

# PCSI 2016/2017

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°3

### PARTIE 1 : Le chrome

#### Configuration électronique et tableau périodique

1) Règle de Klechkowski :

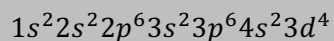
Les orbitales atomiques se remplissent dans l'ordre croissant de la somme  $n + \ell$  et, en cas d'égalité, dans l'ordre croissant de  $n$ .

( $n$  : nombre quantique secondaire ;  $\ell$  : nombre quantique secondaire, ou azimutal)

Remarque : on peut aussi présenter cette règle sous forme de la méthode « diagonale », en expliquant comment on l'utilise :

1s  
2s 2p  
3s 3p 3d  
4s 4p 4d 4f  
5s 5p 5d 5f ...  
6s 6p 6d ... ..

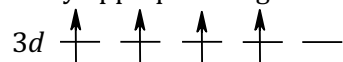
2) On sait que le chrome est le premier élément de la colonne n°6 du tableau périodique, c'est-à-dire la 4<sup>ème</sup> colonne du bloc  $d$ . On applique donc la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer la première configuration en  $d^4$ , ce qui donne :



Les OA de valence sont celles de nombre quantique principal  $n$  le plus élevé, ici l'OA 4s, ainsi que les OA incomplètes de  $n$  inférieur, ici les OA 3d.

Les OA de valence du chrome sont les OA 4s et 3d.

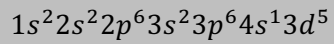
3) Selon la **règle de Hund**, lorsque plusieurs orbitales atomiques de même énergie sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'OA à spins parallèles avant de s'apparier. Les orbitales pleines contiennent nécessairement des paires d'électrons. Les électrons célibataires ne peuvent donc être que dans les OA 3d. On y applique la règle de Hund :



On prévoit donc, dans l'hypothèse où la configuration électronique qu'on a écrite est celle de l'état fondamental :

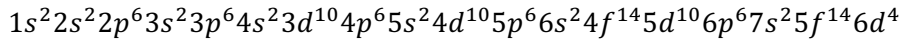
Le chrome devrait posséder 4 électrons célibataires.

4) Le chrome admet **six électrons de valence** répartis dans les OA 4s et 3d. Comme il y a une OA 4s et cinq OA 3d, le seul moyen d'obtenir en définitive 6 électrons célibataires est de remplir chaque OA avec un électron... ce qui conduit à la répartition  $4s^1 3d^5$  pour les électrons de valence. La configuration électronique correcte de l'état fondamental du chrome est donc :



5) Le seaborgium étant situé dans la colonne du chrome, on en déduit que sa configuration électronique qui respecterait rigoureusement la règle de Klechkowski devrait se terminer en  $d^4$ . De plus, on sait que le noyau de numéro atomique le plus élevé qu'on ait réussi à synthétiser à ce jour possède le numéro atomique  $Z = 118$ .

Pour trouver la configuration électronique théorique du seaborgium, on suit donc la règle de Klechkowski jusqu'à rencontrer la configuration se terminant par  $d^4$  ayant le nombre d'électrons le plus proche possible de 118 sans le dépasser. On trouve :



On compte ainsi 106 électrons :

Le numéro atomique du seaborgium est  $Z = 106$ .

Cet élément fait partie des éléments « super-lourds ». Il s'agit d'éléments artificiels, synthétisés dans des accélérateurs de particules. Leurs noyaux sont très instables, très radioactifs, avec une demi-vie très courte. On n'a jamais réussi à synthétiser assez d'atomes pour en faire un corps pur et avoir le temps de l'étudier...

### Isotopie et masse molaire

6) Deux atomes sont des **isotopes** s'ils font partie du même élément chimique (même numéro atomique  $Z$ ) mais que leurs noyaux ont des masses différentes.

Des isotopes ont donc dans leur noyau :

- le même nombre  $Z$  de protons ;
- des nombres  $N$  de neutrons différents.

Le nombre désignant un isotope est le nombre de masse  $A$ , c'est-à-dire le nombre total de nucléons (protons+neutrons). Le noyau de  $^{50}\text{Cr}$  possède ainsi :

$A = 50$  nucléons, dont  $Z = 24$  protons et  $N = A - Z = 26$  neutrons.

Le numéro atomique  $Z = 24$  s'obtient en comptant les électrons de la configuration électronique de l'atome neutre, déterminée à la question 2 (ou 4).

