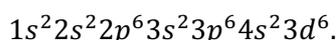


PCSI option PSI 2022/2023

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°6

Partie I : Synthèse de nanoparticules superparamagnétiques d'oxyde de fer (SPION) pour l'imagerie multimodale

1) La configuration électronique d'un atome de fer est :



Le nombre quantique principal (numéro de « couche ») le plus élevé étant $n_{max} = 4$, le fer est situé dans la 4^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se terminant en d^6 , le fer est dans la 6^{ème} colonne du bloc d . Ce bloc étant précédé du bloc s qui contient 2 colonnes, c'est la colonne n°8 du tableau périodique.

Le fer est situé (période 4 ; colonne 8) dans la tableau périodique des éléments.

Les électrons de valence sont ceux des OA de $n_{max} = 4$, c'est-à-dire les électrons $4s^2$, ainsi que les électrons $3d^6$, car cette sous-couche est incomplète.

Le fer possède 8 électrons de valence.

2) L'espèce Fe_3O_4 étant neutre, on a :

$$3 \times n.o. (Fe) + 4 \times n.o. (O) = 0$$

Comme $n.o. (O) = -II$, on en déduit :

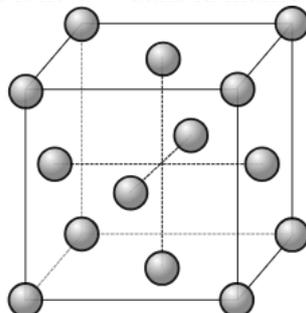
$$n.o. (Fe) = +\frac{8}{3}$$

Ce nombre d'oxydation moyen traduit une proportion de 2 ions Fe^{3+} pour 1 ion Fe^{2+} car :

$$\frac{2 \times (+III) + 1 \times (+II)}{3} = \frac{8}{3}$$

Dans le solide ionique Fe_3O_4 , il y a deux fois plus d'ions Fe^{3+} que d'ions Fe^{2+} .

3) Schéma indiquant la position des ions O^{2-} dans la maille :



4) La maille élémentaire contient $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions O^{2-} par maille. D'après la formule brute Fe_3O_4 , il y a donc 3 ions du fer dans chaque maille. D'après le rapport établi à la question 2, il y a donc **2 ions Fe^{3+} et 1 ion Fe^{2+} dans chaque maille.**

Les sites **tétraédriques** sont situés au centre de chaque petit cube obtenu en divisant le grand cube en huit. Il y en a donc 8 par maille. On sait que la moitié des ions Fe^{3+} , donc 1 par maille, occupe ces interstices :

Le taux d'occupation des sites tétraédriques (par des ions Fe^{3+}) est de $\frac{1}{8}$.

Les sites **octaédriques** sont situés au centre du cube et au milieu de chaque arête. Il y en a donc $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$ par maille. On sait que la moitié des ions Fe^{3+} , donc 1 par maille, ainsi que les ions Fe^{2+} , donc 1 par maille également, occupent ces interstices :

Le taux d'occupation des sites octaédriques est de $\frac{1}{2}$ ($\frac{1}{4}$ par des ions Fe^{3+} et $\frac{1}{4}$ par des ions Fe^{2+}).

5) Un ion inséré dans un site tétraédrique et en contact avec les quatre ions O^{2-} autour de lui a un rayon R_T tel que (tangence le long de la grande diagonale du cube) :

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R_T + R_{\text{O}^{2-}}$$

On en déduit :

Taille de l'interstice tétraédrique : $R_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - R_{\text{O}^{2-}} = 42 \text{ pm}$

Un ion inséré dans un site octaédrique et en contact avec les six ions O^{2-} autour de lui a un rayon R_O tel que (tangence le long de l'arête du cube) :

$$\frac{a}{2} = R_O + R_{\text{O}^{2-}}$$

On en déduit :

Taille de l'interstice octaédrique : $R_O = \frac{a}{2} - R_{\text{O}^{2-}} = 70 \text{ pm}$

On constate que :

- l'interstice tétraédrique est plus petit que l'interstice octaédrique : il est donc cohérent que les cations les plus petits, Fe^{3+} occupent ces positions plutôt que les ions Fe^{2+} .

- cependant, on constate que $R_{\text{Fe}^{3+}} > R_T$ et $R_{\text{Fe}^{2+}} > R_O$. On en déduit que le **modèle** des sphères dures n'est pas bien vérifié dans ce solide ionique.

