

# Devoir surveillé de chimie n°2

Durée de l'épreuve : 2 heures

Usage des calculatrices : autorisé

N.B. Une présentation soignée est exigée ; les réponses doivent être justifiées (avec concision) et les principaux résultats doivent être encadrés.

Ce devoir est constitué de deux parties indépendantes.

Pour l'expression des activités, les solutés seront supposés avoir un comportement idéal infiniment dilué et les gaz avoir un comportement de gaz parfait.

## Le fer et ses composés

Le fer est un élément chimique connu par l'Homme depuis des siècles. Il s'agit d'un métal de transition, utilisé pour fabriquer des outils durant l'âge de fer. Il est le constituant principal du noyau terrestre et représente le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre, dans laquelle il est essentiellement présent sous forme d'oxydes comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Le fer est également un oligo-élément indispensable que l'on retrouve dans certains aliments et qui a de nombreuses fonctions biochimiques, notamment le transport et le stockage du dioxygène.

### I) Le fer et ses oxydes

Le fer a pour symbole chimique Fe et pour numéro atomique  $Z = 26$ .

Sa masse molaire vaut :  $M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Écrire la configuration électronique du fer dans son état fondamental.
- 2) En déduire les coordonnées du fer dans la classification périodique des éléments (numéros de période et de colonne), en justifiant rigoureusement.
- 3) Il existe quatre isotopes naturels du fer : trois sont d'abondance naturelle nettement minoritaire (5,8% de  $^{54}\text{Fe}$ , 2,1% de  $^{57}\text{Fe}$  et 0,3% de  $^{58}\text{Fe}$ ) et l'un est largement majoritaire. Déterminer la valeur du nombre de masse  $A$  de cet isotope majoritaire. En déduire la composition du noyau de cet isotope.

Le fer est contenu dans de nombreux corps composés avec l'oxygène, de formule générale  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

- 4) Schématiser sommairement un tableau périodique des éléments, en faisant apparaître les quatre blocs qui le constituent. Le bloc  $f$  est en général placé en-dessous du tableau principal à 18 colonnes : indiquer précisément où se situerait ce bloc  $f$  si on l'insérait dans le tableau principal.
- 5) Placer les éléments fer et oxygène dans votre tableau périodique. En déduire une comparaison de l'électronégativité de ces deux éléments. Quelle est la nature prévisible de la liaison chimique dans les solides de formule  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  ?