7) La masse molaire du chrome naturel est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes pondérée par l'abondance naturelle.

Or on sait que la masse molaire d'un isotope vaut  $M(^A\text{Cr}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , avec une précision de l'ordre de  $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . On trouve donc :

$$M(\text{Cr}) = \frac{4,3 \times 50,0 + 83,8 \times 52,0 + 9,5 \times 53,0 + 2,4 \times 54,0}{100} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cr}) = (52,1 \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

### Énergies d'ionisation successives

8) Comme on l'a dit précédemment (question 4), le chrome a **six électrons de valence**.

L'énergie de 7<sup>ème</sup> ionisation correspond à l'arrachage d'un 7<sup>ème</sup> électron, qui est donc un électron de cœur.

Les électrons de cœur sont très difficiles à ioniser car ils font partie de couches électroniques internes, plus proches du noyau.

9) Pour ioniser un atome par la lumière, il faut que les photons possèdent une énergie supérieure à l'énergie de première ionisation  $E_{i,1}$ .

Or l'énergie d'un photon correspondant à un rayon lumineux monochromatique de fréquence  $\nu$  et de

longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière.

On exprime donc la condition :

$$E_{\text{photon}} > E_{i,1}$$

$$\frac{hc}{\lambda} > E_{i,1}$$

$$\lambda < \frac{hc}{E_{i,1}}$$

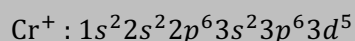
La longueur d'onde du rayonnement doit être inférieure à la valeur :

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{E_1} = 183 \text{ nm}$$

*Attention aux unités lors de l'application numérique !  $h$  et  $c$  étant donnés en unités SI, il faut convertir l'énergie d'ionisation en joules (rappel :  $1 \text{ eV} = e \times (1 \text{ V}) = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) et on obtient la longueur d'onde en mètres.*

**10)** Pour obtenir la configuration électronique d'un cation, on écrit la configuration électronique de l'atome neutre, ici  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , et on retire l'électron le plus facile à arracher, c'est-à-dire celui de l'OA la plus haute en énergie, qui est l'OA  $4s$ .

On en déduit :



### La réactivité du chrome

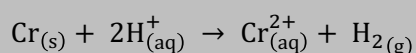
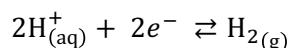
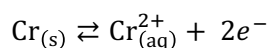
**11)** Le gaz inflammable reconnaissable au jappement lorsqu'on présente une allumette à la sortie du tube à essais est

le dihydrogène  $\text{H}_2$ .

**12)** Le chrome métallique disparaît et on le retrouve sous forme d'ions  $\text{Cr}^{2+}$  : il cède donc des électrons, il est oxydé. Les électrons sont captés par les ions  $\text{H}^+$  pour donner  $\text{H}_2$  : les ions  $\text{H}^+$  sont réduits :

Le chrome est un réducteur.

**13)** Comme on est en solution aqueuse, on peut, si on le souhaite, écrire les deux demi-équations électroniques et les additionner pour faire disparaître les électrons échangés :



**14)** Le fluor fait partie de la **colonne n°17** du tableau périodique.

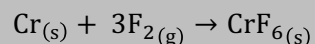
Le fluor est un halogène.

**15)** Le fluor étant situé en haut à droite du tableau périodique, son électronégativité est très élevée. Le gaz  $\text{F}_2$  est un oxydant très puissant. Le fluor ( $1s^2 2s^2 2p^5$ ) tend à capter un électron supplémentaire

pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit (néon) et devenir ainsi l'ion  $F^-$ . On a dit précédemment que le chrome possédait six électrons de valence. Dans les conditions drastiques dans lesquelles cette expérience est conduite (haute pression, température élevée, oxydant très puissant  $F_2$ ), on obtient une oxydation poussée du chrome, qui le conduit à perdre ses six électrons de valence : il devient donc  $Cr^{6+}$ .

Dans  $CrF_6$ , on trouve les ions  $F^-$  et  $Cr^{6+}$ .

16) Équation de la réaction :



17) Le chrome résiste très bien à l'oxydation dans des conditions d'utilisation courantes, car il tend à se recouvrir d'une **couche très fine d'oxyde, adhérente et étanche**, qui le protège de l'action oxydante de l'eau et du dioxygène de l'air.

