

Devoir surveillé de chimie n°5 (4h)

PCSI 1, 2 et 3 option chimie
Samedi 25 mai 2024

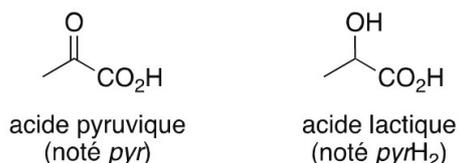
*L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.
Les réponses doivent être soigneusement justifiées, précises et concises.
Les résultats doivent être clairs et soulignés.*

Partie A : Cinétique de la réduction de l'acide pyruvique

Dans tout ce problème, le volume du réacteur est constant, les vitesses sont des vitesses volumiques et toutes les expériences sont effectuées à 298 K.

Avec l'importance biologique de l'hydrogénation de céto-acides, des études du comportement de l'acide pyruvique en tant qu'oxydant ont été conduites. Ainsi sa réduction en acide lactique a-t-elle été étudiée, en utilisant divers ions métalliques à l'état d'oxydation +II. Ce problème est consacré à la cinétique de la réduction de l'acide pyruvique par l'ion Eu^{2+} .

L'acide pyruvique (noté *pyr*) peut être réduit en acide lactique (noté *pyrH₂*) par l'ion Eu^{2+} en milieu aqueux acide (voir figure ci-dessous).



Le déroulement de cette transformation est suivi en spectrophotométrie UV-visible par mesure de l'absorbance du milieu réactionnel à 402 nm, longueur d'onde à laquelle le seul réactif ou produit absorbant la lumière est l'ion Eu^{2+} , avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Afin de déterminer les ordres partiels par rapport aux différents réactifs, les auteurs de l'étude font varier le réactif en défaut : Eu^{2+} ou *pyr* (l'ion H^+ est toujours en large excès).

1. Ecrire l'équation de la réaction envisagée avec un coefficient stœchiométrique +1 pour l'acide lactique *pyrH₂*.
2. Calculer la constante thermodynamique de cette réaction K , en ayant au préalable démontré son expression.
3. Cette réaction peut-elle se produire en un acte élémentaire ? Justifier.
4. Définir les vitesses de disparition de Eu^{2+} et d'apparition de l'acide lactique. Quelle relation y-a-t-il à priori entre ces deux vitesses ?

5. Quel lien existe-t-il entre la vitesse de disparition de Eu^{2+} et l'absorbance ? Comment alors peut-on accéder graphiquement à la vitesse de disparition de Eu^{2+} ?

Dans la suite du problème, on s'intéresse à la vitesse de disparition de Eu^{2+} notée v .

Lorsque Eu^{2+} est en défaut par rapport à l'acide pyruvique, les auteurs font les observations suivantes :

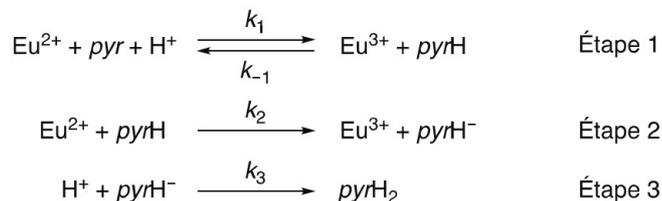
- En l'absence de Eu^{3+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est d'abord d'ordre 1, puis d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} , avec une phase intermédiaire sans ordre.
- Lorsque l'ion Eu^{3+} est introduit en concentration élevée par rapport à Eu^{2+} dans le mélange réactionnel initial, la transformation est constamment d'ordre 2 par rapport à Eu^{2+} .

Le tableau suivant fournit l'évolution de la concentration en ion Eu^{2+} au cours du temps à partir des conditions initiales suivantes : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{pyr}]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,45 \text{ mol.L}^{-1}$.

t (s)	0,050	0,100	0,150	0,200	0,300	0,400	0,500
$[\text{Eu}^{2+}] \text{ (mmol.L}^{-1}\text{)}$	4,5	3,6	3,1	2,8	2,3	2,0	1,7

6. Dédurre du choix de conditions initiales, en justifiant, la forme de v faisant apparaitre une constante apparente notée k_{app} .
7. Vérifier, par une méthode graphique, l'ordre attendu et la valeur de k_{app} .

Les auteurs de l'étude ont proposé le mécanisme donné ci-dessous :



Les auteurs supposent par ailleurs que l'étape 3 est très rapide et que pyrH est très haut en énergie.