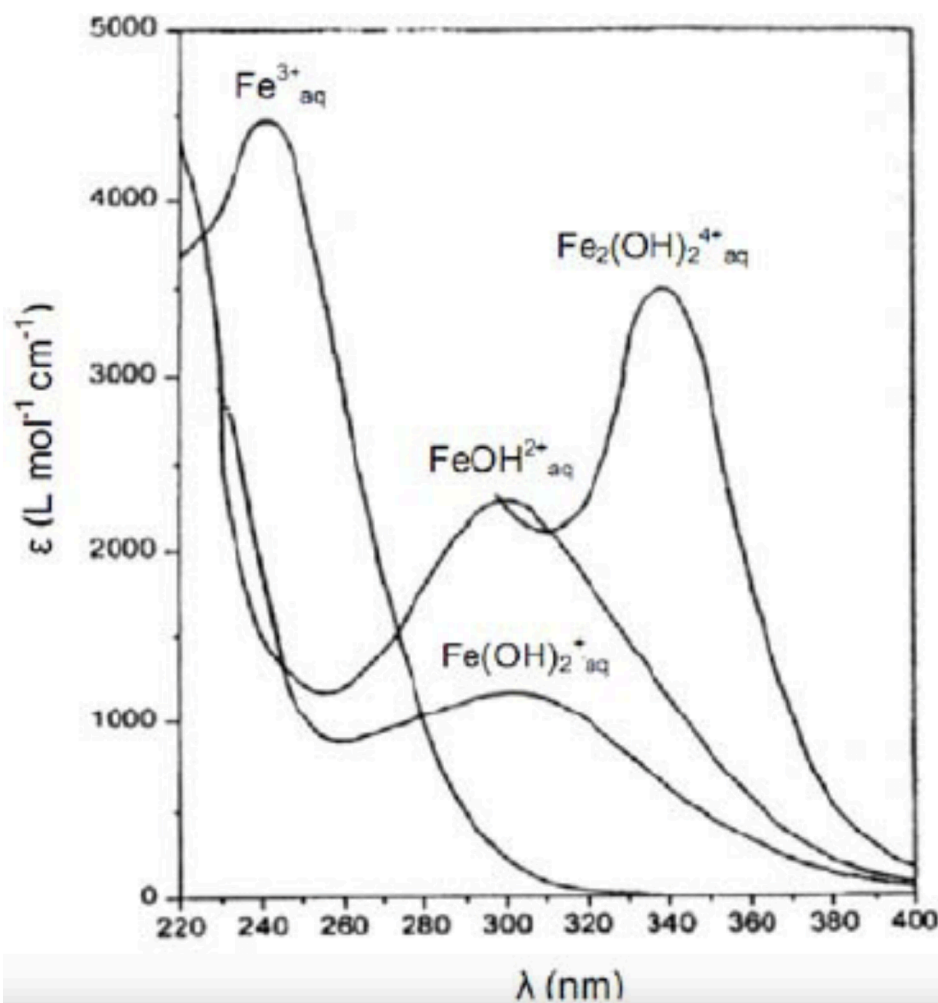
- 6) En justifiant à partir de la configuration électronique de l'oxygène, déterminer quel est l'ion monoatomique de l'oxygène que l'on trouve dans les solides de formule  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .
- 7) Quelle est a priori la charge la plus élevée possible pour un cation du fer ? En déduire la formule de l'oxyde de fer qui contiendrait cet ion (c'est-à-dire déterminer les valeurs de  $x$  et  $y$  dans ce cas).
- 8) En réalité, le cation du fer précédent est trop chargé et l'oxyde correspondant n'est pas stable. Les ions courants du fer les plus stables en présence d'oxygène sont les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . En déduire de quelles entités sont constitués les oxydes suivants, constituants abondants de la croûte terrestre :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (roche appelée « hématite ») et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (roche appelée « magnétite »).

## II) Mesure de la concentration de l'espèce $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ en solution aqueuse

Afin de pouvoir mesurer une éventuelle contamination des eaux par les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ , on souhaite mettre en œuvre une méthode de mesure de la concentration de cet ion par spectrophotométrie.

### Choix de la longueur d'onde de l'étude

Pour cela, on recherche tout d'abord dans des publications chimiques le spectre de cet ion en solution et on trouve le document suivant :



**Figure 1** : Coefficient d'absorption molaire de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  et de ses complexes en solution aqueuse

- 9) Dans quel domaine du spectre électromagnétique sont situées les longueurs d'onde étudiées dans la figure 1 ?
- 10) Après analyse de cette figure, on décide de choisir  $\lambda = 240$  nm pour la suite de l'étude. Préciser les raisons de ce choix.

Compte tenu de la qualité du graphe fourni, de l'épaisseur du trait et de la précision de la règle utilisée, on peut tirer de ce graphe que la valeur du coefficient d'absorption molaire de  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  est, de manière garantie, située dans l'intervalle  $[4450; 4500]$   $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $\lambda = 240$  nm.

- 11) En déduire une présentation de la valeur de ce coefficient sous forme d'une valeur  $\epsilon_1$  assortie d'une incertitude-type  $u(\epsilon_1)$ .

Afin de vérifier cette valeur et de la déterminer, éventuellement, avec une meilleure précision, on décide de réaliser une droite d'étalonnage.

Pour cela, il faut d'abord préparer un certain nombre de solutions.