18) Un métal noble est un métal insensible à l'oxydation par l'eau et par le dioxygène pour des raisons thermodynamiques. Il ne se corrode pas. L'or et le platine sont des métaux nobles car ils sont très peu réducteurs.

Le chrome **n'est pas** un métal noble dans le sens où il est bon réducteur, comme l'ont montré les réactions précédentes. Il est thermodynamiquement oxydable par l'eau ou le dioxygène. Cependant, **il se comporte comme** un métal noble dans les conditions usuelles, en raison de sa couche d'oxyde imperceptible, qui le protège remarquablement bien de la corrosion (blocage cinétique).

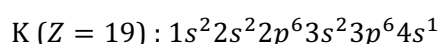
### Préparation du chrome par aluminothermie

19)  $Cr_2O_3$  est formellement constitué d'ions  $O^{2-}$  et d'ions  $Cr^{3+}$ . En passant de  $Cr_2O_3$  à Cr métallique, le chrome gagne donc des électrons : il est **réduit**.

Pour l'aluminium, c'est l'inverse. Il passe de Al métallique à des ions  $Al^{3+}$  dans  $Al_2O_3$ . Il perd donc des électrons : il est **oxydé**.

Dans la réaction d'aluminothermie, l'aluminium (qui est un excellent réducteur) se trouve oxydé et le chrome est réduit en chrome métallique.

20) On écrit la configuration électronique du potassium :



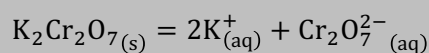
La configuration se termine par  $4s^1$  : le potassium est donc dans la 1<sup>ère</sup> colonne du bloc s, c'est-à-dire la première colonne du tableau périodique.

Le potassium est un métal alcalin.

Étant très peu électronégatif, cet élément tend à perdre son unique électron de valence et à se retrouver sous forme de cation  $K^+$ . Comme  $K_2Cr_2O_7$  est un sel neutre, on en déduit que l'ion dichromate est l'ion :



21) On a identifié les ions constitutifs du dichromate de potassium dans la question précédente. La dissolution d'un sel ionique consiste en la dispersion de ses ions dans le solvant, l'équation est donc :



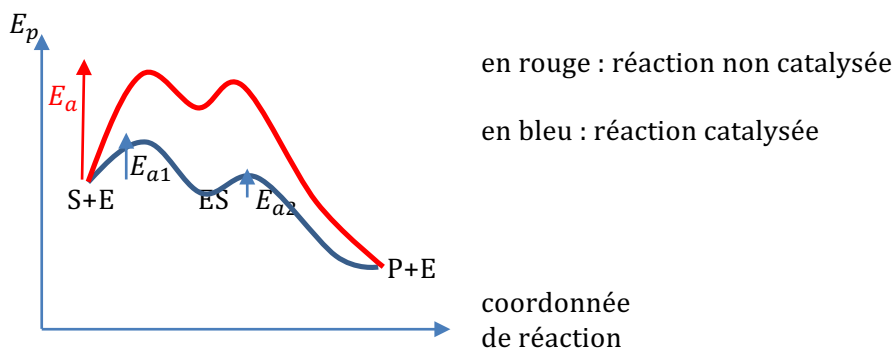
## PARTIE 2 : Cinétique de l'oxydation d'un alcool

### Catalyse enzymatique

1) Lorsque l'enzyme est présente, cela ouvre un **autre mécanisme** pour la réaction (celui qui est indiqué dans l'énoncé et qui passe par l'intermédiaire réactionnel ES).

Ce nouveau mécanisme ne possède que des étapes « faciles », c'est-à-dire à faible énergie d'activation, alors que le mécanisme non catalysé possède au moins une étape difficile, à énergie d'activation élevée.

Ceci peut se visualiser sur le profil énergétique suivant, où on fait l'hypothèse d'un mécanisme en deux étapes pour la réaction non catalysée, dont la première est cinétiquement déterminante :



2) L'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) s'applique à un **intermédiaire réactionnel**, a priori très réactif, dont **la concentration reste infime par rapport à celles des réactants**. Elle exprime qu'au bout d'une courte durée d'induction, **la vitesse à laquelle cet intermédiaire est créé est sensiblement égale à la vitesse à laquelle il est détruit**.