6) Dans le cadre du modèle du cristal parfait, la masse volumique peut être calculée au niveau de la maille par :

$$\rho = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}}$$

Comme une maille contient 4 ions O^{2-} et 3 ions du fer, on trouve :

$$\rho = \frac{4 \times M_{\text{O}} + 3 \times M_{\text{Fe}}}{N_a \cdot a^3} = 5,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La masse volumique de Fe_3O_4 vaut : $\rho = 5,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

7) D'après le protocole décrit, on constitue tout d'abord :

- une solution dans laquelle on a dissous $\frac{m_1}{M_1} = \frac{4,0 \text{ g}}{198,81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0201 \text{ mol}$ du solide

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce solide se dissout selon l'équation : $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Cl}_{(\text{aq})}^- + 4\text{H}_2\text{O}$. Cette solution contient donc une quantité $n_1 = 0,0201 \text{ mol}$ d'ions Fe^{2+} .

- une solution dans laquelle on a dissous $\frac{m_2}{M_2} = \frac{10,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{270,30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,0400 \text{ mol}$ du solide

$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Ce solide se dissout selon l'équation : $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\text{Cl}_{(\text{aq})}^- + 6\text{H}_2\text{O}$. Cette solution contient donc une quantité $n_2 = 0,0400$ mol d'ions Fe^{3+} .

Puis ces deux solutions sont mélangées pour constituer le « mélange initial » (visualisé par le point A). Celui-ci contient donc les ions Fe^{2+} (Fe^{II}) en quantité n_1 et les ions Fe^{3+} (Fe^{III}) en quantité n_2 , c'est-à-dire dans le rapport :

$$\frac{n(\text{Fe}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})} = \frac{n_2}{n_1} = 1,99 \approx 2$$

On retrouve la proportion d'ions Fe^{3+} et d'ions Fe^{2+} dans la structure Fe_3O_4 , déterminée à la question 2 : on a donc choisi d'apporter les ions dans la stœchiométrie correspondant précisément à la synthèse de Fe_3O_4 . Ni le fer II ni le fer III ne sont en excès.

8) Abscisse du point A : le mélange initial contient une concentration en ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ égale à $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En effet, selon l'énoncé, les deux solutions mélangées contenaient toutes deux « HCl » à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est un acide fort (quasiment totalement dissocié en $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$).

Le pH au point A vaut donc :

$$\text{pH}_A = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log\left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}\right) = 0$$

Il est important de remarquer que le fait d'assimiler activité et concentration pour des solutions aussi concentrées n'est qu'une grossière approximation. Tout ce qu'on peut dire, c'est que le pH sera « voisin » de 0, c'est-à-dire probablement quelques dixièmes au-dessus ou quelques dixièmes au-dessous...

Ordonnée du point A : la proportion des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} dans la solution a été calculée à la question précédente. Il s'agit donc d'appliquer la loi de Nernst à la demi-équation : $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$.

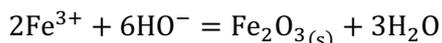
Le potentiel au point A vaut donc :

$$E_A = E^\circ_1 + e^\circ \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_1 + e^\circ \cdot \log \frac{n_2}{n_1} = E^\circ_1 + e^\circ \cdot \log 2 = 0,79 \text{ V}$$

Les coordonnées du point A sont bien (0 ; 0,79 V).

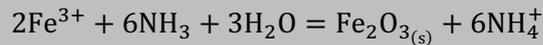
9) D'après le protocole, on ajoute progressivement une solution d'ammoniac NH_3 à la solution précédente. L'ammoniac étant une base, cela a pour effet de consommer les ions H^+ selon la réaction quantitative : $\text{H}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+$, et donc d'augmenter le pH. Le potentiel n'est tout d'abord pas modifié, car cela ne change pas le rapport $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$. Sur le diagramme E-pH, on se déplace donc vers la droite, horizontalement, à partir du point A, jusqu'à atteindre la **frontière d'existence du précipité Fe_2O_3** (point B).