### Réalisation des solutions


On dispose de nitrate ferrique en poudre, qui est un solide ionique très soluble dans l'eau, de formule  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , constitué de l'association d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et d'ions  $\text{NO}_3^-$  (ions nitrate).

Pour s'assurer de la meilleure stabilité possible de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aqueuse, on doit dissoudre le nitrate ferrique dans une solution d'acide nitrique plutôt que dans l'eau pure.

On pose au préalable quelques questions structurales sur l'ion nitrate et l'acide nitrique.

- 12) Représenter l'ion nitrate  $\text{NO}_3^-$  par la méthode de Lewis, puis déterminer la géométrie de cet ion le plus précisément possible. *On rappelle que les trois liaisons N-O sont strictement équivalentes dans l'ion nitrate.*
- 13) L'acide nitrique est une espèce moléculaire de formule  $\text{HNO}_3$ . Il s'agit de l'acide conjugué de l'ion nitrate. Écrire la molécule d'acide nitrique selon la méthode de Lewis. Comparer les longueurs des liaisons N-O et les angles entre les liaisons autour de l'atome d'azote. Ces caractéristiques sont-elles différentes de celles de l'ion nitrate ?

Le corps pur acide nitrique se présente sous forme d'un liquide de densité  $d = 1,513$ . Sur une bouteille contenant cette espèce, on trouve les mentions suivantes :



**Danger**  
H272, H290, H314, H331 et EUH071  
**H272** : Peut aggraver un incendie ; [-]  
comburant  
**H290** : Peut être corrosif pour les métaux  
**H314** : Provoque de graves brûlures de la peau  
et des lésions oculaires  
**H331** : Toxique par inhalation  
**EUH071** : Corrosif pour les voies respiratoires

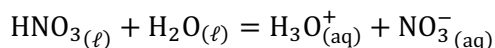
- 14) Quelle est la signification du « H » dans les différents codes ci-dessus ?

En utilisant uniquement de la verrerie de mesure de volumes, on souhaite préparer un volume  $V_A = 500$  mL d'une solution aqueuse de concentration  $C_A = 0,100$   $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide nitrique.

On donne la masse molaire de  $\text{HNO}_3$  :  $M = 63,0$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 15) Rédiger un protocole détaillé pour préparer cette solution d'acide nitrique en toute sécurité.

L'acide nitrique est un acide fort, c'est-à-dire que, lors de sa dissolution dans l'eau, il se dissocie totalement selon l'équation de réaction :



- 16) À quoi voit-on, quand on prépare la solution, que cette réaction est rigoureusement totale ? En déduire la composition réelle de la solution d'acide nitrique que vous avez préparée (concentration de chaque soluté).
- 17) Exprimer le quotient réactionnel de la réaction ci-dessus et calculer sa valeur à la fin de la dissolution. Que peut-on dire de la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction ?

En utilisant la masse appropriée de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , dissoute dans la solution d'acide nitrique précédemment préparée, on prépare une solution mère telle que la concentration apportée de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  y soit précisément égale à :  $C_0 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Par dilution, on réalise ensuite 9 solutions, de concentrations  $C_i = \frac{i}{10} C_0$  (avec  $i = 1, 2, \dots, 9$ ).

Le protocole de préparation de ces différentes solutions n'est pas demandé.

### Mesure des absorbances et droite d'étalonnage

En utilisant un spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde  $\lambda = 240 \text{ nm}$ , on mesure l'absorbance de chacune des solutions préparées précédemment. Dans les spécifications du spectrophotomètre utilisé, il est indiqué que l'incertitude-type relative sur les absorbances mesurées vaut  $\frac{u(A)}{A} = 0,015$  lorsque l'absorbance  $A$  est comprise dans l'intervalle  $[0,1 ; 1,4]$ .

De plus, on admet que les concentrations ont été préparées avec une précision telle que les incertitudes relatives sur les valeurs de  $C_i$  soient négligeables par rapport aux incertitudes relatives sur les mesures d'absorbance.

