

**Problème I-4 : Etude cinétique de la libération
de proton par les complexes de fer(III).**

Énoncé

Les "sidérophores" sont des agents chélateurs naturels ayant une haute affinité pour le fer(III), synthétisés par des microorganismes afin de pallier la carence en fer du milieu. Ces molécules possèdent généralement trois groupes bidentés qui peuvent être des catécholates ou des hydroxamates. Le "ferrichrome" est un des principaux représentants des sidérophores à groupements hydroxamates. Nous allons étudier la cinétique de formation d'un complexe du fer(III), FeL , où L^{3-} est un ligand semblable au ferrichrome. *Toutes les réactions intervenant dans cette partie sont étudiées à la température de 25°C.*

1- Préliminaires :

On considère une réaction totale : $A \rightarrow B$, de constante de vitesse k .

Cette réaction est étudiée en mesurant une propriété physique D proportionnelle aux concentrations des deux espèces en solution : $D = D_S + \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B]$ (1) avec D_S la valeur de D pour le solvant pur et $\epsilon_A \neq \epsilon_B$.

1a- Citer deux grandeurs physiques répondant à cette loi.

1b- Montrer que lorsque la réaction est d'ordre 1 par rapport à A , on vérifie l'équation (2) :

$$\ln |D_t - D_\infty| = \ln |D_0 - D_\infty| - k \cdot t \quad (2)$$

où D_t , D_0 , D_∞ représentent respectivement les valeurs de D à l'instant t , à l'instant initial $t = 0$ et pour $t \rightarrow \infty$.

Le temps est réputé infini lorsqu'il atteint 10 fois le temps de demi-réaction.

2- Etude de la réaction globale de la libération du fer par le proton.

Cette réaction s'écrit : $FeL + 3H^+ \rightarrow H_3L + Fe^{3+}$ (3)

2a- Cette écriture peut-elle représenter le mécanisme de la réaction ? Justifier votre réponse.

2b- On mélange rapidement une solution de FeL et une solution acide afin d'obtenir les concentrations initiales (en mol/L) :

$$[FeL]_0 = 10^{-4}; \quad [H^+]_0 = 0,88.$$

L'absorbance D de cette solution est mesurée en fonction du temps à la longueur d'onde de 440 nm. A cette longueur d'onde, seul le complexe FeL présente une absorbance notable.

t(s)	D
20	0,0661
50	0,0492
100	0,0298
200	0,0108
1000	0,0028

- i-* Montrer que l'ordre global est égal à l'ordre partiel par rapport à FeL.
- ii-* Montrer *graphiquement* que la réaction est d'ordre 1. Calculer sa constante de vitesse apparente k_{obs} ainsi que l'absorbance de la solution à l'instant initial (D_0). On admettra que la durée de 1000s est assimilable au temps infini. Calculer le temps de demi-réaction et montrer que cette approximation est justifiée.

2c- On donne ci-dessous les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{obs} en fonction de la concentration initiale $[H^+]_0$ dans le mélange, la concentration initiale du fer étant toujours : $[FeL]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[H^+]_0$ (mol.L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,1	0,0045
0,2	0,0053
0,3	0,0062
0,4	0,0071
0,5	0,0083
0,6	0,0090

L'étape limitante de la réaction globale (3) se déroule suivant deux chemins parallèles : une réaction du premier ordre par rapport à H^+ et une réaction indépendante de la concentration $[H^+]$.

Calculer *graphiquement* les constantes de vitesse vraies k_H et k de ces deux étapes limitantes et préciser les unités.

2d- L'absorbance D_0 du mélange au temps initial calculée à partir de l'absorbance des solutions séparées est : $D_0 = 0,2$. Comparer cette valeur à la valeur de D_0 trouvée à la question **2b**.

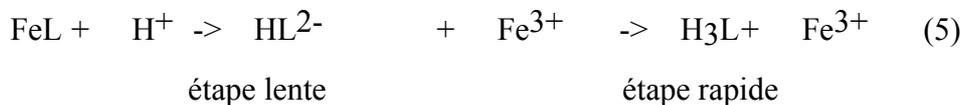
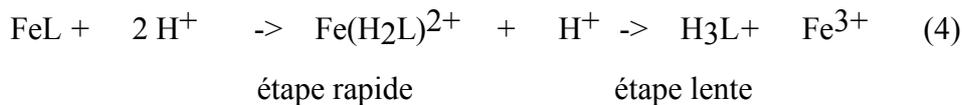
On cherche à expliquer cette différence. Pour cela, on sait que :

- seuls les complexes FeL , Fe(HL)^+ et $\text{Fe(H}_2\text{L)}^{2+}$ absorbent à 440 nm ;
- le coefficient d'extinction ϵ de ces complexes est d'autant plus élevé que ceux-ci sont moins protonés :

$$\epsilon_{\text{FeL}} > \epsilon_{\text{Fe(HL)}^+} > \epsilon_{\text{Fe(H}_2\text{L)}^{2+}}$$

- l'appareillage utilisé ne permet pas de mettre en évidence des réactions dont le temps de demi-réaction est inférieur à 0,1s.

- i-** Quelle est l'espèce prédominante absorbante dans la solution au moment où débutent les mesures de D ?
- ii-** Effectuer un choix entre les deux mécanismes proposés ci-dessous pour le chemin réactionnel dépendant de $[\text{H}^+]$, (équations 4 et 5), et justifier votre choix.



- iii-** En déduire l'équation chimique correspondant à l'étape limitante de ce mécanisme.

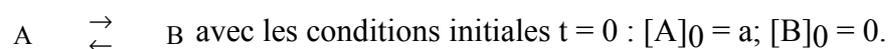
3- Etude de la première étape de la réaction de libération du fer(III) par H^+ .