On observe alors brusquement l'apparition du précipité Fe_2O_3 . Comme il s'agit d'une frontière verticale et que *n. o.* (Fe) = +III dans Fe_2O_3 , il s'agit d'une **précipitation des ions Fe^{3+}** sous l'effet d'une base. On écrit donc l'équation :



Attention : il ne faut pas équilibrer cette réaction avec H^+ ! L'équation $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{H}^+$ est incorrecte, car elle suggérerait une précipitation spontanée de Fe^{3+} avec production d'ions H^+ et donc baisse du pH... ce qui n'est pas ce qu'on observe ! **La précipitation se produit sous l'effet de l'ajout d'une base.**

On peut toutefois remarquer que la base ajoutée ici n'est pas directement HO^- mais NH_3 . Il vaut mieux donc ajouter la réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ ($\times 6$) à la réaction précédente pour obtenir une meilleure équation rendant compte du phénomène :



10) Au fur et à mesure qu'on ajoute de l'ammoniac, la concentration des ions Fe^{3+} en solution baisse et des nanoparticules de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ s'accumulent dans la solution selon le bilan de la réaction précédente. La concentration des ions Fe^{2+} n'est pas notablement affectée (seulement par la dilution) et reste voisine de $\frac{n_2}{V_{\text{sol}}} \approx 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: on se déplace donc quasiment sur la frontière BC jusqu'à atteindre le point C (la frontière BC a été tracée pour une concentration $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} et non pas $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mais ça ne change quasiment pas le potentiel).

L'équation de la frontière BC s'obtient en écrivant la loi de Nernst à la demi-équation électronique :



Note : il faut équilibrer cette demi-équation électronique avec H^+ pour utiliser la valeur E°_2 , qui est le potentiel standard « à pH = 0 » du couple $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Fe}^{2+}$.

En présence du solide $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, la loi de Nernst donne le potentiel de la solution :

$$E = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \cdot \log \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot (c^\circ)^4}$$

À la frontière BC, on a : $[\text{Fe}^{2+}] \approx C_{\text{tra}}$ (on néglige la concentration des ions Fe^{3+} car on s'éloigne de leur domaine de prédominance).

D'où :

$$E_{BC} = \left(E^\circ_2 - e^\circ \cdot \log \left(\frac{C_{\text{tra}}}{c^\circ} \right) \right) + 3e^\circ \cdot \log \left(\frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \right)$$

Finalement, comme $C_{\text{tra}} = c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, l'équation de la frontière BC est :

$$E_{BC} = E^\circ_2 - 3e^\circ \cdot \text{pH}$$

Il s'agit d'une droite de coefficient directeur $-3e^\circ = -0,18 \text{ V/upH}$

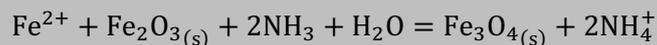
11) Lorsqu'on atteint le point C, on atteint le domaine d'existence du précipité $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$. Au-delà de C, **les domaines de stabilité de Fe^{2+} et de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ sont disjoints** : il se produit donc une réaction de **médiamutation quantitative entre ces deux espèces**.

L'équation de la réaction s'écrit aisément car on sait que la proportion d'ions Fe^{3+} et d'ions Fe^{2+} est de 2:1 dans $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ (question 2) ; la stœchiométrie est donc nécessairement 1 :1 entre Fe^{2+} et $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

On équilibre alors avec HO^- et non pas H^+ , pour la raison déjà évoquée à la question 9 :

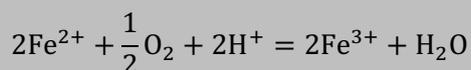
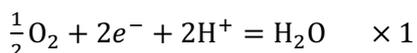
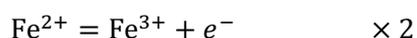


Comme on l'a dit à la question 9, la base apportée est l'ammoniac, il vaut donc mieux ajouter la réaction $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ ($\times 2$) à la réaction précédente pour obtenir une meilleure équation rendant compte du phénomène :



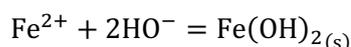
12) Afin d'obtenir des nanoparticules purement constituées de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, il est indispensable que la réaction précédente soit rigoureusement totale. Pour cela, les ions Fe^{2+} ne doivent pas se retrouver en défaut.

