

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

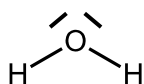
Synthèse d'un complexe de platine (II)

I) Propriétés du solvant et des réactifs utilisés dans cette synthèse

Le solvant eau

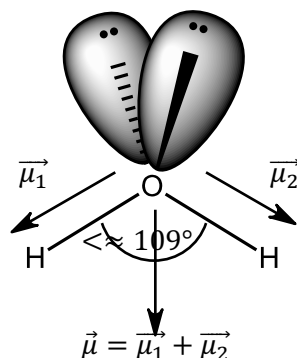
1) L'eau est un solvant idéal car elle n'est pas nocive, ni pour la santé ni pour l'environnement, car elle n'est pas inflammable, car elle est disponible abondamment et à moindre coût... Elle respecte ainsi de nombreux critères de la chimie verte.

2) On écrit tout d'abord la structure de Lewis de la molécule d'eau :



On en déduit la géométrie de la molécule par la méthode VSEPR.

Le type VSEPR est AX_2E_2 . Il s'agit donc d'une **géométrie coudée**, dérivée du tétraèdre régulier, avec un angle \widehat{HOH} mesurant un peu moins de 109° car les doublets liants sont moins répulsifs que les doublets non liants :



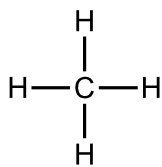
La géométrie étant déterminée, on représente les vecteurs moment dipolaire $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ de chaque liaison O-H supposée seule. Comme ces vecteurs ne sont pas de direction opposée, leur somme $\vec{\mu}$ n'est pas nulle. Autrement dit :

L'eau est une molécule polaire.

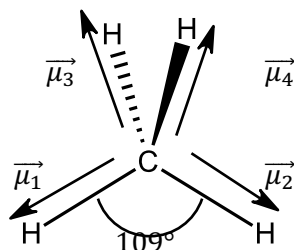
3) En procédant comme pour l'eau à la question précédente, on détermine tout d'abord si le méthane CH_4 et l'ammoniac NH_3 sont polaires.

Méthane

Structure de Lewis :



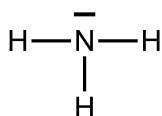
Le type VESPR est AX_4 : la molécule est un tétraèdre parfaitement régulier. La somme des moments dipolaires de chaque liaison supposée seule est donc nulle : **le méthane est apolaire**.



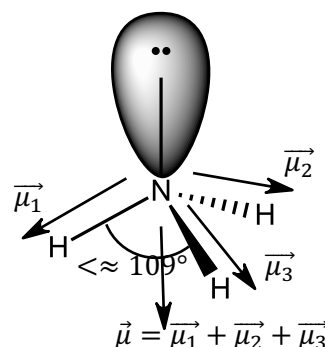
$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$$

Ammoniac

Structure de Lewis :



Le type VESPR est AX_3 . Il s'agit donc d'une molécule pyramidale, dérivée du tétraèdre régulier, avec des angles $\widehat{\text{H}}\text{N}\widehat{\text{H}}$ mesurant un peu moins de 109° car les doublets liants sont moins répulsifs que le doublet non liant :



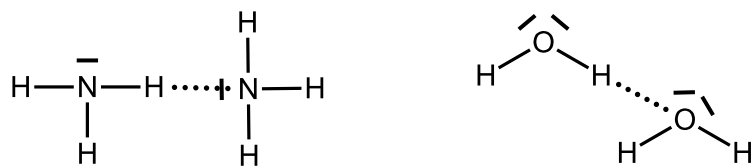
La somme des moments dipolaires des liaisons n'est pas nulle : **l'ammoniac est polaire**.

Conséquences

Le méthane étant apolaire, les seules forces intermoléculaires qui lient ces molécules les unes aux autres sont les **forces de van der Waals de type London**, alors que pour l'eau et l'ammoniac, des forces de **Keesom et Debye**, ainsi que des **liaisons hydrogène**, s'y ajoutent.

Ceci explique pourquoi le méthane a une température d'ébullition nettement inférieure aux deux autres.

Entre molécules d'eau et entre molécules d'ammoniac, les mêmes types de forces interviennent. A priori, polarisabilité et polarité de ces deux molécules sont voisines, donc on ne s'attend pas à de grandes différences dans l'intensité des forces de van der Waals. En revanche, on sait que des **liaisons hydrogène** s'établissent dans les deux cas (voir schéma ci-dessous), mais que lorsque l'oxygène est impliqué, ces liaisons sont bien plus intenses ($\approx 25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) qu'avec l'azote ($\approx 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). C'est l'intensité particulièrement élevée des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau qui explique la température d'ébullition beaucoup plus élevée.



liaisons hydrogène (en pointillés) dans l'ammoniac et dans l'eau

Le platine et quelques composés

4) Le numéro atomique est le nombre de protons dans le noyau. Il est égal au nombre d'électrons dans l'atome neutre soit, d'après la configuration électronique fournie :

$$Z(\text{Pt}) = 78$$

5) En examinant la configuration électronique du platine dans son état fondamental, on constate qu'elle ne respecte pas la règle de Klechkowski, puisque l'OA 6s n'est pas complète alors qu'il y a des électrons dans les OA 4f et 5d.