8. Ce mécanisme est-il en chaîne ou par stades ? On justifiera.
9. Indiquer l'(les) espèce(s) au(x)quelle(s) on peut appliquer l'A.E.Q.S ? Justifier.
10. Sachant que l'atome H fixé par l'acide pyruvique lors de l'étape 1 est lié à l'atome de carbone central, proposer un schéma de Lewis plausible pour l'entité neutre pyrH puis pour pyrH^- . Commenter la cohérence avec les hypothèses faites par les auteurs.
11. Montrer alors que v obéit à la loi suivante :

$$v = 2 k_1 k_2 \frac{[\text{Eu}^{2+}]^2 [\text{pyr}] [\text{H}^+]}{k_{-1} [\text{Eu}^{3+}] + k_2 [\text{Eu}^{2+}]}$$

12. Interpréter les faits expérimentaux, observés par les auteurs, à partir de cette loi de vitesse.
13. Identifier dans le mécanisme la cause de l'inhibition liée à la présence de l'ion Eu^{3+} .
14. Déterminer la valeur du rapport $\frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$.

Lorsque l'acide pyruvique est en défaut par rapport aux ions Eu^{2+} et H^+ , en l'absence de Eu^{3+} dans le mélange réactionnel initial, les auteurs observent que, dans les premiers instants de la transformation, $v = k'_{\text{app}} [\text{pyr}]$. Les auteurs mesurent alors $k'_{\text{app}} = 58 \text{ s}^{-1}$ avec les conditions initiales : $[\text{Eu}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Eu}^{3+}]_0 = 0$; $[\text{pyr}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

15. En déduire les valeurs de k_1 et de $\frac{k_2}{k_{-1}}$.

L'acide lactique pyrH_2 peut être oxydé en acide pyruvique pyr par une enzyme appelée oxydase et notée O.

16. Donner le mécanisme de cette oxydation enzymatique en accord avec le modèle de Michaelis-Menten (on notera k_1 , k_{-1} et k_2 , les constantes cinétiques impliquées).
17. Exprimer dans le cadre de ce modèle, la vitesse de la réaction enzymatique en fonction des concentrations $[\text{pyrH}_2]$, $[\text{O}]_0$ et de constantes cinétiques que vous aurez définies.
18. Comment est modifiée cette expression si on utilise un autre modèle cinétique, pour lequel on suppose un pré-équilibre rapide de formation du complexe enzyme substrat (les constantes cinétiques étant toujours notées de la même façon). Sera-t-il facile de distinguer expérimentalement les deux hypothèses mécanistiques ?
19. Donner l'allure du profil énergétique pour chaque modèle.

Le script python, donné ci-dessous et à compléter, permet de tracer les concentrations en pyr , pyrH_2 , enzyme et complexe enzyme-substrat en fonction du temps.

20. Compléter les parties **XXX**. Pour le script donné, s'agit-il de l'approximation AEQS ou pré-équilibre rapide ?

Dans ce script, S correspond à pyrH_2 , E à O l'enzyme, ES à O(pyrH_2) et P à pyr . Par ailleurs k_{-1} sera noté k_3 .

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from scipy.integrate import odeint

k1, k2, k3 = 1, 100, 50 #s-1
S0, E0, ES0, P0 = 1, 0.01, 0, 0 #mol/L

Y0 = [S0, E0, ES0, P0]
def f(Y,t):
    return np.array([XXX])

t = np.linspace(0,1000,10000)

Y = odeint(XXX)
S = np.array([k[0] for k in Y])
E = np.array([k[1] for k in Y])
ES = np.array([k[2] for k in Y])
P = np.array([XXX])

plt.plot(XXX, XXX, '-.', label = "[pyrH2]")
```

```

plt.plot(t,E,'--',label = "[O]")
plt.plot(t,ES,'-',label = "[O(pyrH2)]")
plt.plot(t,P,'-',label = "[pyr]")
plt.xlabel('t /s')
plt.ylabel('concentrations /mol.L-1')
plt.legend()
plt.title('concentrations en fonction du temps')
plt.grid()
plt.show()

```

Partie B : Dosage d'un mélange fer/cobalt

1. Représenter le diagramme de prédominance pour le couple $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ en définissant la valeur de la frontière.
 2. La représentation du diagramme de distribution pour ce couple pourrait-être obtenue par le programme Python suivant. Compléter les parties **XXX** en respectant la syntaxe appropriée (Estand = E° , pourcentred = pourcentage en réducteur, pourcentox = pourcentage en oxydant).
-

