

Cinétique - Théorie du complexe activé

SESSION 2011

Les différentes parties sont largement indépendantes. On s'attachera à justifier précisément chaque réponse tout en restant concis.

1 Réaction de complexation entre $\text{NO}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}_{(\text{aq})}$

Wanat. A et coll., *Inorg. chem.*, **2002**, 41, 4-10

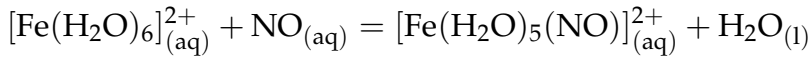
1.1 Généralités

On s'intéresse à la complexation de NO sur un complexe de fer. La compréhension du mode de coordination de NO est très importante pour comprendre son rôle biologique. En effet, NO peut se lier au fer sous la forme $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^\bullet$, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-NO}^+$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^-$.

On étudie ici une étape de la réaction qui permet de caractériser les ions nitrates en présence de fer(II).

1. Donner la structure de Lewis du monoxyde d'azote et de l'ion nitrate.
2. Donnez l'équation bilan de la réaction permettant de caractériser les ions nitrates en présence de fer(II) en sachant que l'on forme des ions fer(III) et que le monoxyde d'azote réagit avec l'excès d'ions fer(II) pour former un complexe que l'on notera $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$.

C'est la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ que l'on cherche à étudier par la suite. Une étude par spectroscopie UV-visible a permis de montrer que l'équilibre de complexation est réversible et que l'équation bilan associée est :



3. On observe une coloration rouge-marron lors de la réaction caractéristique des ions nitrates. Est-ce cohérent avec le fait que le complexe fer-monoxyle d'azote absorbe à 336, 451 et 585 nm ? Justifier.

1.2 Suivi cinétique

On fait un suivi cinétique par photolyse flash. Le suivi cinétique est effectué en UV-visible à 451 nm, seul le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$ absorbe à cette longueur d'onde. Le principe de la photolyse est de dissocier à l'aide d'un pulse de lumière très bref et très intense à 532 nm le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}_{(\text{aq})}$ en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_{(\text{aq})}$.

On modélise l'équilibre de la manière suivante :

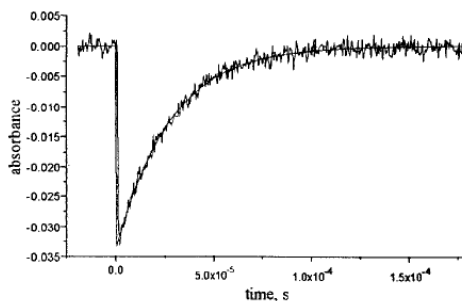
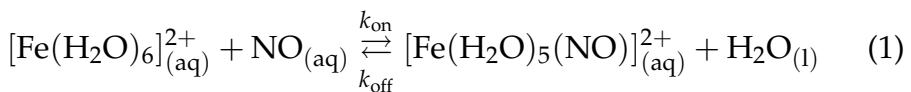


Figure 1 – Évolution de l'absorbance à 451 nm en fonction du temps. Le pulse LASER a lieu à $t = 0$.

Le complexe se reforme ensuite très rapidement (450 μs). On trouve que l'absorbance varie de manière exponentielle après le pulse avec une constante de temps k_{obs} :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{on}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+} + k_{\text{off}} \quad (2)$$

On travaille en large excès de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

4. En supposant que les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont égaux à 1, donner l'expression de la vitesse de formation de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_{(\text{aq})}^{2+}$ en fonction de k_{on} , k_{off} et de la concentration en chacun des réactifs à l'instant t .

On note $[\text{NO}]_0 = [\text{NO}](t = 0)$ la concentration en NO à la fin du pulse de lumière. De même pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_0^{2+}$. On supposera que le monoxyde d'azote ne passe pas en phase gaz.

5. Donner une relation entre $[\text{NO}]_0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_0^{2+}$, $[\text{NO}](t)$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}(t)$.
6. Retrouver alors l'expression de k_{obs} donnée dans la relation (2). On ne cherchera à résoudre que l'équation différentielle homogène.
7. Donner une méthode **simple** pour extraire les valeurs de k_{on} et k_{off} en faisant varier un paramètre.

1.3 Grandeurs d'activations

8. Donner l'expression de la constante de vitesse k en fonction de la température, de constantes usuelles et de $\Delta^\ddagger G$.
9. Expliquer comment on peut obtenir les valeurs $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$ à partir de différentes mesures de k .

Un ensemble de mesures pour la réaction a donné :

| T (°C) | P (MPa) | k_{on} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) | k_{off} (s^{-1}) |
|----------|-----------|---|--------------------------------------|
| 5 | 0,1 | $4,4 \cdot 10^5$ | 760 |
| 10 | | $6,2 \cdot 10^5$ | 1170 |
| 15 | | $8,1 \cdot 10^5$ | 1690 |
| 20 | | $1,06 \cdot 10^6$ | 2380 |
| 25 | | $1,42 \cdot 10^6$ | 3240 |
| 30 | | $1,86 \cdot 10^6$ | 4420 |
| 35 | | $2,31 \cdot 10^6$ | 7050 |
| 20 | 0,1 | $1,06 \cdot 10^6$ | 2380 |
| | 10 | $1,04 \cdot 10^6$ | 2190 |
| | 50 | $9,27 \cdot 10^5$ | 2120 |
| | 90 | $8,15 \cdot 10^5$ | 2060 |
| | 130 | $7,55 \cdot 10^5$ | 2050 |
| | 170 | $6,97 \cdot 10^5$ | 2000 |

10. En déduire les valeurs de $\Delta^\ddagger H_{\text{on}}$, $\Delta^\ddagger H_{\text{off}}$, $\Delta^\ddagger S_{\text{on}}$ et $\Delta^\ddagger S_{\text{off}}$. Commenter succinctement les résultats obtenus.

Étant donné que la mesure de k_{off} se base sur une extrapolation, et que les valeurs de $\Delta^\ddagger S$ sont faibles, les grandeurs associées sont difficilement exploitables pour interpréter le mécanisme. Les auteurs ont donc cherché à analyser les différents volumes d'activations.

11. Donner la relation entre k et $\Delta^\ddagger V$. Donner une méthode pour accéder à $\Delta^\ddagger V$ à partir de différentes mesure de k .
12. En déduire la valeur de $\Delta^\ddagger V_{\text{on}}$ et $\Delta^\ddagger V_{\text{off}}$. Commenter les valeurs trouvées.
13. Proposer une structure schématique simple pour le complexe activé.
14. Représenter sur un schéma les variations de volume molaire au cours de la réaction. En déduire la valeur de $\Delta_r V$.
15. En exprimant la valeur de la constante d'équilibre K pour l'équilibre (1) en fonction des différents paramètres extraits, donner une autre méthode pour extraire $\Delta_r V$ et l'appliquer.
16. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ? Justifier.

Données numériques :

- $R = \mathcal{N}_A \times k_B = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}$
- $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$