Or, d'après le diagramme E-pH au point A, les ions Fe^{2+} et le dioxygène se trouvent dans des domaines disjoints. Lors de la préparation de la solution initiale, si celle-ci n'est pas désaérée, la réaction d'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} pourrait se produire :



Cette réaction doit absolument être évitée, car elle augmenterait le rapport $\frac{n(\text{Fe}^{\text{III}})}{n(\text{Fe}^{\text{II}})}$ qui deviendrait supérieur à 2, c'est-à-dire que les ions Fe^{2+} se retrouveraient en défaut dans la réaction de la question 11. Les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ obtenues seraient donc impures, mélangées avec des restes de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

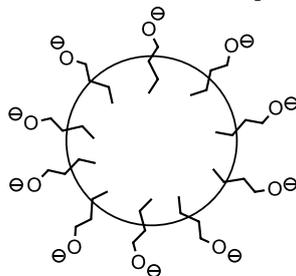
13) À l'issue de la réaction de formation de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, des traces d'ions Fe^{2+} restent en solution. Or on constate qu'aux pH plus élevés, le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ possède un domaine d'existence. Il est donc susceptible de se former selon :



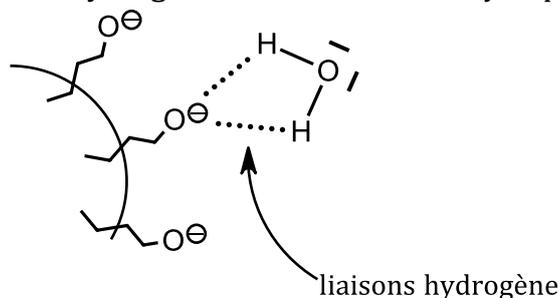
Même si ce précipité ne devrait se former qu'à l'état de traces, il serait dommageable qu'il se dépose sur les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ pures précédemment formées. Le sulfate de dextrane qui encapsule les particules $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ permet de les protéger de tels dépôts.

14) Un diagramme E-pH est un diagramme basé sur les lois de la thermodynamique, c'est-à-dire qu'il suppose que toutes les réactions sont instantanées, que les couples Ox/Red sont rapides... Il ne prend aucunement en compte d'éventuelles contraintes cinétiques. En particulier, on pourrait penser qu'une réaction hétérogène comme la transformation du solide $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ en un autre solide $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ pourrait être lente... Il est possible également que la loi de Nernst ne soit pas applicable sur certains couples dits « lents ».

15) En étudiant les informations fournies dans le texte introductif et notamment le schéma des particules **N-SD** dans la figure 1, on constate que le sulfate de dextrane est un polymère qui possède des groupes sulfate à sa périphérie, chargés négativement. Ainsi, ces particules **N-SD** s'apparentent à des micelles, les « têtes hydrophiles » étant constituées des pôles anioniques sulfate :



Ainsi, ces particules sont a priori très solubles dans l'eau, avec laquelle s'établissent des **interactions ion-dipôle**, ainsi que des **liaisons hydrogène** au niveau des têtes hydrophiles :



En outre, en raison de leur surface anionique, les particules **N-SD** se repoussent entre elles par **répulsion électrostatique**, ce qui limite l'agrégation des particules.

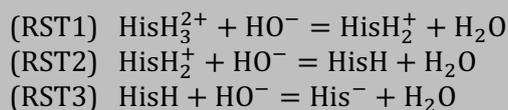
Partie II : Autour de l'imidazole

Titration d'une solution d'histidine

1) Un pH-mètre est un voltmètre, qui mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes suivantes :

- une **électrode de verre**, dont la partie active est une membrane de verre fine qui se polarise selon le pH de la solution ;
- une **électrode de référence** redox, par exemple une électrode de référence au calomel.

2) La courbe pH-métrique obtenue fait apparaître **3 sauts de pH** (le deuxième est plutôt une vague, mais tout de même nettement perceptible). Comme on titre le triacide HisH_3^{2+} par la soude, c'est-à-dire par les ions HO^- , cela révèle qu'il se produit **successivement** les trois réactions support de titrage suivantes :



3) Tout d'abord, en lisant le protocole indiqué, on constate que le titrage est réalisé sur un **prélèvement** de la solution (S). On note n_1 la quantité de HisH_3^{2+} apporté dans ce prélèvement de volume V_1 . Le titrage consiste à déterminer la valeur de n_1 , que l'on reliera à la quantité n_0 cherchée par :

$$n_1 = \left(\frac{n_0}{V_0}\right) V_1$$

L'analyse de la courbe de titrage fournie permet de localiser précisément deux sauts de pH :

- le premier entre les points 3,6 et 3,8 mL, ce qui permet de déterminer le volume équivalent de (RST1) à $V_{E1} = 3,7$ mL, avec une incertitude : $u(V_{E1}) = \frac{0,1 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,058$ mL.