```

import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

Estand = XXX

E = np.linspace (0,3,100)

def pourcentred(E) :
    return XXX
def pourcentox(E) :
    return 100 - pourcentred(E)

plt.plot(XXX,XXX), "- ",label = "oxydant")
plt.plot(XXX,XXX), "--",label = "réducteur")
plt.xlabel("E")
plt.ylabel("pourcentage")
plt.title("Diagramme de distribution")
plt.legend()
plt.grid()
plt.show()

```

3. Représenter l'allure du diagramme de distribution obtenu en précisant les coordonnées du point de croisement.
4. En considérant les précipités d'hydroxyde des ions cobalt, calculer les pH d'apparition des solides pour une concentration en ions de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Faire de même pour les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .
5. En considérant une convention à la frontière avec une concentration en chaque espèce soluble égale à c_{tra} de $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, donner les équations de frontière des diagrammes E-pH pour les différentes espèces du fer et du cobalt considérées dans les questions précédentes.
6. Retrouver les équations des frontières du diagramme E-pH de l'eau pour une pression en chaque gaz de 1,00 bar.

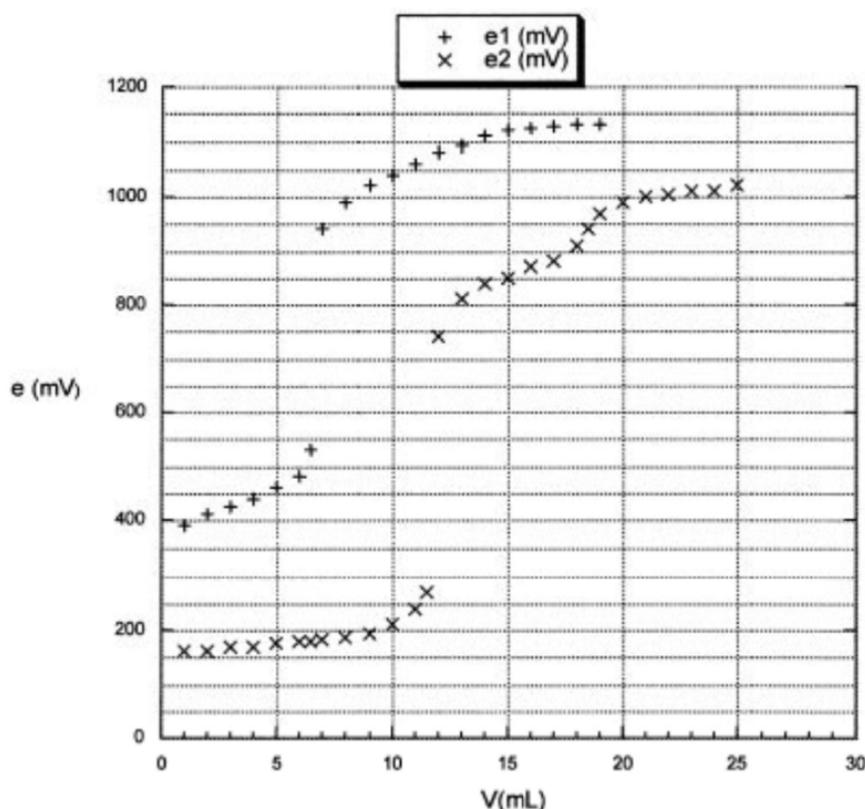
7. Tracer l'allure des diagrammes E-pH superposés de l'eau, des espèces du fer et du cobalt puis commenter la stabilité des espèces vis à vis de l'eau et du dioxygène.
8. Ecrire les réactions des espèces ioniques instables.

On souhaite réaliser deux dosages d'une solution S contenant des ions Fe^{2+} et Co^{2+} de concentrations c_0 et c_0' (avec Cl^- comme contre-ion) :

9. Les réactions précédemment citées ne seront pas observées durant le titrage. Expliquer.

Premier dosage : A un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution S, on ajoute un volume $V_1 = 30,0$ mL d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré. On met en place dans le bécher une électrode de platine et une électrode au calomel saturée reliées à un potentiomètre. Le dosage du mélange est réalisé par une solution titrante contenant des ions cérium Ce^{4+} (avec SO_4^{2-} comme contre-ion) à la concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La courbe $e_1 = f(V)$ représente la différence de potentiel mesurée en fonction du volume V de la solution d'ions cérium ajouté.

Deuxième dosage : A un volume $V_0 = 20,0$ mL de la solution S, on ajoute un volume $V_1 = 30,0$ mL d'eau distillée et 0,10 g d'orthophénanthroline. On met en place dans le bécher une électrode de platine et une électrode au calomel saturée reliées à un potentiomètre. Le dosage du mélange est réalisé par une solution titrante contenant des ions cérium Ce^{4+} à la concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La courbe $e_2 = f(V)$ représente la différence de potentiel mesurée en fonction du volume V de la solution d'ions cérium ajouté.



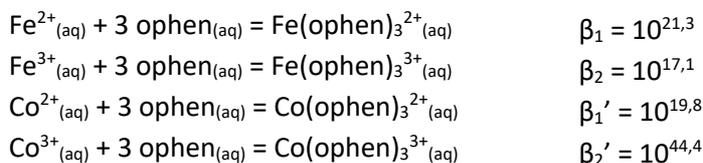
Étude du premier dosage

10. Déterminer le rôle de l'électrode de platine en explicitant une expression du potentiel que prend cette électrode dans le bécher au cours du dosage.

11. Expliquer précisément pourquoi le platine est le métal utilisé pour cette électrode.
12. Déterminer le rôle de l'électrode au calomel saturée en donnant son schéma de construction et l'expression de son potentiel.
13. Ecrire les équations des deux réactions a priori possibles et calculer leurs constantes d'équilibre. En déduire la nature de l'ion qui est dosé ici.