Or la position d'un élément dans le tableau périodique se détermine à partir de la configuration électronique obtenue par l'application stricte de la règle de Klechkowski. On réécrit donc la configuration du platine en appliquant cette règle, et on obtient :

$$\text{Pt} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$$

Le nombre quantique principal le plus élevé de cette configuration est $n_{\max} = 6$ (OA 6s) : le platine est donc dans la 6^{ème} période de la classification.

La configuration électronique se termine en d^8 selon la règle de Klechkowski : le platine est donc dans la 8^{ème} colonne du bloc d . Celui-ci étant précédé des 2 colonnes du bloc s , il s'agit de la colonne n°10 du tableau périodique.

Le platine est situé (période 6 ; colonne 10) dans la classification périodique des éléments.

6) On rappelle que la masse molaire d'un isotope est telle que $M = (A \pm 0,1) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour trouver la masse molaire de l'élément platine, on fait la moyenne des masses molaires des isotopes, pondérée par l'abondance naturelle de chacun, que l'on lit en bleu en % sur le diagramme fourni.

Ainsi :

$$\begin{aligned} M(\text{Pt}) &= \frac{0,01 \times 190,0 + 0,78 \times 192,0 + 32,86 \times 194,0 + 33,77 \times 195,0 + 25,21 \times 196,0 + 7,36 \times 198,0}{100} \\ &= 195,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$M = 195,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

7) Les métaux alcalins sont situés dans la colonne n°1 du tableau périodique, donc leur configuration électronique se termine par s^1 selon la règle de Klechkowski. Le césium étant situé, comme le platine, en période 6, on doit avoir une OA de $n_{\max} = 6$, on trouve donc :

$$\text{Cs} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^1$$

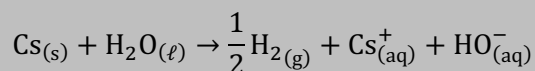
En comptant les électrons, on trouve :

$$Z(\text{Cs}) = 55$$

Les métaux alcalins sont particulièrement réducteurs, ils cèdent donc facilement leur unique électron de valence pour donner un ion qui se retrouvera en tant que soluté dans l'eau, celle-ci étant en grand excès. La demi-équation électronique est : $\text{Cs}_{(s)} = \text{Cs}_{(aq)}^+ + e^-$

L'eau est réduite en dihydrogène, selon la demi-équation électronique : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + e^- = \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$.

En ajoutant ces deux demi-équations électronique, on trouve l'équation de la réaction (très violente !) qui se produit quand on met un petit morceau de césium dans l'eau :



8) Les dihalogènes sont des molécules apolaires. Seules les forces de **van der Waals de type London** interviennent donc pour unir les molécules les unes aux autres.

Les halogènes sont les éléments de la colonne 17. Dans l'ordre croissant de numéro atomique, on trouve le fluor F, puis le chlore Cl, puis le brome Br et enfin l'iode I. Or plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus la taille des atomes augmente.

Les électrons de valence étant plus loin du noyau, ils sont plus sensibles à l'action d'un champ électrique extérieur : il y a augmentation de la **polarisabilité** des atomes ($F < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) donc des molécules X_2 .

Les forces de London augmentent donc en intensité de F_2 à I_2 .

Pour F_2 et Cl_2 , elles sont trop faibles pour maintenir un état condensé à 0°C : ces corps simples sont gazeux.

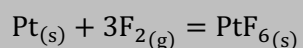
Pour Br_2 , le corps simple est liquide (mais très volatil, émission d'abondantes vapeurs rouges suffocantes quand on ouvre la bouteille !). Les forces de London sont suffisantes pour maintenir un état condensé, mais insuffisantes pour obtenir un solide cristallisé.

C'est pour I_2 que les forces de London sont les plus intenses ; les molécules sont alors très liées les unes aux autres et on obtient un solide cristallin. Ce solide est assez volatil néanmoins ; il émet d'abondantes vapeurs violettes lorsqu'on le chauffe légèrement (sur un radiateur, une plaque chauffante...).

9) Dans les deux réactions de combustion décrites, on obtient des solides ioniques, constitués de cations du platine et d'**anions halogénures X^-** . En effet, les halogènes sont bien plus électronégatifs que le platine et, comme ils sont situés dans la colonne n°17 du tableau périodique, ils complètent leur couche de valence avec un unique électron.