On pourrait ainsi déterminer la valeur de n_1 par la définition de l'équivalence de (RST1) :

$$n_1 = CV_{E1}$$

- le troisième, entre les points 11,0 et 11,2 mL, ce qui permet de déterminer le volume équivalent de (RST3) à $V_{E3} = 11,1$ mL, avec une incertitude : $u(V_{E3}) = \frac{0,1 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 0,058$ mL.

L'incertitude absolue $u(V_{E3})$ est la même que $u(V_{E1})$, mais comme V_{E3} est environ trois fois plus grand que V_{E1} , l'incertitude relative $\frac{u(V_{E3})}{V_{E3}}$ est trois fois plus faible que $\frac{u(V_{E1})}{V_{E1}}$. **Il est donc**

plus précis d'utiliser la valeur V_{E3} que la valeur V_{E1} .

Afin de déterminer la valeur de n_1 à partir de V_{E3} , il faut prendre en compte le fait que le volume V_{E3} correspond à la quantité d'ions HO^- qui a été nécessaire pour réaliser **les trois** réactions support de titrage successivement, la relation est donc :

$$CV_{E3} = 3 \times n_1$$

Finalement, on en déduit :

$$n_1 = \frac{CV_{E3}}{3}$$

... et donc :

$$n_0 = \frac{n_1 V_0}{V_1} = \frac{CV_{E3} V_0}{3V_1} = 4,9333 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La seule incertitude non négligeable étant celle liée à la détermination de V_{E3} , on déduit :

$$\frac{u(n_0)}{n_0} \approx \frac{u(V_{E3})}{V_{E3}} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ (0,52\%)}$$

Par conséquent :

$$u(n_0) = 5,2 \cdot 10^{-3} \cdot n_0 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

En conclusion :

D'après ce titrage, on peut déterminer que la quantité d'histidine valait :
 $n_0 = 4,933 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
avec une incertitude $u(n_0) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

4) Dans le cadre de l'hypothèse où seuls les bilans de matière des réactions support de titrage, supposées quantitatives, seraient à prendre en compte pour déterminer les quantités des différentes formes de l'histidine au cours du titrage, on établit :

- qu'entre $V = 0$ et V_{E1} , les quantités de HisH_3^{2+} et de HisH_2^+ passent respectivement de n_1 à 0 et de 0 à n_1 de manière affine ; on a donc en principe $[\text{HisH}_3^{2+}] = [\text{HisH}_2^+] = \frac{n_1}{2V_{sol}}$ à la demi-équivalence de (RST1), soit à $V = \frac{V_{E1}}{2} = 1,85 \text{ mL}$.

- qu'entre $V = V_{E1}$ et V_{E2} , les quantités de HisH_2^+ et de HisH passent respectivement de n_1 à 0 et de 0 à n_1 de manière affine ; on a donc en principe $[\text{HisH}_2^+] = [\text{HisH}] = \frac{n_1}{2V_{sol}}$ à la demi-équivalence de (RST2), soit à $V = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 5,5 \text{ mL}$ (la valeur de V_{E2} est estimée à $V_{E2} = 7,3 \text{ mL}$).

- qu'entre $V = V_{E2}$ et V_{E3} , les quantités de HisH et de His^- passent respectivement de n_1 à 0 et de 0 à n_1 de manière affine ; on a donc en principe $[\text{HisH}] = [\text{His}^-] = \frac{n_1}{2V_{sol}}$ à la demi-équivalence de (RST3), soit à $V = \frac{V_{E2} + V_{E3}}{2} = 9,2 \text{ mL}$.

Ainsi :

- à $V = \frac{V_{E1}}{2} = 1,85 \text{ mL}$, on devrait lire : $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 1,8$. On constate que ce n'est pas le cas, le pH étant supérieur à 2 ! En effet, à un pH aussi bas, la concentration $[\text{H}^+] \approx 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ n'est pas négligeable. Ceci est dû au fait que l'acidité de HisH_3^{2+} est trop forte pour qu'on puisse négliger la réaction : $\text{HisH}_3^{2+} = \text{HisH}_2^+ + \text{H}^+$. Sur un simulateur, on verrait que les courbes $n_{\text{HisH}_3^{2+}}$ et $n_{\text{HisH}_2^+} = f(V)$ seraient fortement courbées et non pas affines dans cette partie du titrage.