14. Expliquer l'intérêt de l'ajout d'acide sulfurique.
15. Expliquer qualitativement l'augmentation de e_1 en fonction de V.
16. Déterminer la valeur expérimentale du volume équivalent V_{eq} . En déduire la concentration dans la solution S de départ de l'ion dosé ici.
17. Comment pourrait-on diminuer l'incertitude sur le volume équivalent mesuré ?
18. Trouver deux valeurs de potentiel standard à partir de la courbe. Justifier en détaillant le raisonnement (les valeurs expérimentales peuvent différer de celles tabulées en raison de la présence d'ions sulfate).
19. Calculer le potentiel de l'électrode de platine à V_{eq} .
20. En déduire un indicateur coloré qui pourrait être utilisé pour repérer V_{eq} . Justifier.
21. Donner les équations sous forme de relation affine pour la conductivité corrigée en fonction du volume V dans le cadre d'un suivi conductimétrique en faisant apparaître V_0 , c_0 , c et les conductivités molaires ioniques.
22. En déduire si ce suivi serait adapté pour déterminer V_{eq} .

Étude du deuxième dosage

L'orthophénanthroline, notée ophen, forme avec les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} et Co^{3+} les complexes (association molécule-ion métallique) très stables $Fe(ophen)_3^{2+}$, $Fe(ophen)_3^{3+}$, $Co(ophen)_3^{2+}$ et $Co(ophen)_3^{3+}$ selon les réactions suivantes, dont les constantes d'équilibre β_i sont données ci-après :



Les ions du cérium ne forment pas de complexe avec l'orthophénanthroline.

23. Déterminer les concentrations des ions Fe^{2+} à l'équilibre après complexation.
24. En déduire pourquoi il n'est pas nécessaire d'ajouter de l'acide sulfurique dans le deuxième dosage.
25. Ecrire les équations des deux réactions de dosage possibles en considérant les nouveaux couples d'oxydoréduction formés par les complexes.
26. En comparant les courbes de dosage, déterminer l'ordre dans lequel les réactions se produisent.
27. Déterminer la composition de la solution initiale S.
28. Déterminer, à l'aide de points judicieusement choisis sur la courbe de dosage, les valeurs expérimentales des potentiels standards des couples $Fe(ophen)_3^{3+}/Fe(ophen)_3^{2+}$ et $Co(ophen)_3^{3+}/Co(ophen)_3^{2+}$.
29. En déduire pourquoi on a dosé les deux ions dans le deuxième dosage et retrouver l'ordre dans lequel les réactions se produisent.
30. En partant d'une égalité en potentiel, retrouver par calcul les valeurs des potentiels standards des deux couples précédents.

Données :

- E°/ESH en V à 298 K et $\text{pH} = 0$:

$\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$: -0,36 ; pyr/pyrH_2 : 0,27 ; $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$: 1,84 ; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0,77 ; $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: 1,44 ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,23

- Potentiel de l'électrode au calomel saturée à 298K : 0,245 V/ESH
- Masse molaire de ophen : $180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- pKs à 298 K :

$\text{Fe}(\text{OH})_2$: 15 ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$: 38 ; $\text{Co}(\text{OH})_2$: 15 ; $\text{Co}(\text{OH})_3$: 41

- Conductivités molaires ioniques en $\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K :

Cl^- : 7,7 ; SO_4^{2-} : 16,0 ; Fe^{2+} : 10,8 ; Fe^{3+} : 20,4 ; Ce^{3+} : 20,9 ; Ce^{4+} : 32,0

- Liste d'indicateurs colorés oxydoréducteurs :

Indicateur	$E^\circ_{\text{E.S.H.}} / \text{V}$ à 25 °C et $\text{pH} = 0$	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore