

Cinétique de dégradation de la vitamine C

par Mathieu BEAUCAMP

IUT-A de Lille - Département Mesures physiques,

59653 Villeneuve-d'Ascq

mathieu.beaucamp@univ-lille1.fr

RÉSUMÉ

Dans cet article, l'auteur s'est attaché à étudier la dégradation de la vitamine C par les ions Cu^{2+} , qui font office d'oxydant, par spectrométrie UV. La méthode de la vitesse initiale sera utilisée. Après avoir réalisé les spectres des réactifs et évalué l'évolution des coefficients d'absorption molaire en fonction de la température, les effets des concentrations en Cu^{2+} , vitamine, du pH et de la température sur la cinétique de la réaction seront évalués.

INTRODUCTION

La vitamine C est probablement la vitamine la plus connue du grand public. Contrairement à la plupart des mammifères, les êtres humains sont incapables de la synthétiser biologiquement, ce qui explique que les besoins en cette vitamine (de l'ordre de 100 mg par jour) doivent être comblés *via* l'alimentation.

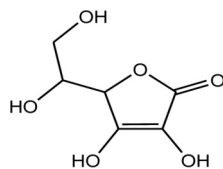
Parmi ses nombreuses fonctions biochimiques, une des plus connues est le rôle d'antioxydant, qui permet d'éviter la détérioration des cellules par les radicaux libres (tel que le radical hydroxyle HO^\cdot).

L'objectif de cet article est d'identifier les facteurs influant sur la cinétique d'oxydation de la vitamine C par un oxydant simple, Cu^{2+} . On utilisera pour ce faire la méthode de la vitesse initiale, qui permet d'obtenir des données exploitables par des étudiants de classes préparatoires ou de DUT.

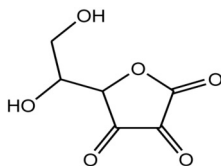
1. PROBLÉMATIQUE ET PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

1.1. Réaction étudiée

La vitamine C, ou acide ascorbique, est d'importance pour l'organisme puisqu'elle permet, notamment, *via* son rôle d'antioxydant, de limiter la quantité de radicaux libres, néfastes pour les cellules.



Vitamine C



Forme oxydée de la vitamine C

La réaction qui sera étudiée dans cet article oppose la vitamine C aux ions cuivriques Cu^{2+} . Elle fournit la forme oxydée de la vitamine C et un produit de réduction de Cu^{2+} mal identifié.

1.2. Méthode de la vitesse initiale

L'étude des cinétiques de réaction constitue un pan important de la chimie, et peut s'avérer d'une extrême complexité en raison de mécanismes réactionnels parfois composés d'un grand nombre d'étapes, ce qui pose la question de la façon dont le suivi sera réalisé au cours du temps.

Dans les cas simples, pour un bilan de type $\text{B} + \text{C} = \text{D}$, si la réaction possède un ordre, la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = k[\text{B}]^\alpha \cdot [\text{C}]^\beta$$

k est la constante de vitesse, α et β étant appelés ordres partiels par rapport à B et C, l'ordre global de la réaction valant $\alpha + \beta$.

La détermination directe des ordres de réaction n'est possible que dans les cas les plus simples, là où l'expression numérique de l'évolution des concentrations est simple à écrire... Ce n'est pas forcément vrai dans le cas de réactions quelconques (par exemple avec des proportions non stœchiométriques...).

Une des méthodes existant pour obtenir à peu de frais les valeurs d'ordres partiels (et celle qui sera utilisée pour ce présent article) est la méthode des vitesses initiales : on fait varier la concentration en un réactif, tous les autres paramètres restant constants. On obtient, pour deux valeurs de $[\text{B}]_0$:

$$v_0 = k[\text{B}]_0^\alpha [\text{C}]_0^\beta \quad \text{et} \quad v'_0 = k[\text{B}]_0'^\alpha [\text{C}]_0^\beta$$

Le rapport des deux vitesses initiales donne :

$$\frac{v_0}{v'_0} = \frac{[\text{B}]_0^\alpha}{[\text{B}]_0'^\alpha} \quad \text{puis} \quad \ln\left(\frac{v_0}{v'_0}\right) = \alpha \cdot \ln\left(\frac{[\text{B}]_0}{[\text{B}]_0'}\right)$$

La méthode permet donc la détermination des ordres partiels... à condition de pouvoir mesurer la vitesse de réaction !

1.3. Choix de la grandeur à mesurer et mise en œuvre de la méthode

De très nombreuses espèces absorbent dans l'UV, ce qui permet, lors de réactions, de suivre leur apparition ou disparition au sein d'un milieu, puisque l'absorbance (que mesure tout spectromètre UV-visible), est relié aux concentrations en espèces absorbantes i *via* la loi de Beer-Lambert (l est la longueur de cuve et ϵ_i les coefficients d'absorption molaire de l'espèce i) :

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

La vitamine C et les ions Cu^{2+} , qui sont les deux réactifs de la réaction étudiée, absorbent tous les deux dans l'UV ; par souci de simplicité, il a été sélectionné une longueur d'onde à laquelle les deux espèces absorbent simultanément.

Les spectres sont réalisés dans les conditions suivantes (toutes les dilutions sont faites avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

- ♦ $[\text{Cu}^{2+}]$ de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (solution mère à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ;
- ♦ la vitamine C à environ 10 à 15 mg pour 100 mL, puis dilution trente fois dans la cuve de cette solution mère.

Attention : Les solutions aqueuses de vitamine C sont assez instables, il conviendra de les repréparer fréquemment (au moins tous les trois jours).

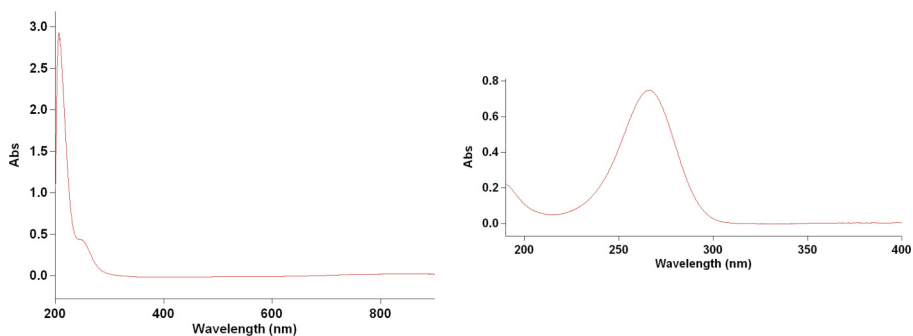


Figure 1 : spectres des solutions de Cu^{2+} (gauche) et de vitamine C (droite).

La longueur d'onde choisie est de 243 nm. Les produits formés au cours de la réaction peuvent aussi absorber, mais on néglige cette possibilité en ne travaillant qu'aux temps courts (de l'ordre de deux minutes après mélange des réactifs).

On a alors :

$$A = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}} l [\text{Cu}^{2+}] + \epsilon_{\text{Vit C}} l [\text{Vit C}]$$

Or, à l'instant t , $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_0 - x$ et $[\text{Vit C}] = [\text{Vit C}]_0 - x$, d'où :

$$A = l \left\{ \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} ([\text{Cu}^{2+}]_0 - x) + \varepsilon_{\text{Vit C}} ([\text{Vit C}]_0 - x) \right\}$$

$$\Leftrightarrow A = l \left\{ \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]_0 + \varepsilon_{\text{Vit C}} [\text{Vit C}]_0 - x (\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} + \varepsilon_{\text{Vit C}}) \right\}$$

La vitesse de réaction coïncide avec la vitesse de disparition d'un réactif, ce qui donne :

$$v = - \frac{d[\text{Vit C}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = - \frac{1}{\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} + \varepsilon_{\text{Vit C}}} \frac{dA}{dt}$$

La vitesse initiale est donc proportionnelle à la pente initiale de A en fonction du temps (à T et $[\text{H}^+]$ fixés) ; un rapport entre pentes obtenues en faisant varier les concentrations initiales permettra donc une évaluation des ordres partiels par rapport aux deux réactifs.

$$\ln \left\{ \frac{\left(\frac{dA}{dt} \right)'_0}{\left(\frac{dA}{dt} \right)_0} \right\} = \alpha \ln \left(\frac{[\text{B}]_0}{[\text{B}]'_0} \right) \Leftrightarrow \alpha = \frac{\ln \left\{ \frac{\left(\frac{dA}{dt} \right)'_0}{\left(\frac{dA}{dt} \right)_0} \right\}}{\ln \left(\frac{[\text{B}]_0}{[\text{B}]'_0} \right)}$$

L'évolution de l'absorbance sera mesurée sur deux minutes après mélange, là où son évolution est linéaire ; les manipulations nécessitent un spectromètre de bonne qualité, capable de faire des mesures au minimum toutes les vingt secondes, fiables jusqu'à deux unités d'absorbance et muni d'un système de régulation de température.

Dans le cas présent, un spectromètre Varian Cary 100 est utilisé ; il s'agit d'un spectromètre double faisceau dont la référence (thermostatée) est au même pH que les solutions étudiées.

2. DÉTERMINATION DES ORDRES PARTIELS

2.1. Par rapport à la Vitamine

On travaille à concentration de $[\text{H}^+]$ et température fixées (à 20 °C ; ceci est vrai aussi pour la recherche de l'ordre de Cu^{2+}).

Les mélanges suivants (directement dans la cuve) sont réalisés (prélèvements de solutions mères à la micropipette ; l'homogénéisation se fait dans la cuve avec un petit agitateur magnétique) (cf. tableau 1, page ci-contre).

On démarre les mesures après avoir introduit le deuxième réactif.

Cu ²⁺	Volumes (μL)	
	Vitamine C	HCl 1 mol · L ⁻¹
100	200	2700
100	250	2650
100	400	2500
100	600	2300
100	800	2100

Tableau 1

Exemple de courbe obtenue (cf. figure 2).

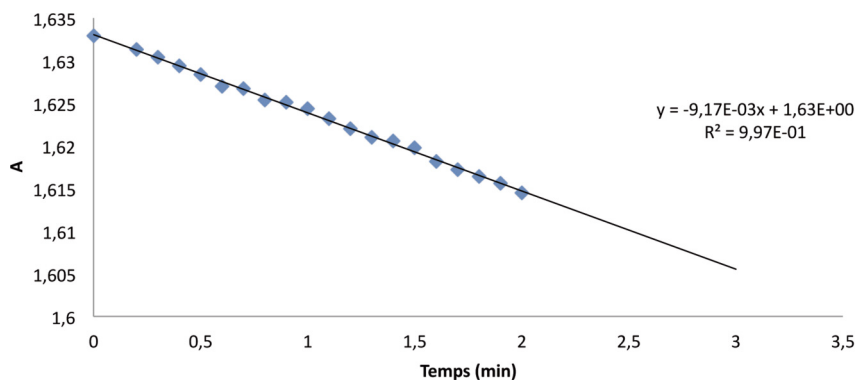


Figure 2 : Cu²⁺ : 100 μL / Vit C : 400 μL .

Si on récapitule les résultats :

Coefficient directeur (10 ⁻³ min ⁻¹)	- 4,44	- 9,17	- 12,49	- 16,81	
Rapport des coefficients	/	2,065	2,813	3,786	Moyenne
Ordre partiel	/	1,046	0,941	0,960	0,983

Tableau 2

On en déduit que l'ordre par rapport à la vitamine C est de 1.

2.2. Par rapport à Cu^{2+}

Les mélanges suivants sont préparés :

Cu^{2+}	Volumes (μL)	
	Vitamine C	HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
100	250	2650
200	250	2550
300	250	2450
400	250	2550

Tableau 3

Ils donnent les résultats suivants :

Coefficient directeur (10^{-3} min^{-1})	-4,94	-9,74	-13,57	-18,07	
Rapport des coefficients	/	1,972	2,747	3,658	Moyenne
Ordre partiel	/	0,979	0,920	0,936	0,945

Tableau 4

On déduit là encore que l'ordre partiel par rapport à Cu^{2+} est de 1.

Remarque : Il s'agit, pour Cu^{2+} comme pour la vitamine, de résultats qui ne peuvent pas *a priori* être étendus à la cinétique complète, et qui s'accordent au postulat de départ, avec des ordres partiels entiers. Cela n'est bien souvent pas le cas, en particulier lors de réactions d'oxydoréduction, avec un nombre important d'étapes.

On a donc la vitesse initiale de la réaction pouvant s'écrire :

$$v_0 = k [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Vit C}]_0$$

3. INFLUENCE DE $[\text{H}^+]$ ET DE LA TEMPÉRATURE

La constante de vitesse k peut dépendre a priori de beaucoup de paramètres, tels que la température et la concentration en ions H^+ , comme l'étude suivante le montrera, mais aussi par exemple de la force ionique et de la concentration en espèces présentant des propriétés complexantes (ce qui modifie la réactivité de Cu^{2+} , donc k).

3.1. Influence de la température

L'expression reliant la vitesse de réaction à la dérivée de l'absorbance par rapport

au temps contient les coefficients d'absorption molaire des deux réactifs, donc si on souhaite évaluer la dépendance en T de la constante de vitesse (et par là l'énergie d'activation), il faut d'abord savoir comment ces coefficients évoluent en fonction de ce paramètre.

La figure 3, réalisée à l'aide de mesures expérimentales, montre la linéarité des coefficients ε par rapport à la température (en K).

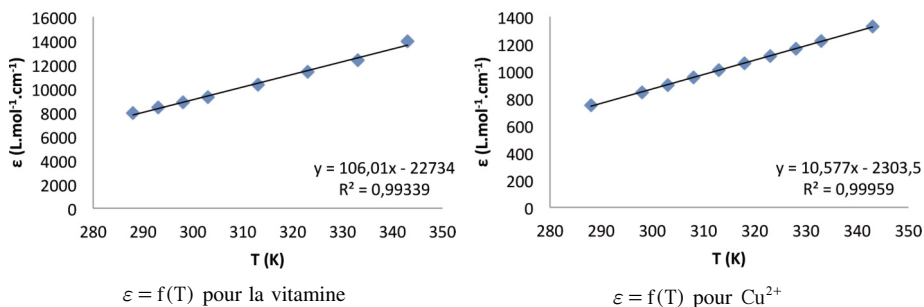


Figure 3 : Influence de la température sur les coefficients d'absorption molaire.

On a donc $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} + \varepsilon_{\text{vit C}} = 116,6 T - 25038$; si on fait varier T en maintenant toutes les concentrations (H^+ , Cu^{2+} et la vitamine), on a accès à la dépendance de k en T :

$$v_0 = - \frac{1}{\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}} + \varepsilon_{\text{vit C}}} \left(\frac{dA}{dt} \right)_0 = k [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Vit C}]_0$$

$$\Leftrightarrow - \frac{1}{116 T - 25038} \left(\frac{dA}{dt} \right)_0 = k [\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{Vit C}]_0$$

Cette relation permettant, en connaissant les concentrations initiales en réactifs, le calcul de k pour chacune des températures. Cependant, le paramètre le plus intéressant à calculer est l'énergie d'activation E_a reliée à k via la loi de Van't Hoff :

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

Si on applique la relation ci-dessus à deux températures T et T', le rapport donne :

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)\right) = \frac{116 T' - 25038}{116 T - 25038} \times \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)'_0}{\left(\frac{dA}{dt}\right)_0}$$

Et donc, après calculs :

$$E_a = R \frac{TT'}{T - T'} \times \ln \left\{ \frac{116 T' - 25038}{116 T - 25038} \times \frac{\left(\frac{dA}{dt}\right)'_0}{\left(\frac{dA}{dt}\right)_0} \right\}$$

Voici le récapitulatif des résultats ($\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$ est noté a ; la référence est prise à 288 K) :

T (K)	288	298	313	323	
a	3,93E-03	9,74E-03	6,74E-02	1,91E-01	
a/a'	/	2,48E+00	1,72E+01	4,86E+01	Moyenne
Énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$)	/	- 73890,4	- 93999,5	- 94446,2	- 87445,4

Tableau 5

3.2. Influence de $[H^+]$

En appliquant la même méthode que précédemment, on évalue l'impact de $[H^+]$ sur la cinétique de la réaction en ne faisant varier que ce paramètre. Il faut alors préparer des solutions de Cu^{2+} et de vitamine dans de l'eau distillée, sinon la gamme de concentration à laquelle on aura accès sera trop restreinte.

À l'inverse, on ne peut pas préparer facilement des solutions avec une concentration en H^+ provenant de HCl inférieure à $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$, puisque vont apparaître les problèmes liés à l'acidité des ions Cu^{2+} hydratés et de la vitamine elle-même.

Voici un exemple de gamme de concentration accessible :

Cu^{2+}	Volumes (μL)			$[H^+]$
	Vitamine C	HCl $1 mol \cdot L^{-1}$	H_2O	
150	150	2700	0	0,9
150	150	1500	1200	0,5
150	150	300	2400	0,1
150	150	150	2550	0,05

Tableau 6

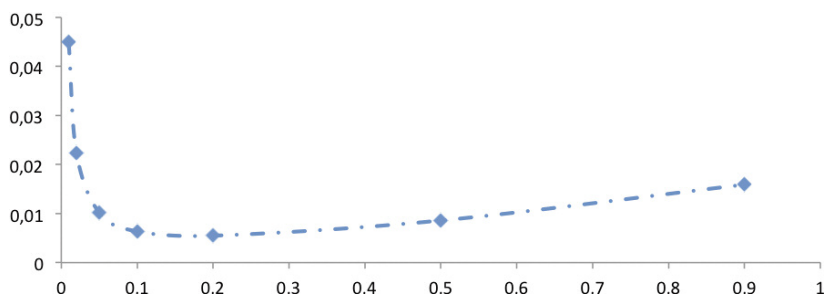
On peut ensuite diminuer la concentration finale en H^+ en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 mol \cdot L^{-1}$ au lieu de $1 mol \cdot L^{-1}$.

Exemples de mesures ($\left(\frac{dA}{dt}\right)_0$ est encore noté a) :

$-\log [H^+]$	$[H^+]$	a	log k
2	0,01	4,50E-02	- 1,34678749
1,69897	0,02	2,24E-02	- 1,64975198
1,30103	0,05	1,02E-02	- 1,99139983
1	0,1	6,36E-03	- 2,19654288
0,69897	0,2	5,49E-03	- 2,26042766
0,30103	0,5	8,59E-03	- 2,06600684
0,04575749	0,9	1,59E-02	- 1,79860288

Tableau 7

Graphiquement, on obtient :

Figure 4 : $a = f([H^+])$.

Il est difficile de modéliser directement une courbe comme celle-ci ; la méthode usuellement appliquée pour ce faire consiste à tracer des courbes logarithmiques :