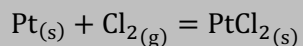
Ainsi, le fluorure de platine contient des ions Pt^{6+} et des ions F^- : par électroneutralité, on détermine sa formule brute : PtF_6 .

Il est donc formé par la réaction de combustion suivante :



Le chlorure de platine contient des ions Pt^{2+} et des ions Cl^- : par électroneutralité, on détermine sa formule brute : PtCl_2 .

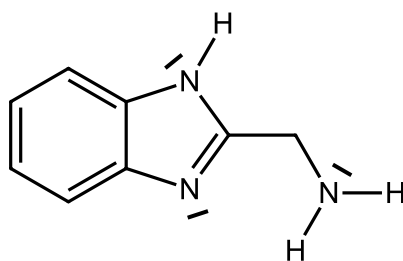
Il est donc formé par la réaction de combustion suivante :



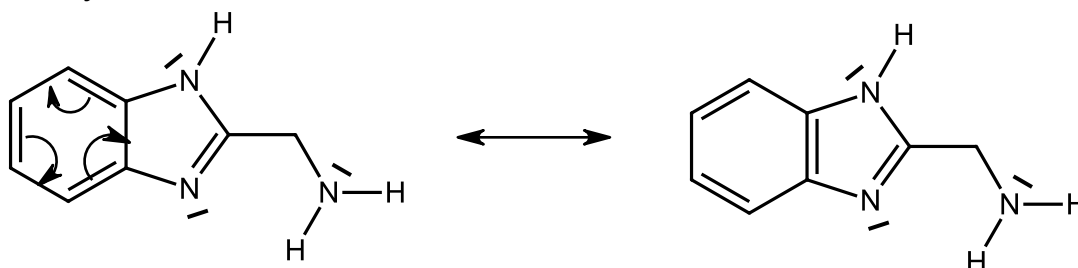
Le fluor étant situé au-dessus du chlore dans la colonne des halogènes, il est plus électronégatif. Le **difluor est meilleur oxydant que le dichlore**, ce qui pourrait interpréter le fait que, dans la première réaction, chaque atome de platine s'est vu arracher 6 électrons pour devenir Pt^{6+} , alors que dans la deuxième, il n'en a cédé que 2 pour devenir Pt^{2+} .

Le ligand (1H-benzo[d]imidazol-2-yl)métahanamine

10) Chaque atome d'azote porte un doublet non liant et respecte ainsi la règle de l'octet :

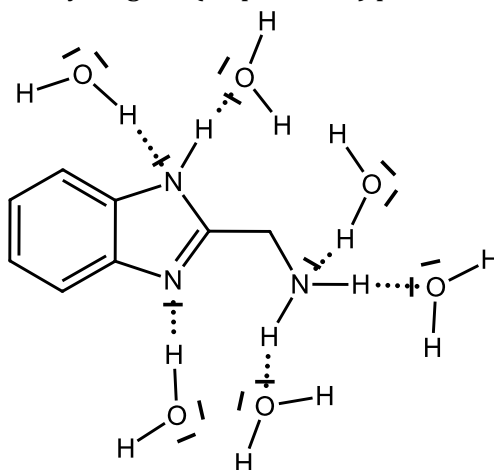


11) Dans la formule précédente, le cycle à 6 atomes fait apparaître deux types de liaisons C-C : des liaisons simples et des liaisons doubles alternativement. Or on sait qu'une liaison double est nettement plus courte qu'une liaison simple. Comme l'expérience montre que les liaisons C-C ont quasiment toutes la même longueur, on en déduit que la structure précédente considérée seule n'est pas correcte. Il faut lui adjoindre une autre formule mésomère, de représentativité quasiment identique, la molécule réelle étant **l'hybride de ces deux formules mésomères** :

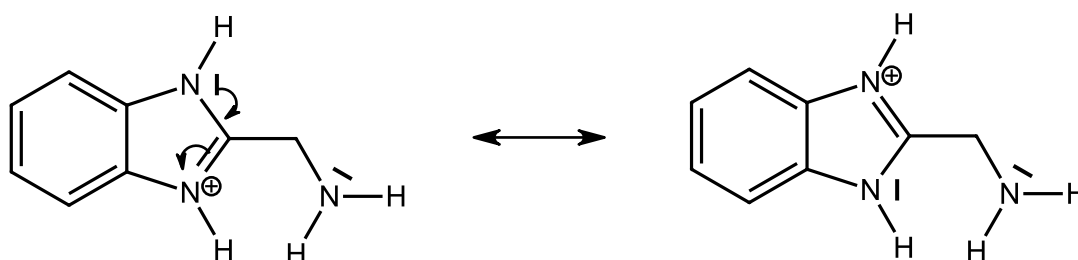


12) Le cycle carboné contient des liaisons peu ou pas polarisées et est incapable de donner ni d'accepter de liaison hydrogène. Il ne possède donc aucune affinité particulière avec l'eau. Celle-ci préfère rester associée à elle-même, notamment par liaison hydrogène, plutôt que d'incorporer ce cycle carboné, c'est pourquoi on qualifie ce dernier d'**hydrophobe**.