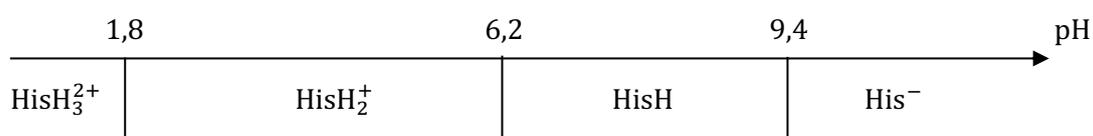
- à $V = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2} = 5,5 \text{ mL}$, on lit : $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 6,2$. Les concentrations de H^+ et HO^- étant infime à ce pH (inférieures à $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), il est raisonnable ici de penser que toutes les réactions secondaires sont bien négligeables et que ce résultat est valide.

- à $V = \frac{V_{E2} + V_{E3}}{2} = 9,2 \text{ mL}$ on lit : $\text{pH} = \text{p}K_{a3} = 9,4$. Les concentrations de H^+ et HO^- étant très faibles à ce pH ($[\text{HO}^-] < 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) il est raisonnable, ici également, de penser que toutes les réactions secondaires sont bien négligeables et que ce résultat est valide.

En conclusion :

$$\text{p}K_{a2} = 6,2 ; \text{p}K_{a3} = 9,4$$

5) Diagramme de prédominance de l'histidine :



Utilisation de l'imidazole comme catalyseur

6) La concentration du catalyseur peut a priori varier lors d'une transformation car, même s'il est régénéré en fin de réaction, il peut temporairement participer au mécanisme réactionnel.

Toutefois, on indique ici que la concentration de l'imidazole Im est « suffisamment grande » par rapport à celle du réactif $R'COOR$. Cela suggère que, même si une partie de Im s'associe au réactif, cela ne modifiera que de manière négligeable sa concentration.

On peut donc considérer que, durant toute la réaction :

$$[Im] \approx Cte \approx [Im]_0$$

Ainsi, la loi de vitesse se simplifie en :

$$v \approx (k_0 + k_{cat} \cdot [Im]_0) \cdot [R'COOR] = k_{obs} \cdot [R'COOR]$$

... qui est bien l'expression d'une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à $R'COOR$.

En grand excès d'imidazole, la loi de vitesse devient : $v = k_{obs} \cdot [R'COOR]$
avec $k_{obs} = k_0 + k_{cat} \cdot [Im]_0$

7) Par bilan de matière de la réaction, on exprime les concentrations du réactif $R'COOR$ et du produit RO^- à différents instants, sachant que la réaction est quantitative aux temps longs :

| | $[R'COOR]$ | $[RO^-]$ |
|---------------------------|------------|---------------|
| À $t = 0$ | C_0 | 0 |
| À t | $C_0 - x$ | x |
| À $t \rightarrow +\infty$ | traces | $\approx C_0$ |

La vitesse de la réaction est **définie** par : $v = \frac{dx}{dt}$.

Comme $v = k_{obs} \cdot [R'COOR]$ (question précédente), on en déduit l'équation différentielle en x :

$$\frac{dx}{dt} = k_{obs}(C_0 - x)$$

Pour résoudre cette équation, on peut procéder par séparation des variables :

$$\frac{dx}{C_0 - x} = k_{obs} \cdot dt$$

Et en intégrant entre l'instant initial, où $x = 0$ et un instant quelconque d'avancement $x(t)$:

$$\int_0^{x(t)} \frac{dx}{C_0 - x} = k_{obs} \cdot \int_0^t dt'$$

$$[-\ln(C_0 - x)]_0^{x(t)} = k_{obs} \cdot t$$

$$\ln(C_0 - x(t)) - \ln C_0 = -k_{obs} \cdot t$$

$$C_0 - x(t) = C_0 \cdot \exp(-k_{obs}t)$$

D'où la relation recherchée :

$$x(t) = C_0 \cdot (1 - \exp(-k_{obs}t))$$

8) L'unique espèce absorbant la lumière est le produit RO^- , dont on note ϵ le coefficient d'absorption molaire à 400 nm. Dans une cuve de longueur optique ℓ , la loi de Beer-Lambert permet d'exprimer l'absorbance par :