18) Rappeler la définition de la grandeur absorbance, et indiquer précisément comment vous réaliseriez la mesure de l'absorbance de la solution mère.

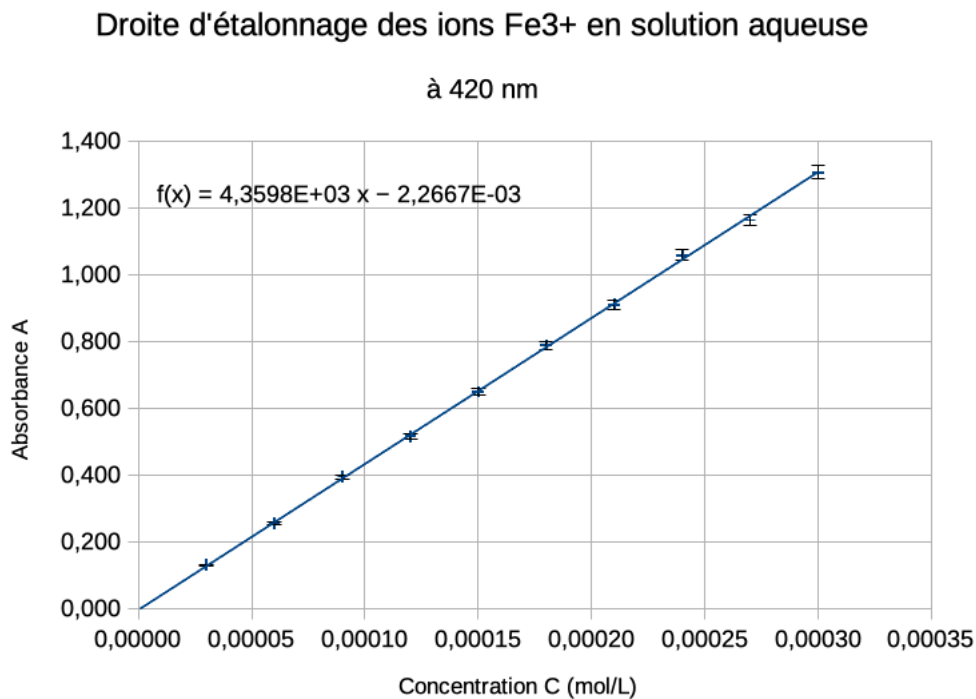
19) Justifier le choix de la valeur  $C_0 = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour réaliser cette droite d'étalonnage.

Les résultats des différentes mesures d'absorbance sont consignés dans le tableau suivant, réalisé sur le tableur Libre\_Office\_Calc (la solution mère est la solution  $i = 10$ ) :

	A	B	C	D	E
1	i	C <sub>i</sub>	A <sub>i</sub>	u(A <sub>i</sub> )	résidus
2		mol/L			normalisés
3	1	3,00E-05	0,130	0,002	0,76
4	2	6,00E-05	0,254	0,004	-1,40
5	3	9,00E-05	0,395	0,006	0,82
6	4	1,20E-04	0,517	0,008	-0,50
7	5	1,50E-04	0,649	0,010	-0,28
8	6	1,80E-04	0,789	0,012	0,55
9	7	2,10E-04	0,910	0,014	-0,24
10	8	2,40E-04	1,058	0,016	0,88
11	9	2,70E-04	1,163	0,017	-0,68
12	10	3,00E-04	1,306	0,020	0,02
13					
14					
15			O.O.	-0,00227	
16			coef. dir.	4 359,80	
17			L/mol		
18					

20) Rappeler l'expression de la loi de Beer-Lambert, en indiquant la signification précise des différents termes qui y apparaissent. Cette loi est-elle généralement suivie pour toute valeur de concentration du soluté ?

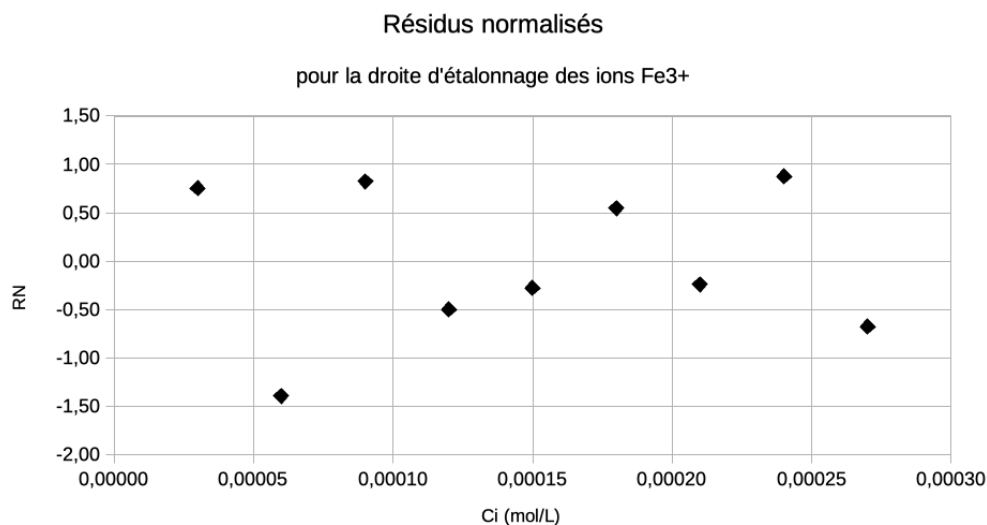
Afin de vérifier si la gamme de concentrations utilisée est bien située dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, on réalise un graphe en plaçant les points  $(C_i, A_i)$  du tableau ci-dessus, leurs barres d'incertitudes  $u(A_i)$  et la droite de régression linéaire. On obtient le graphe ci-dessous :



L'ordonnée à l'origine (O.O.) et le coefficient directeur de la droite de régression sont calculés dans les cellules D15 et D16 du tableau Libre\_Office\_Calc respectivement. On peut alors calculer le résidu normalisé de chaque point par rapport à la droite de régression (colonne E)

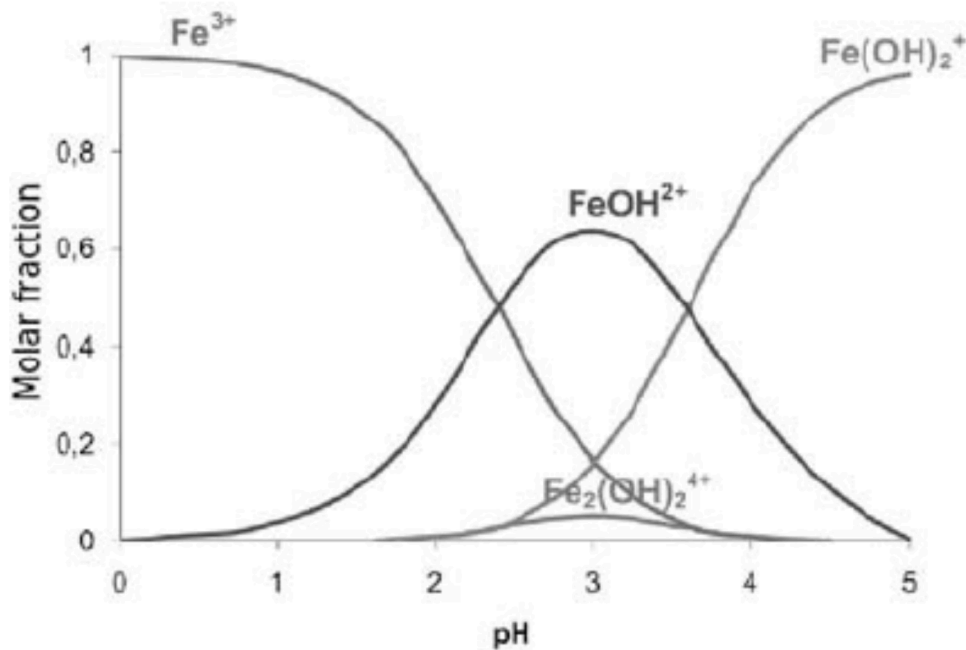
21) Donner la formule utilisée pour remplir la cellule E3 du tableau.

Les résidus normalisés peuvent être portés sur un graphe :



22) En exploitant toutes les informations précédentes, déduire par une procédure de validation la plus complète possible, si l'on peut considérer que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée dans la gamme de concentrations utilisée dans cette expérience.

- 23) La loi de Beer-Lambert est désormais admise. Sachant que les mesures ont été faites dans une cuve en quartz de longueur optique  $\ell = 1,000 \text{ cm}$  (d'incertitude-type :  $u(\ell) = 0,005 \text{ cm}$ ), déterminer à partir des résultats expérimentaux la meilleure valeur possible du coefficient d'absorption  $\epsilon$  des ions  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$  à 240 nm, ainsi que l'incertitude-type  $u(\epsilon)$ .
- 24) Cette valeur est-elle expérimentalement compatible avec la valeur  $\epsilon_1$  qu'on avait lue sur le graphe de la figure 1 (question 11) ?
- 25) Si vos calculs étaient exacts aux questions précédentes, vous avez dû répondre « non » à la question 24. Dans la même publication que celle dont est extraite la figure 1, on trouve également la figure 2 ci-dessous. Proposer une interprétation à la différence observée entre  $\epsilon$  et  $\epsilon_1$ .



**Figure 2** : composition réelle d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du pH

On rappelle que :  $\text{pH} \approx -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$

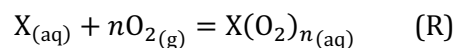
### III) Le fer dans le vivant

Chez les vertébrés, le transport et le stockage du dioxygène se fait par des protéines appelées métalloprotéines car elles contiennent des ions du fer qui peuvent complexer le dioxygène. Ces protéines sont l'hémoglobine et la myoglobine.

L'hémoglobine permet le transport du dioxygène dans le sang. Une protéine d'hémoglobine peut fixer quatre molécules de dioxygène.

La seconde protéine est la myoglobine, qui stocke le dioxygène dans les muscles. Une protéine de myoglobine peut fixer une seule molécule de dioxygène.

On considère la réaction générale de fixation du dioxygène sur une protéine X :



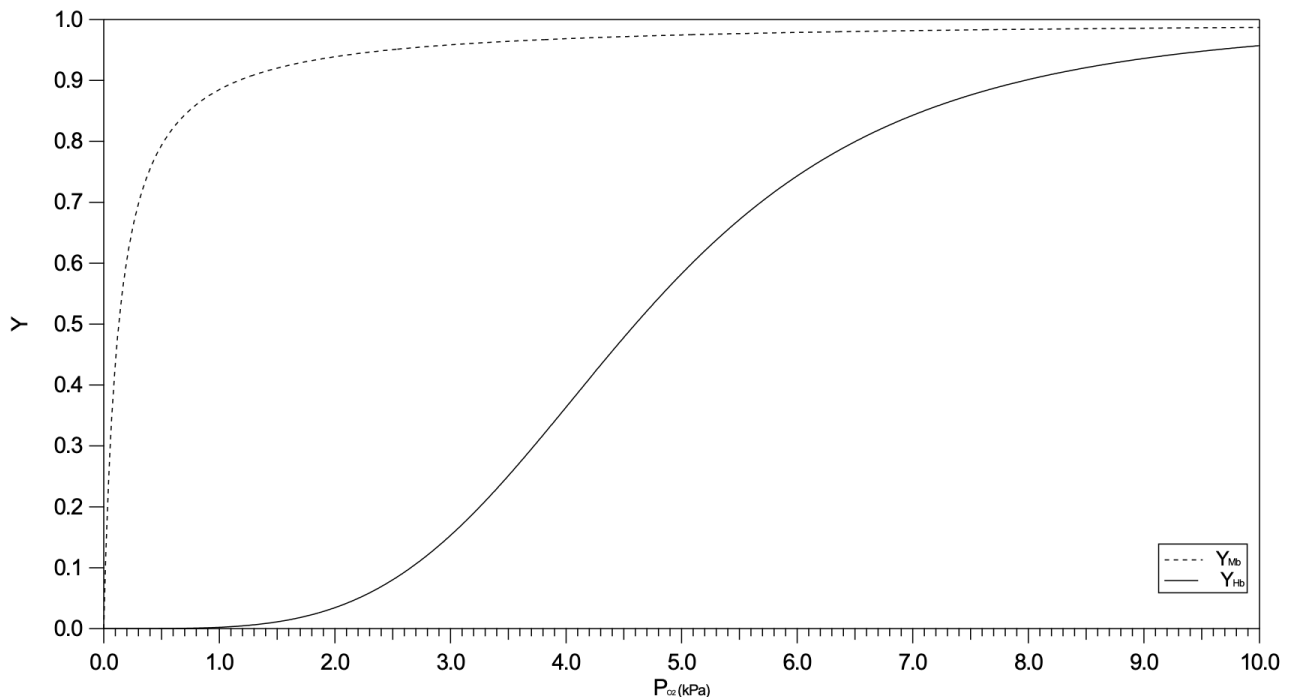
... où  $n$  est appelé coefficient de Hill.