13) Le cycle carboné est hydrophobe... mais cela est compensé par le reste de la molécule qui est, au contraire, très **hydrophile** ! En effet, les atomes H liés aux atomes N sont **donneurs de liaison hydrogène**, et les atomes N sont **accepteurs de liaisons hydrogène**. Comme on le voit sur le schéma ci-dessous, de nombreuses liaisons hydrogène (en pointillés) peuvent alors s'établir avec l'eau :



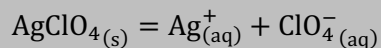
14) Si l'atome d'azote inférieur du cycle capte un proton, le cycle devient parfaitement symétrique, la charge positive étant alors parfaitement délocalisée sur les deux atomes N. L'acide conjugué s'écrit avec les deux formules mésomères suivantes :



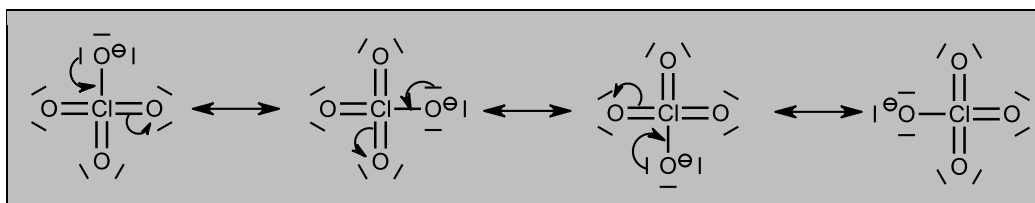
Les sels d'argent

15) Lors de la dissolution dans l'eau d'un solide ionique, les ions sont **solvatés** (l'eau, molécule polaire, réalise des **interactions ion-dipôle** avec les ions) et se dispersent aisément dans le solvant. En effet, l'eau possède une **permittivité relative particulièrement élevée** ($\epsilon \approx 80$), ce qui signifie que les cations et les anions s'attirent très peu dans l'eau.

L'équation de la dissolution est :

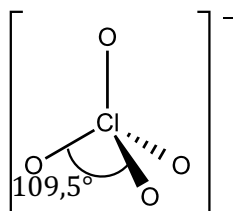


16) L'atome de chlore pouvant être hypervalent, la meilleure formule de Lewis fait apparaître une unique charge négative, portée par un atome d'oxygène, plus électronégatif que le chlore. Comme toutes les liaisons Cl – O ont la même longueur, il faut écrire quatre formules mésomères équivalentes :



17) Le type VSEPR autour de l'atome de chlore est **AX₄**. Comme le montrent les quatre formules mésomères équivalentes, les quatre liaisons Cl – O sont parfaitement identiques, hybrides entre liaison simple et liaison double.

La géométrie est donc celle d'un **tétraèdre parfaitement régulier** :



18) La nucléophilie est un paramètre cinétique traduisant la capacité à attirer facilement les charges positives. Or dans cet anion, cette nucléophilie est moindre, car la charge négative est équitablement répartie sur les quatre atomes d'oxygène, comme le montrent les quatre formules mésomères.

19) La formule brute A_xB_y d'un solide ionique s'obtient en trouvant les plus petits entiers x et y qui expriment la proportion de A et de B permettant l'électroneutralité. On obtient ainsi :



II) Étude thermodynamique de la formation du complexe (D)

1) On notera $[L]_0 = [\text{L-cystéine}]_0$.

a) Lorsque x est suffisamment petit, cela signifie que $[C]_0 \ll c_{tot}$: il y a donc un **large excès de L-cystéine**. La réaction est alors quasi-totale, comme suggéré par l'énoncé, et le bilan de matière se résume ainsi :

	C	L-cystéine	D	H ₂ O
apporté	$[C]_0 = x \cdot c_{tot}$	$[L]_0 \approx c_{tot}$	0	solvant
équilibre	traces	$\approx [L]_0 \approx c_{tot}$	$\approx [C]_0 = x \cdot c_{tot}$	solvant

(tableau en concentrations)

Par application de la loi de Beer-Lambert à l'équilibre, comme D et l'unique espèce absorbant à lumière à cette longueur d'onde, on trouve :

$$A_1 = \epsilon_D \cdot \ell \cdot x \cdot c_{tot}$$

b) Lorsque x est suffisamment proche de 1, cela signifie que $[C]_0 \approx c_{tot}$, autrement dit que **C est cette fois en large excès** par rapport à la L-cystéine. La réaction est alors quasi-totale, comme suggéré par l'énoncé, et le bilan de matière se résume ainsi :

	C	L-cystéine	D	H ₂ O
apporté	$[C]_0 = x \cdot c_{tot}$	$[L]_0$	0	solvant
équilibre	$\approx [C]_0 = x \cdot c_{tot}$	traces	$\frac{[L]_0}{n}$	solvant

(tableau en concentrations)

Par application de la loi de Beer-Lambert à l'équilibre, comme D et l'unique espèce absorbant à lumière à cette longueur d'onde, on trouve :

$$A_2 = \epsilon_D \cdot \ell \cdot \frac{[L]_0}{n}$$

Or $[L]_0 = c_{tot} - [C]_0 = c_{tot}(1 - x)$, d'où la relation demandée :

$$A_2 = \frac{\epsilon_D \cdot \ell \cdot (1 - x) \cdot c_{tot}}{n}$$

2) Les droites $A_1(x)$ et $A_2(x)$ se coupent pour une valeur de $x = x^*$ telle que :

$$\epsilon_D \cdot \ell \cdot x^* \cdot c_{tot} = \frac{\epsilon_D \cdot \ell \cdot (1 - x^*) \cdot c_{tot}}{n}$$

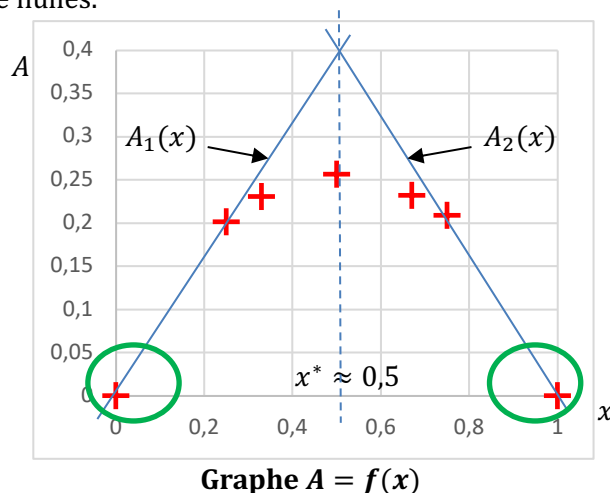
... soit pour :

$$x^* = \frac{1 - x^*}{n}$$

On peut donc trouver la valeur de n en déterminant l'abscisse x^* de l'intersection des droites $A_1(x)$ et $A_2(x)$ et en calculant :

$$n = \frac{1 - x^*}{x^*}$$

3) On place les points du tableau de valeurs fourni, **en ajoutant les points (0; 0) et (1; 0)**. On sait en effet que, en l'absence totale de l'un des réactifs, la concentration de complexe D formé, et donc l'absorbance, ne peut être que nulles.



On sait que les expressions de $A_1(x)$ et $A_2(x)$ sont valables uniquement dans les zones où x est respectivement très petit devant 1 ou très proche de 1, car elles sont basées sur l'hypothèse d'une réaction quasi-totale, ce qui n'est le cas que s'il y a un réactif en grand excès (question 1).

Or dans le tableau de valeurs fourni, la plus petite valeur de x est 0,25 et la plus grande 0,75... on ne peut pas dire que ces valeurs respectent vraiment ces conditions ! **Il faudrait disposer de plusieurs valeurs de $x \ll 1$ et de plusieurs valeurs de x très proches de 1** (zones entourées en vert), mesurer l'absorbance à l'équilibre pour ces solutions, ce qui permettrait d'obtenir des équations beaucoup plus fiables pour les droites modèles $A_1(x)$ et $A_2(x)$ par régressions linéaires dans ces zones...

Comme on ne dispose pas de ces points, la seule solution que l'on ait est d'utiliser la plus petite valeur de x (soit 0,25) et la plus grande (0,75)... et de tracer les droites en bleu, qui, on l'espère, s'approcheront des droites $A_1(x)$ et $A_2(x)$ de manière à peu près convenable.

L'intersection de ces droites nous donne alors une estimation de $x^* \approx 0,5$... dont on déduit la valeur de n avec la relation établie à la question 2 :

$$n = \frac{1 - 0,5}{0,5} = 1$$

4) Le point d'abscisse $x = 0,50$ est celui qui s'éloigne le plus des droites A_1 et A_2 . Il correspond donc à une situation où la réaction est la moins « quasi-totale », où l'on pourra donc a priori trouver les différentes concentrations à l'équilibre le plus précisément possible.