3) On applique l'AEQS à l'intermédiaire ES. Pour cela, on exprime sa variation temporelle par combinaison des vitesses :

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2$$

Ce qui signifie qu'il est créé à la vitesse  $v_1$  et détruit à la vitesse  $v_{-1} + v_2$ . Par application de l'AEQS, on obtient donc :

$$v_1 \approx v_{-1} + v_2$$

Comme il s'agit d'un mécanisme, les étapes sont des actes élémentaires, on peut donc exprimer les vitesses par la loi de Van't Hoff, ce qui donne :

$$k_1[\text{E}][\text{S}] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

La relation demandée doit exprimer [ES] en fonction de la concentration apportée d'enzyme  $e_0$ , et non pas de sa concentration [E] à l'instant  $t$ . Il faut donc utiliser la conservation de la matière en enzyme : à un instant donné, l'enzyme est soit sous forme libre, soit elle s'est associée à S pour former l'intermédiaire ES, donc  $e_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$ . On en déduit :  $[\text{E}] = e_0 - [\text{ES}]$ , ce qui permet d'écrire :

$$k_1(e_0 - [\text{ES}])[S] = (k_{-1} + k_2)[\text{ES}]$$

$$k_1 e_0 [S] = (k_{-1} + k_2 + k_1 [S]) [\text{ES}]$$

Et finalement :

$$[\text{ES}] = \frac{k_1 e_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

4) Par définition, la vitesse de formation de P est  $v = \frac{d[\text{P}]}{dt}$ . D'après le mécanisme, on a directement :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2$$

On applique alors la loi de Van't Hoff à cet acte élémentaire, et on remplace la concentration de ES par l'expression établie à la question précédente :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2[ES]$$

$$v = \frac{k_1 k_2 e_0 [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]}$$

5) L'expression précédente n'est pas de la forme  $v = k[S]^\alpha$ , avec  $\alpha$  rationnel positif, puisque [S] figure comme terme d'une somme au dénominateur :

La réaction catalysée n'a pas d'ordre.

6) Premier cas : les constantes cinétiques sont telles que  $k_1[S] \gg k_{-1} + k_2$

Dans ce cas, l'expression de la vitesse se simplifie en :  $v \approx \frac{k_1 k_2 e_0 [S]}{k_1 [S]} = k_2 e_0$ .

La réaction a alors l'apparence d'une **réaction d'ordre 0**. La vitesse ne dépend pas de la concentration du réactif S, il ne sert à rien de l'augmenter, ça n'ira pas plus vite !

On voit également que dans ce cas,  $[ES] \approx e_0$  : il y a un phénomène de **saturation de l'enzyme**. Cela ne va pas plus vite, parce que toutes les enzymes sont « occupées » dans ES, qui se transforme difficilement en P selon (2), étape cinétiquement déterminante.

Pour accélérer la réaction, le seul moyen est d'augmenter la quantité  $e_0$  d'enzyme apportée.

Deuxième cas : les constantes cinétiques sont telles que  $k_1[S] \ll k_{-1} + k_2$

Dans ce cas, l'expression de la vitesse se simplifie en :  $v \approx \frac{k_1 k_2 e_0 [S]}{k_{-1} + k_2}$ .

La réaction a alors l'apparence d'une **réaction d'ordre 1**. La concentration d'enzyme reste très faible parce qu'elle est **très réactive** ( $k_{-1}$  et/ou  $k_2$  est très grand). En augmentant la concentration de S (ou de l'enzyme), on augmente directement la concentration de ES, on accélère donc la réaction.

## Oxydation du propan-2-ol

7) Pour déterminer le coefficient d'absorption molaire d'un soluté, il faut réaliser une **droite d'étalonnage**, en procédant comme suit :

- Réaliser différentes solutions aqueuses de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , à des concentrations  $c_i$  précises ;
- Mesurer pour chacune leur absorbance  $A_i$ , après avoir fait le blanc sur le spectrophotomètre avec une cuve d'eau distillée ;
- Porter sur un graphe les points  $(c_i; A_i)$ . Les points doivent être alignés avec l'origine, au moins pour des concentrations pas trop élevées, conformément à la loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon \ell c$ . Dans la zone où les points sont alignés, réaliser une régression linéaire.
- La pente  $a$  de la droite de régression est assimilable à  $\epsilon \ell$ , conformément à la loi modèle de Beer-Lambert. On trouve donc  $\epsilon = \frac{a}{\ell}$ .

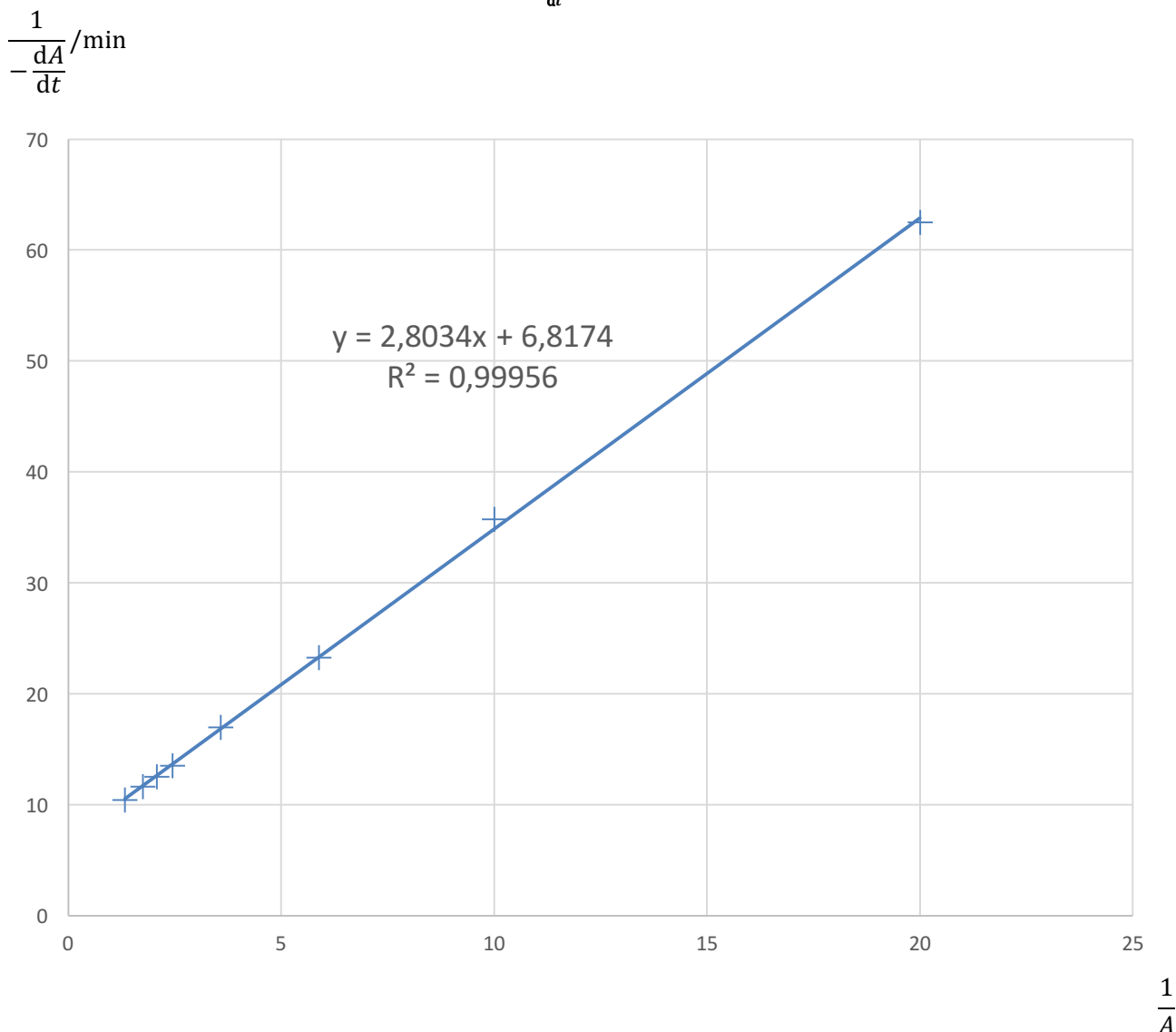
Cette valeur est d'autant plus fiable qu'il y a un grand nombre de points dans la zone d'alignement, qu'ils sont proches de la droite de régression, disposés sans courbure, que l'ordonnée à l'origine est faible...

8) Telle qu'elle est présentée dans l'énoncé, la loi liant  $-\frac{dA}{dt}$  à  $A$  n'est pas affine. Pour la rendre affine et pouvoir ainsi la vérifier au moyen d'un graphe et d'une régression linéaire, il faut **l'inverser**. On obtient :

$$\frac{1}{-\frac{dA}{dt}} = \frac{k_\alpha + k_\beta A}{A} = k_\beta + k_\alpha \cdot \frac{1}{A}$$

Ainsi, en portant  $\frac{1}{\frac{dA}{dt}}$  en fonction de  $\frac{1}{A}$  sur un graphe, on doit obtenir des **points alignés** si cette loi modèle est suivie.