On note  $\beta_X$  la constante d'équilibre associée à l'équation de réaction (R) pour une protéine X.

On définit la fraction de saturation d'une protéine en dioxygène, notée  $Y$ . Il s'agit du rapport entre les sites contenant du dioxygène fixé et tous les sites de fixation de  $O_2$  possible.

Lorsque la moitié des protéines (myoglobine ou hémoglobine) est oxygénée, on a  $Y = 0,5$  et on note la pression partielle en dioxygène  $P_{50}$ .

Les variations de  $Y$  en fonction de  $P_{O_2}$  pour la myoglobine (Mb), en traits pointillés, et l'hémoglobine (Hb), en traits pleins, sont données ci-dessous.



### Étude de la myoglobine Mb

- 26) Écrire la réaction (R) dans le cas de la myoglobine ( $X = Mb$ ) et exprimer  $\beta_{Mb}$  en fonction notamment des concentrations en Mb,  $Mb(O_2)$  et de la pression partielle en dioxygène à l'équilibre.
- 27) En déduire l'expression de  $Y_{Mb}$  en fonction de  $\beta_{Mb}$ ,  $P_{O_2}$  et  $p^\circ$  (pression standard).
- 28) Par lecture graphique, déterminer  $P_{50}$  dans le cas de la myoglobine. En déduire une expression de  $\beta_{Mb}$  en fonction de  $P_{50}$ , puis une valeur numérique de cette constante.

### Étude de l'hémoglobine Hb

- 29) Quelle est la valeur du coefficient de Hill  $n$  dans le cas de l'hémoglobine Hb ? En déduire l'équation de la réaction (R) dans le cas de l'hémoglobine ( $X = Hb$ ) et exprimer sa constante d'équilibre  $\beta_{Hb}$  de la même manière que dans la question 26.

Dans le cas de l'hémoglobine, on trouve l'expression suivante de  $Y_{Hb}$  :

$$Y_{Hb} = \frac{P_{O_2}^4}{P_{O_2}^4 + \frac{(p^\circ)^4}{\beta_{Hb}}}$$

- 30) Par lecture graphique, déterminer  $P_{50}$  dans le cas de l'hémoglobine. En déduire une expression de  $\beta_{Hb}$  en fonction de  $P_{50}$ , puis une valeur numérique de cette constante.
- 31) Conclure quant aux capacités thermodynamiques respectives de la myoglobine et de l'hémoglobine à fixer le dioxygène.