Pour $x = 0,5$, le bilan de matière s'écrit :

	C	L-cystéine	D	H ₂ O
apporté	$[C]_0 = \frac{c_{tot}}{2}$	$[L]_0 = \frac{c_{tot}}{2}$	0	solvant
équilibre	$\frac{c_{tot}}{2} - [D]_{eq}$	$\frac{c_{tot}}{2} - [D]_{eq}$	$[D]_{eq}$	solvant

(tableau en concentrations)

La concentration d'équilibre $[D]_{eq}$ se déduit de l'absorbance mesurée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_{0,50} = \epsilon_D \cdot \ell \cdot [D]_{eq}$$

On ne connaît pas les valeurs de ϵ_D et ℓ , mais en utilisant le point $x = 0,25$ (ou $x = 0,75$), où l'on sait que la réaction est à peu près quasi-totale, on peut écrire :

$$A_{0,25} = \epsilon_D \cdot \ell \cdot (0,25 \cdot c_{tot})$$

On en déduit :

$$\frac{A_{0,50}}{A_{0,25}} = \frac{[D]_{eq}}{0,25c_{tot}}$$

La concentration $[D]_{eq}$ lorsque $x = 0,50$ peut alors être obtenue à partir de la valeur de c_{tot} et des valeurs mesurées $A_{0,25}$ et $A_{0,50}$ en effectuant :

$$[D]_{eq} = 0,25c_{tot} \frac{A_{0,50}}{A_{0,25}}$$

Enfin, on peut calculer la constante d'équilibre en appliquant la loi de Guldberg et Waage :

$$\beta = Q_{eq} = \frac{[D]_{eq}c^\circ}{[C]_{eq}[L\text{-cystéine}]_{eq}} = \frac{[D]_{eq}c^\circ}{\left(\frac{c_{tot}}{2} - [D]_{eq}\right)^2}$$

$$\beta = \frac{0,25c_{tot} \frac{A_{0,50}}{A_{0,25}} c^\circ}{\left(\frac{c_{tot}}{2} - 0,25c_{tot} \frac{A_{0,50}}{A_{0,25}}\right)^2}$$

Finalement, β peut se calculer par :

$$\beta = \frac{\left(\frac{A_{0,50}}{A_{0,25}} c^\circ\right)}{0,25c_{tot} \left(2 - \frac{A_{0,50}}{A_{0,25}}\right)^2}$$

III) Étude cinétique de la formation du complexe (D)

1) On constate que la concentration initiale de L-cystéine est 10 fois plus importante que celle de complexe C. Par conséquent, on pourra considérer $[L\text{-cystéine}] \approx Cte \approx [L\text{-cystéine}]_0$ pendant tout le suivi cinétique.

2) Si le mécanisme se déroulait selon un unique acte élémentaire, ce serait un choc bimoléculaire entre C et la L-cystéine. Selon la **loi de Van't Hoff**, l'ordre de la réaction serait donc de 1 par rapport à chaque réactif, soit une loi de vitesse :

$$v = k_r \cdot [C] \cdot [L\text{-cystéine}]$$

Or, comme on l'a remarqué dans la question 1, on peut faire l'approximation : $[L\text{-cystéine}] \approx Cte \approx [L\text{-cystéine}]_0$. Il y a donc **dégénérescence de l'ordre** et on observerait une loi de vitesse apparente d'ordre 1 :

$$v = k \cdot [C]$$

... où $k = k_r \cdot [L\text{-cystéine}]_0$ est la constante cinétique apparente.

On obtiendrait donc la loi temporelle (en résolvant l'équation différentielle classique $-\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [C]$) :

$$[C] = [C]_0 \cdot \exp(-k \cdot t)$$

Pour convertir cette loi temporelle en absorbance, il faut d'abord établir aussi l'expression de la loi temporelle de [D] car D absorbe également la lumière à cette longueur d'onde.

Pour cela, un bilan de matière élémentaire montre que la concentration de D est, à chaque instant, égale à l'avancement volumique, donc :

$$[C] = [C]_0 - [D]$$

... dont on tire :

$$[D] = [C]_0 - [C] = [C]_0(1 - \exp(-k \cdot t))$$

On applique maintenant la loi de Beer-Lambert à la longueur d'onde 240 nm :

$$A = \epsilon'_C \cdot \ell \cdot [C] + \epsilon'_D \cdot \ell \cdot [D]$$

... et on introduit les expressions temporelles établies pour les concentrations pour obtenir la loi temporelle en absorbance :

$$A = \epsilon'_C \cdot \ell \cdot [C]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) + \epsilon'_D \cdot \ell \cdot [C]_0 \cdot (1 - \exp(-k \cdot t))$$

Afin de s'affranchir des coefficients d'absorption molaire inconnus, il reste à introduire les valeurs particulières de l'absorbance à l'instant initial A_0 et aux temps longs A_∞ :

$$A_0 = \epsilon'_C \cdot \ell \cdot [C]_0$$

$$A_\infty = \epsilon'_D \cdot \ell \cdot [C]_0$$

Finalement :

$$A = A_0 \cdot \exp(-k \cdot t) + A_\infty \cdot ((1 - \exp(-k \cdot t)))$$

$$A - A_\infty = (A_0 - A_\infty) \cdot \exp(-k \cdot t)$$

En linéarisant cette expression en passant au logarithme, on obtient :

$$\ln(A - A_\infty) = \ln(A_0 - A_\infty) - k \cdot t$$

Par conséquent, si l'hypothèse d'une réaction se déroulant en un acte élémentaire était valide, **on devrait obtenir des points alignés** en portant $\ln(A - A_\infty)$ et en fonction du temps sur un graphe. Or on voit bien sur le graphe fourni que **ce n'est pas du tout le cas**, en tout cas sur les 50 premières minutes de la réaction : l'hypothèse est donc rejetée, le mécanisme doit nécessairement comporter plusieurs étapes.

3) Le fait de définir et d'utiliser la constante d'équilibre K de la première étape renversable suggère d'utiliser **l'approximation de l'équilibre rapide** : au bout d'une courte durée d'induction on peut supposer que le système $C + L\text{-cystéine} \rightleftharpoons I1$ atteint un quasi-équilibre, c'est-à-dire que les vitesses $v_0 \approx v'_0 \gg v_1$, et que la relation de Guldberg et Waage lui est applicable. Cela donne la relation :

$$K \approx \frac{[I1]c^\circ}{[C][L\text{-cystéine}]}$$

Dans le mécanisme d'origine, la concentration de **I2** suit la loi :

$$\frac{d[I2]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1 \cdot [I1] - k_1 \cdot [I2]$$

Avec l'approximation de l'équilibre rapide, cela s'écrit :

$$\frac{d[I2]}{dt} = k_1 \cdot K \cdot \frac{[C][L\text{-cystéine}]}{c^\circ} - k_1 \cdot [I2]$$

... et comme on est toujours dans le cadre de l'approximation de $[L\text{-cystéine}] \approx Cte \approx [L\text{-cystéine}]_0$ de la question 1, on trouve :

$$\frac{d[I2]}{dt} = \frac{k_1 \cdot K \cdot [L\text{-cystéine}]_0}{c^\circ} \cdot [C] - k_1 \cdot [I2]$$

On s'aperçoit que, si on pose $k_{obs} = \frac{k_1 \cdot K \cdot [L\text{-cystéine}]_0}{c^\circ}$, cette loi correspond exactement à l'évolution de **I2** que prévoit ce mécanisme :

$$\frac{d[I2]}{dt} = k_{obs} \cdot [C] - k_1 \cdot [I2]$$

Si, de plus, on suppose que la constante K est assez petite pour que la concentration de **I1** reste faible devant celle de **C**, alors on a bien montré que le mécanisme simplifié était équivalent au mécanisme complet, en posant :

$$k_{obs} = \frac{k_1 \cdot K \cdot [L\text{-cystéine}]_0}{c^\circ}$$

4) a) On pose l'équation différentielle :

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs} \cdot [C]$$

... puis on la résout.

$$\frac{d[C]}{[C]} = -k_{obs} \cdot dt$$

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{d[C]'}{[C]'} = -k_{obs} \cdot \int_0^t dt'$$

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

On en déduit :

$$[C] = [C]_0 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t)$$

b) Pour l'équation différentielle concernant I₂, on reprend l'équation écrite à la question précédente :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{obs} \cdot [C] - k_1 \cdot [I_2]$$

... et on introduit l'expression temporelle de [C] que l'on vient d'établir :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_{obs} \cdot [C]_0 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) - k_1 \cdot [I_2]$$

La solution de cette équation est fournie dans l'énoncé :

$$[I_2] = \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} \cdot [C]_0 \cdot (\exp(-k_{obs} \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t))$$

c) Enfin, pour obtenir l'équation temporelle de [D], il suffit d'un simple bilan de matière. En effet, on a nécessairement : $[C]_0 = [C] + [I_2] + [D]$ à chaque instant, puisque **C** se transforme en **I2** puis en **D** avec une stœchiométrie de 1 à chaque étape.

Donc :

$$[D] = [C]_0 - [C] - [I_2]$$

... et on introduit les expressions temporelles que l'on vient d'établir :

$$[D] = [C]_0 - [C]_0 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) - \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} \cdot [C]_0 \cdot (\exp(-k_{obs} \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t))$$

Finalement :

$$[D] = [C]_0 \cdot \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_{obs}} \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) - \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} \cdot \exp(-k_2 \cdot t) \right)$$

5) En appliquant la loi de Beer-Lambert et en utilisant les expressions temporelles précédentes, on obtient la loi donnée par l'énoncé :

$$A_\infty - A = a_1 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) + a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

Cette loi ne peut être linéarisée ainsi. Cependant, on indique que $k_2 < k_{obs}$, donc à chaque instant, $k_2 t < k_{obs} t$, soit $-k_{obs} t < -k_2 t < 0$.

En passant à l'exponentielle, lorsque t est suffisamment grand, on pourra donc écrire :

$$\exp(-k_{obs} \cdot t) \ll \exp(-k_2 \cdot t)$$

Comme a_1 et a_2 sont deux constantes positives, il suffit donc de prendre t suffisamment grand pour qu'on puisse également écrire :

$$a_1 \cdot \exp(-k_{obs} \cdot t) \ll a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

Ainsi, **aux temps longs**, l'expression temporelle va se simplifier en tendant vers :

$$A_\infty - A \approx a_2 \cdot \exp(-k_2 \cdot t)$$

Cette expression peut se linéariser en :

$$\ln(A_\infty - A) = \ln a_2 - k_2 \cdot t$$

Ainsi, en portant $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps, on doit voir que, **pour une durée suffisamment longue**, les points vont tendre à s'aligner pour suivre cette loi... et **c'est bien ce qu'on observe** sur le graphe fourni (les points sont très bien alignés pour $t > 60$ min). Ce résultat confirme donc le modèle.

D'après la loi modèle, $-k_2$ est le coefficient directeur de la loi affine aux temps longs.

En utilisant le graphe fourni, on mesure le coefficient directeur de la droite en pointillés et on trouve :

$$\alpha \approx \frac{-0,32 - (-0,12)}{90 \text{ s}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

L'expérience permet donc de mesurer :

$$k_2 \approx 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

6) Selon la loi d'Arrhenius, la constante cinétique k_2 dépend de la température absolue T selon :

$$k_2 = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

... avec \mathcal{A} le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation de l'étape **I2** → **D**.

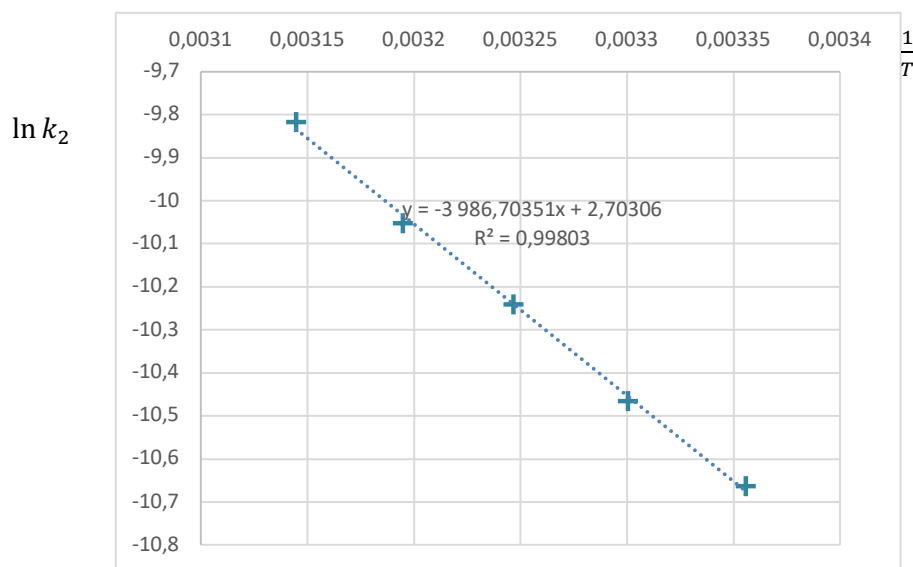
Pour savoir si cette loi est bien suivie par les résultats expérimentaux et, si c'est le cas, pour déterminer ses paramètres dont l'énergie d'activation, on la linéarise en passant au logarithme :

$$\ln k_2 = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

En portant sur un graphe les points $\left(\frac{1}{T_i}; \ln k_{2,i}\right)$ à partir du tableau de valeurs fourni, on devrait ainsi obtenir des points alignés et le coefficient directeur de la droite de régression linéaire devrait fournir une bonne approximation de $-\frac{E_a}{R}$.

Remarque : On ne peut pas inclure la valeur $k_2 = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ qu'on a trouvée à l'étude précédente car on ne nous donne pas la température à laquelle la réaction a été menée. On peut toutefois déduire du tableau fourni que cette température devait être légèrement supérieure à 35°C.

On rappelle que la température absolue en K s'obtient en ajoutant 273 à la température fournie dans le tableau en °C). On peut alors calculer les différentes valeurs $\left(\frac{1}{T_i}; \ln k_{2,i}\right)$ et tracer le graphe :



$\ln k_2$ en fonction de $\frac{1}{T}$

Même s'il n'y a que 5 points, on constate qu'ils sont bien alignés. Ils sont très proches de la droite de régression et disposés sans organisation particulière. Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$ est satisfaisant. On peut donc conclure : la loi d'Arrhenius est bien vérifiée.

D'après la valeur du coefficient directeur, on trouve :

$$-\frac{E_a}{R} = -4,0 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$$

D'où : $E_a = (4,0 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}) \times R$, ce qui donne :

$$E_a = 33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$