

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

Enoncé

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 $[\text{H}^+]_0$ dans le mélange, la concentration initiale du fer étant toujours : $[\text{FeL}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[\text{H}^+]_0$ (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 $[\text{H}^+]$.

Calculer *graphiquement* les constantes de vitesse vraies k_{H} et k de ces deux étapes limitantes et préciser les unités.