Graphe :  $\frac{1}{\frac{dA}{dt}}$  en fonction de  $\frac{1}{A}$



On constate que les points sont bien alignés : très proches de la droite de régression et disposés sans courbure apparente. Ceci est confirmé par un coefficient de corrélation très satisfaisant  $R^2 \approx 0,9996$ . Nous disposons de 8 points, ce qui est satisfaisant pour une bonne fiabilité. On peut donc conclure :

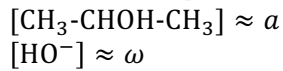
La loi modèle est bien suivie par les résultats expérimentaux.

Par identification entre l'équation de la droite de régression  $y = ax + b$  et la loi modèle, on en déduit :

$$\begin{aligned} k_\alpha &= a = 2,8 \text{ min} \\ k_\beta &= b = 6,8 \text{ min} \end{aligned}$$

**9)** On constate que les réactifs sont apportés dans des concentrations initiales dont les ordres de grandeur sont différents :  $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour le propan-2-ol et l'anion hydroxyde ;  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour l'anion hexacyanoferrate (III). Ce dernier est donc en très large défaut, ce qui implique que les concentrations du propan-2-ol et de l'ion hydroxyde ne peuvent rester que sensiblement constantes tout au long de la réaction : on se trouve dans une **situation de dégénérescence de l'ordre**. Seule la concentration de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  peut varier notablement, donc seul l'ordre éventuel par rapport à ce réactif peut être déterminé par le suivi cinétique.

On pourra écrire à chaque instant :



**10)** Comme l'indique l'énoncé, les trois intermédiaires réactionnels en concentration très faible auxquels on peut appliquer l'AEQS sont le complexe, Ru(IV) et Ru(V) :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{complexe}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 \approx v_{-1} + v_2 \\ \frac{d[\text{Ru(IV)}]}{dt} &= v_2 - v_3 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_2 \approx v_3 \\ \frac{d[\text{Ru(V)}]}{dt} &= v_3 - v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_3 \approx v_4 \end{aligned}$$

L'énoncé demande de trouver l'expression de  $-\frac{dc}{dt}$ , où  $c$  désigne la concentration de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . D'après le mécanisme, on a :

$$-\frac{dc}{dt} = -(-v_3 - v_4) = v_3 + v_4$$

Les deux dernières relations obtenues avec l'AEQS donnent :  $v_2 \approx v_3 \approx v_4$ , on a donc, dans ce cadre :

$$-\frac{dc}{dt} = 2v_2 = 2k_2[\text{complexe}]$$

**Il faut donc trouver l'expression de la concentration du complexe à partir des diverses relations dont on dispose**, qui sont :

- les trois relations issues de l'AEQS :

$$(1) \quad k_1[\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3][\text{Ru(VI)}] = (k_{-1} + k_2)[\text{complexe}]$$

$$(2) \quad k_2[\text{complexe}] = k_3c[\text{Ru(IV)}]$$

$$(3) \quad k_3[\text{Ru(IV)}] = k_4[\text{Ru(V)}]$$

- la conséquence du fait que le propanol ait été apporté en grand excès (question 9) :

$$(4) \quad [\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3] = \text{Cte} = a$$

- le bilan de matière en catalyseur, qui se répartit dans le complexe et dans toutes les autres espèces contenant le ruthénium :

$$(5) \quad e = [\text{complexe}] + [\text{Ru(IV)}] + [\text{Ru(V)}] + [\text{Ru(VI)}]$$

Comme on cherche l'expression de  $[\text{complexe}]$ , on va remplacer dans la relation (5) les concentrations des espèces du ruthénium par leur expression en fonction de  $[\text{complexe}]$  en utilisant les autres relations :

$$\text{- d'après (1) et (4) : } [\text{Ru(VI)}] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a} [\text{complexe}] ;$$

$$\text{- d'après (2) : } [\text{Ru(IV)}] = \frac{k_2}{k_3 c} [\text{complexe}] ;$$

$$\text{- d'après (2) et (3) : } [\text{Ru(V)}] = \frac{k_2}{k_4 c} [\text{complexe}]$$

Donc d'après (5), on trouve donc :

$$\begin{aligned} e &= [\text{complexe}] \left( 1 + \frac{k_2}{k_3 c} + \frac{k_2}{k_4 c} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a} \right) \\ &= [\text{complexe}] \left( \frac{k_1 k_3 k_4 a c + k_1 k_2 k_4 a + k_1 k_2 k_3 a + (k_{-1} + k_2) k_3 k_4 c}{k_1 k_3 k_4 a c} \right) \end{aligned}$$

Finalement :

$$[\text{complexe}] = \frac{k_1 k_3 k_4 a c e}{k_1 k_3 k_4 a c + k_1 k_2 k_4 a + k_1 k_2 k_3 a + (k_{-1} + k_2) k_3 k_4 c}$$

On peut maintenant revenir à l'expression de  $-\frac{dc}{dt}$  demandée :



$$-\frac{dc}{dt} = 2k_2[\text{complexe}] = \frac{2k_1k_2k_3k_4ace}{k_1k_3k_4ac + k_1k_2k_4a + k_1k_2k_3a + (k_{-1} + k_2)k_3k_4c}$$

Il reste à mettre cette expression sous la forme demandée, pour faire apparaître les constantes  $k_5$ ,  $k_6$  et  $k_7$  :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{(2k_1k_2k_3k_4ae) \cdot c}{k_1k_2a(k_3 + k_4) + (k_{-1} + k_2 + k_1a)k_3k_4 \cdot c}$$

Comme l'énoncé signale que  $k_4 \gg k_3$ , on peut simplifier en :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{(2k_1k_2k_3k_4ae) \cdot c}{k_1k_2k_4a + (k_{-1} + k_2 + k_1a)k_3k_4 \cdot c}$$

On a donc bien montré :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5c}{k_6 + k_7c}$$

avec :  $k_5 = 2k_1k_2k_3k_4ae$  ;  $k_6 = k_1k_2k_4a$  et  $k_7 = (k_{-1} + k_2 + k_1a)k_3k_4$

**11)** De manière analogue à la question 6, on distingue deux cas :

Premier cas :  $k_7c \gg k_6$

La relation se simplifie alors en :  $-\frac{dc}{dt} \approx \frac{k_5}{k_7} = \frac{2k_1k_2ae}{k_{-1}+k_2+k_1a}$

La loi de vitesse est d'ordre 0 par rapport à  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . On peut en revanche augmenter la vitesse en augmentant la quantité  $e$  de catalyseur, ce qui suggère une saturation de celui-ci dans les différents intermédiaires réactionnels.

Deuxième cas :  $k_7c \ll k_6$

La relation se simplifie en :  $-\frac{dc}{dt} \approx \frac{k_5}{k_6}c = 2k_3ec$

Cette loi de vitesse est d'ordre 1 par rapport à  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et ne fait intervenir que la constante cinétique de l'étape 3. On en déduit que l'étape cinétiquement déterminante est l'étape 3.

**12)** Pour cette question (et la suivante), il faut convertir la relation établie question 10 en absorbance, afin de faire le lien avec la relation de la question 7.

On applique pour cela la loi de Beer-Lambert à  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ , c'est-à-dire :  $A = \epsilon \ell c$ , et on remplace  $c$  par  $\frac{A}{\epsilon \ell}$  dans l'expression de la question 10 :

$$-\frac{d\left(\frac{A}{\epsilon \ell}\right)}{dt} = \frac{k_5\left(\frac{A}{\epsilon \ell}\right)}{k_6 + k_7\left(\frac{A}{\epsilon \ell}\right)}$$

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{k_5A}{k_6 + \frac{k_7}{\epsilon \ell} \cdot A}$$

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{\frac{k_6}{k_5} + \frac{k_7}{k_5 \epsilon \ell} \cdot A}$$

Par identification, on trouve donc :

$$k_\alpha = \frac{k_6}{k_5} = \frac{1}{2k_3e}$$

**13)** ... et on trouve également :

$$k_{\beta} = \frac{k_7}{k_5 \epsilon \ell} = \frac{k_{-1} + k_2 + k_1 a}{2k_1 k_2 a e \epsilon \ell}$$

14) On reprend la relation de la question 12 et on utilise la valeur de  $k_{\alpha}$  déterminée à la question 8 :

$$k_3 = \frac{1}{2k_{\alpha} e} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$