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot [RO^-]$$

Ainsi :

$$\text{- à un instant } t : A(t) = \epsilon \cdot \ell \cdot x(t) = \epsilon \ell C_0 \cdot (1 - \exp(-k_{obs}t))$$

$$\text{- aux temps longs } t \rightarrow +\infty : A_\infty = \epsilon \ell C_0$$

On en déduit :

$$A(t) = A_\infty \cdot (1 - \exp(-k_{obs}t))$$

9) Afin de linéariser l'expression précédente, on isole tout d'abord l'exponentielle :

$$\frac{A(t)}{A_\infty} = 1 - \exp(-k_{obs}t)$$

$$\exp(-k_{obs}t) = 1 - \frac{A(t)}{A_\infty} = \frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty}$$

L'absorbance étant proportionnelle à la concentration du produit, elle ne fait qu'augmenter durant la transformation, donc $A_\infty - A(t) > 0$ à tout instant. On peut donc passer au logarithme :

$$\ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty}\right) = -k_{obs}t$$

Il y a donc une **relation de proportionnalité entre $y = \ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty}\right)$ et le temps t** , de coefficient de proportionnalité $-k_{obs}$.

Si on souhaite valider que les résultats expérimentaux suivent bien cette loi, on peut porter les points $(t_i; y_i)$ sur un graphe (abscisse $x = t$, ordonnée $y = \ln\left(\frac{A_\infty - A(t)}{A_\infty}\right)$), réaliser une régression linéaire, vérifier que les points sont répartis aléatoirement tout autour de la droite et sont tous très proches de celles-ci (mais il faudrait disposer des incertitudes $u(y_i)$ pour en juger) et que l'ordonnée à l'origine est assez faible (de l'ordre de grandeurs des valeurs $u(y_i)$). L'opposé du coefficient directeur de la droite de régression linéaire est alors une bonne estimation de k_{obs} .

N.B. Comme il s'agit ici d'une relation linéaire, la meilleure méthode pour obtenir k_{obs} et son incertitude serait de procéder de la manière suivante :

- on calcule toutes les valeurs de $k_{obs,i} = -\frac{y_i}{t_i}$ à partir des N points expérimentaux dont on dispose ;

- on calcule la moyenne $\overline{k_{obs,i}}$ de toutes ces valeurs, et l'écart-type non biaisé σ_{N-1}

- on conclut : la meilleure valeur de k_{obs} est $\overline{k_{obs,i}}$ avec une incertitude-type $u(k_{obs}) = \frac{\sigma_{N-1}}{\sqrt{N}}$

10) Comme on l'a établi à la question 6, la constante k_{obs} suit une relation affine en fonction de $[Im] \approx [Im]_0$:

$$k_{obs} = k_0 + k_{cat} \cdot [Im]$$

Afin de valider cette loi et d'obtenir les valeurs de k_0 et k_{cat} :

- on porte les points expérimentaux $([Im]_i; k_{obs,i})$ sur un graphe (abscisse $x = [Im]$, ordonnée $y = k_{obs}$) ;

- on réalise une régression linéaire ; on trace la droite de régression et on constate le bon alignement des points (répartition aléatoire, proximité à la droite de régression compte tenu des incertitudes...);

- par identification, l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est k_0 et le coefficient directeur est k_{cat} .

On trouve ici, en effectuant la régression linéaire avec une calculatrice :

$$k_0 = 4,39 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$
$$k_{cat} = 0,1303 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

11) Pour déterminer l'incertitude sur les paramètres de la régression linéaire par la méthode Monte-Carlo, on procède ainsi :

- pour chacune des 5 valeurs de $[I_m]$ du tableau, on réalise un tirage d'une valeur aléatoire de k_{obs} dans l'intervalle $[0,99k_{obs}; 1,01k_{obs}]$; on réalise alors la régression linéaire avec ces valeurs de k_{obs} pour obtenir une ordonnée à l'origine a et un coefficient directeur b ;
- on recommence un millier de fois l'étape précédente (réalisation d'une boucle ou recopiage de la formule dans un grand nombre de colonne d'un tableur) ; on stocke toutes les ordonnées à l'origine a_i et les coefficients directeurs b_i ;
- on calcule l'écart-type non biaisé des valeurs de a_i et de b_i obtenues, ce qui donne l'estimation des incertitudes $u(k_0)$ et $u(k_{cat})$ respectivement.