On étudie les premiers instants de la réaction globale (3) à l'aide d'un appareillage destiné à l'étude des réactions rapides. Les concentrations des réactifs après mélange sont (en mol.L^{-1}) :

$$[\text{FeL}] = 10^{-4}; [\text{H}^+]_0 = 0,1$$

La réaction est étudiée par spectrophotométrie, toujours à 440 nm.

3a- On considère deux réactions opposées du premier ordre, de constante k_1 et k_{-1} pour le sens direct et indirect respectivement :



On convient d'appeler *temps de demi-équilibre* $\tau_{1/2}$, le temps nécessaire pour que $[\text{B}]$ atteigne la valeur $[\text{B}]_{\text{éq}} / 2$, c'est à dire la demi-concentration à l'équilibre.



i- Calculer $\tau_{1/2}$ en fonction de k_1 et k_{-1} .

ii- Que devient $\tau_{1/2}$ lorsque $k_1 \gg k_{-1}$?

3b- On admet que la première étape de la réaction (3) consiste en un équilibre de protonation :



de constante k_1 et k_{-1} pour le sens direct et indirect respectivement

Calculer les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} sachant que le temps de demi-équilibre est de 5,3 millisecondes. On considère que la constante d'équilibre est égale à :

3c- Proposer un mécanisme rendant compte de la réaction globale (3) et compatible avec tous les résultats des questions **I-2** et **I-3**.

Correction :

1a- L'absorbance, la conductivité ou le pouvoir rotatoire suivent ce type de loi. En effet :

Loi de Beer Lambert sur l'absorbance : $A = l \cdot \sum_i (\epsilon_{S_i}^{\lambda, T} \cdot [S_i])$

avec l longueur de cellule, $\epsilon_{S_i}^{\lambda, T}$ coefficient d'absorption molaire de S_i et $[S_i]$ concentration de la substance S_i qui absorbe.

Conductivité : $\sigma = \sum_i (\lambda_{S_i^{z_i}} \cdot [S_i^{z_i}])$

avec $\lambda_{S_i^{z_i}}$ conductivité molaire de l'espèce ionique $S_i^{z_i}$ de charge z_i et $[S_i^{z_i}]$ concentration de l'espèce ionique $S_i^{z_i}$

Loi de Biot : $\alpha = \sum_i ([\alpha_{S_i}]_D \cdot [S_i])$

avec $[\alpha_{S_i}]_D$ pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce optiquement active S_i et $[S_i]$ concentration de la substance S_i qui absorbe.

Bilan de matière :

	A	\xrightarrow{k}	B
instant initial $t = 0$	a_0		0
instant courant t	$a_0 - x$		x
à un instant infini	0		a_0

1b- $D_t = D_S + \epsilon_A (a_0 - x) + \epsilon_B x$; $D_0 = D_S + \epsilon_A a_0$; $D_\infty = D_S + \epsilon_B a_0$.

$D_t - D_\infty = (\epsilon_A - \epsilon_B)(a_0 - x)$ et $D_0 - D_t = (\epsilon_A - \epsilon_B)x$.

Comme la réaction est d'ordre 1 : $v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$

soit après intégration : $[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$

c-à-d : $a_0 - x = a_0 \cdot \exp(-kt)$ ou $\ln(a_0 - x) = \ln a_0 - kt$

soit : $\ln|D_t - D_\infty| = \ln|D_0 - D_\infty| - kt$ CQFD.

2a- Il s'agirait d'un processus tétramoléculaire peu probable car la rencontre simultanée de 4 molécules est peu probable.

2b- $[H^+] \gg [FeL]_0$: il y a dégénérescence de l'ordre c-à-d la concentration en protons peut être considérée comme constante.

On trace $\ln(D)$ en fonction du temps (seul le complexe FeL absorbe à 440 nm) ; on obtient une droite de pente : $-k_{obs}$

$$\text{soit : } k_{obs} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

L'ordonnée à l'origine vaut : $D_0 = 0,085$;

Le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 vaut : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

Application numérique : $\tau_{1/2} = 60 \text{ s} \ll 1000 \text{ s}$.

2c- $k_{obs} = k_H [H^+] + k$.

On trace k_{obs} en fonction de $[H^+]$.

On trouve $k = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $k_H = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

2d- L'absorbance initiale D_0 est bien plus élevée que celle calculée par extrapolation de la courbe $\ln D$ en fonction de t . Il y a donc consommation rapide de FeL (de coefficient d'extinction molaire élevé) ; ceci permet donc d'expliquer une forte diminution de D_0 . On peut donc supposer que le mécanisme 4 correspond à l'étape limitante du mécanisme puisqu'il y a consommation rapide de FeL en $Fe(H_2L)^{2+}$ de coefficient d'extinction molaire faible. Donc $D_t < D_0$ pour $t > 0$.

3a- $[B]_{(t)} = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}} [1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]]$;

On obtient : $[B]_{\text{éq}} = \frac{k_1 \cdot a}{k_1 + k_{-1}}$ et $[A]_{\text{éq}} = \frac{k_{-1} \cdot a}{k_1 + k_{-1}}$,

d'où $K_{\text{éq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

On a donc : $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \left[\ln 2 - \ln \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \right]$.

Si $k_1 \gg k_{-1}$ alors $\frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \approx \frac{k_1}{k_1} = 1$ d'où $\tau_{1/2} \approx \frac{\ln 2}{k_1}$

3b- $[H^+] \gg [FeL]_0$, on est donc ramené au cas précédent question **3a** :

de $\tau_{1/2} = 5,3s$, on tire $k_1 = 133 s^{-1}$ et de $K_{\text{éq}}$, on en déduit $k_{-1} = 1 s^{-1}$

3c- On peut alors proposer le mécanisme suivant :