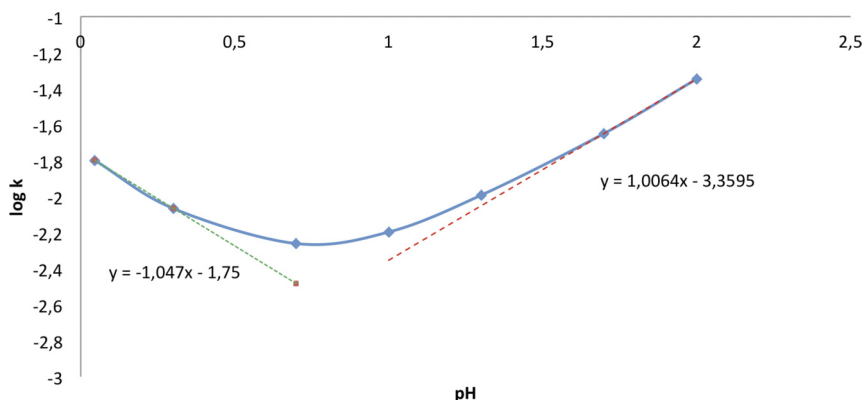


Figure 5 : $\log a = f(-\log [H^+])$.

Cette dernière courbe permet d'observer deux comportements limites :

- ◆ aux plus fortes concentrations en H^+ , on a $\log a = \log [H^+] - 1,75$, donc $a \approx K[H^+]$;
- ◆ aux plus faibles valeurs de $[H^+]$, on a $\log a = -\log [H^+] - 3,36$, soit $a \approx \frac{K'}{[H^+]}$.

Si on récapitule :

$$k = a + \frac{b}{[H^+]} + c[H^+]$$

Cette étude ne couvre pas une gamme importante de $[H^+]$; si on veut l'étendre, il faudrait soit travailler en milieu basique, soit dans une gamme entre 10^{-2} et 10^{-8} mol \cdot L $^{-1}$ où les influences de Cu^{2+} hydraté et de l'acidité de la vitamine sont des paramètres qui vont compliquer le problème. En outre, HCl a été choisi, car c'est un monoacide avec un contre ion non oxydant, mais Cl^- ayant des propriétés complexantes, ce dernier influe probablement sur la cinétique.

Pour s'affranchir du problème, il faudrait utiliser un autre acide, fort à contre ion non complexant et non oxydant. Les polyacides (tels que H_2SO_4) remplissent ces conditions, mais nécessitent des calculs beaucoup plus longs pour arriver à des concentrations identiques de H^+ .

CONCLUSION

Dans cet article, à l'aide de la méthode de la vitesse initiale, il est montré de quelle façon les ordres partiels par rapport à la vitamine C et à Cu^{2+} , l'énergie d'activation et

l'influence de $[H^+]$ pouvaient être évalués. Pourvu que la réaction n'ait pas une cinétique trop rapide ou un mécanisme trop complexe, il est possible d'accéder à ces informations de façon relativement simple, d'où son intérêt.

Cependant, l'article soulève un certain nombre de questions sur lesquelles il pourrait être intéressant de travailler :

- ◆ les ions Cl^- jouent-ils un rôle, en complexant Cu^{2+} ?
- ◆ la force ionique influe-t-elle sur la cinétique ?
- ◆ comment varie la constante de vitesse quand on élargit la gamme de pH étudiée, notamment à proximité du pK_a du couple de la vitamine ?

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

La littérature reliée à l'oxydation de la vitamine C est extrêmement riche, que ce soit pour des considérations théoriques (par exemple étude cinétique), ou appliquées (pour l'analyse quantitative). Aussi la bibliographie ci-dessous n'est qu'indicative.

Généralités sur la cinétique et l'acide ascorbique

- ◆ GRÉCIAS P. *Chimie 1^{re} année PCSI*. Éditions Tec&Doc, 2009.
- ◆ http://fr.wikipedia.org/wiki/Vitamine_C

Exemple d'étude cinétique de la réaction entre H_2O_2 et la vitamine C

- ◆ *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 18 July 1996, vol. 410, issue 2, p. 181-187.

Rôle de l'acide ascorbique dans la protection de la membrane mitochondriale attaquée par H_2O_2

- ◆ *Biochemical Pharmacology*, 1st avril 2002, vol. 63, issue 7, p. 1325-1335.



Mathieu BEAUCAMP
 PRAG
 IUT-A de l'Université de Lille 1
 Département Mesures physiques
 Villeneuve-d'Ascq (Nord)