose le pH :

$$pH = pK_e + \log[OH^-] = 14 + \log(1,5.10^{-3}) = 14 + \log 5 + \log 3 - 4 \approx 11,2$$

** Vérification des hypothèses* : il faut montrer que l'on peut négliger la réaction :

RPS	$CN^- + H_2O = HCN + OH^-$	$K_{RPS} = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-4,7}$
EI :	$2,2.10^{-2}$ /	$1,5.10^{-3}$
EF :	$2,2.10^{-2} - x$ x	$1,5.10^{-3} + x$

Il faut vérifier pour cela : [HCN] << 1,5.10^{-3}

$$[HCN] = \frac{[CN^-].h}{K_A} \approx \frac{2{,}2.10^{-2}.10^{-11{,}2}}{10^{-9{,}3}} = 2{,}2.10^{-3{,}9}\ mol.L^{-1}$$

A la limite (on n'a pas tout à fait le rapport 10 entre les deux concentrations), on peut considérer l'approximation valable. Le pH de la solution est voisin de 11,2

III-10. Pour le couple redox $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$, la formule de Nernst s'écrit :

$$E = E_6^o + 0{,}06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

A l'équilibre, on peut écrire aussi :

$$E = E_2^o + 0{,}06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\ avec\ [Fe^{3+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{\beta_2.[CN^-]^6}\ et\ [Fe^{2+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{\beta_1.[CN^-]^6}$$

On en déduit : $$E_6^o = E_2^o + 0{,}06 \log \frac{\beta_1}{\beta_2} = \underline{\underline{0{,}35\ V}}$$

La diminution de la valeur du potentiel standard traduit une diminution du caractère oxydant de Fe(III) (du fait de la complexation).

IV. Cinétique chimique d'oxydation de l'acide ascorbique

IV-1. La réaction serait un acte élémentaire trimoléculaire, ce qui est très peu probable.

IV-2. Si on suppose que les deux étapes (1) et (-1) correspondent à un équilibre rapide, c'est-à-dire atteint à tout instant :

$$k_1.[H_2Asc] - k_{-1}.[H^+].[HAsc^-] \approx 0 \Rightarrow K_A = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

IV-3. En appliquant l'AEQS aux deux intermédiaires réactionnels $HAsc^{\bullet}$ et $Asc^{\bullet -}$:

$$\frac{d[HAsc^{\bullet}]}{dt} = v_2 - v_3 + v_{-3} \approx 0 \quad et \quad \frac{d[Asc^{\bullet -}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 \approx 0 \qquad (\alpha)$$

La vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique vaut : $$v = -\frac{d[H_2Asc]}{dt} = \frac{d[Asc]}{dt} = v_4$$

D'après les équations (α) : $v_3 - v_{-3} = v_2 = v_4$.

Donc : $$v = v_4 = v_2 = k_2.\left[Fe(CN)_6^{3-}\right].[HAsc^-] = k_2.\left[Fe(CN)_6^{3-}\right].K_A.\frac{[H_2Asc]}{[H^+]}$$

IV-4. Pour obtenir une expression de la vitesse du type $v = K.\left[Fe(CN)_6^{3-}\right].[H_2Asc]$, il faut avoir [$H^+$] = cste, c'est-à-dire travailler dans une solution tampon qui permet de maintenir le pH constant au cours de la réaction, ceci malgré la libération d'ions H^+_{aq}.

Dans ces conditions, la constante K vaut : $$K = k_2.\frac{K_A}{[H^+]}$$.

IV-5. L'acte élémentaire (2) est bimoléculaire : c'est une réaction du second ordre. L'unité de k_2 est par conséquent : $mol^{-1}.L.s^{-1}$.

La constante d'équilibre k_2 doit a priori vérifier la loi d'Arrhénius :

$$k_2 = A.\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

A représentant le facteur préexponentiel (ou facteur de fréquence), E_A l'énergie d'activation (exprimée en $J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits et T la température.

IV-6. A 298 K : $k_2 = 10,0.10^2\ mol^{-1}.L.s^{-1}$.

La pente de la droite K = f(1/T) vaut $p = k_2K_A = 0,118$ ⇒

$$K_A = \frac{0,118}{10,0.10^2} = \underline{\underline{1,18.10^{-4}}}$$