

ENS Lyon Physique-chimie, filière PC 2011

Seconde partie : chimie

III.D Systèmes à transition de spin dans le milieu biologique

III.D..1.a)

Oui. Molécule plane, cyclique, comportant $4n+2$ électrons totalement conjugués sur le cycle (18 ou 26 électrons selon la façon de compter...).

III.D..1.b)

Molécules très fortement conjuguées : les énergies de leurs orbitales frontières sont proches, elles absorbent donc dans le visible et sont colorées.

III.D..1.c)

Elle se coordonne à l'ion Fe(II) par les doublets libres des atomes d'azote.

III.D..1.d)

La complexation par quatre ligands pyrrole est défavorable du point de vue entropique car la réaction de formation du complexe ne forme qu'une molécule à partir de cinq (ion métallique et quatre ligands) : $\text{Fe} + 4 L = \text{Fe}L_4$.

Avec la porphyrine, avec des liaisons formées analogues (donc une enthalpie standard de réaction proche), le complexe est obtenu à partir de seulement deux molécules (ion métallique et un seul ligand) : $\text{Fe} + L' = \text{Fe}L'$. C'est moins défavorable du point de vue entropique, donc conduit à une enthalpie libre standard de réaction plus faible et une constante d'équilibre plus élevée.

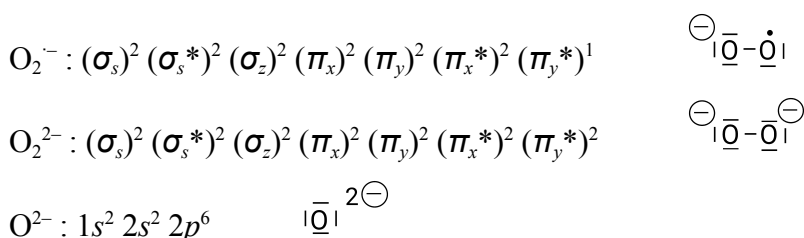
III.D..2.a)

Je refuse de répondre à une question aussi idiote.

III.D..2.b) – III.D..2.c) – III.D..2.d)

cf cours. $\text{O}_2 : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1 ; \Lambda = 2, S = 1$.

III.D..3.a)



III.D..3.b)

$\Lambda(\text{O}_2^-) = 3/2 ; \Lambda(\text{O}_2^{2-}) = 1$.

III.D..3.c)

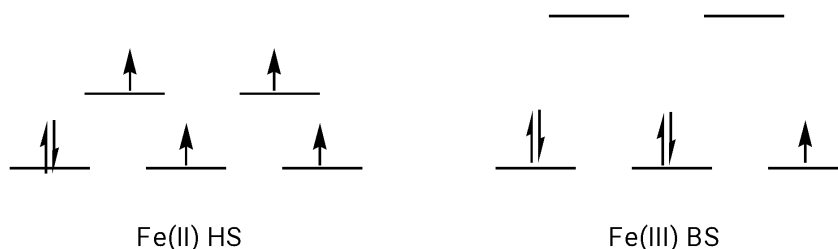
Que dire ? O^{2-} est basique, les deux autres aussi, qui sont aussi fortement oxydants, notamment le radical O_2^- ...

III.D..4.a)

« Les schémas » ?? S'agit-il de la géométrie des complexes ou de leur configuration électronique ?

Pour Fe(II)-porphyrine, la géométrie est « plan carré » avec un atome d'azote sur chaque site de complexation, pour Fe(III)-porphyrine-O₂, la porphyrine occupe les mêmes sites, un atome O occupe une position axiale.

Sinon, voici la répartition des électrons dans les niveaux du champ cristallin :



III.D.4.b)

Puisqu'on considère un complexe où le fer est à l'état +III, c'est que ce métal a été oxydé par O₂, qui se retrouve donc réduit en O₂^{•-}. Mais cela est purement formel...

IV Contribution de l'entropie vibrationnelle à la transition de spin

IV...1

cf cours

IV...2

$$\sigma \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}.$$

IV...3.a)

Probabilité que le système soit au niveau n :

$$p_n = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right)}{Z}$$

IV...3.b)

Avec $\epsilon_n = \frac{c}{\lambda_n}$, on trouve $\nu \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$

IV...3.c)

Z est la somme infinie des termes d'une suite géométrique de premier terme

$$\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad \text{et de raison} \quad \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) :$$

$$Z = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}$$

IV...3.d)

Un développement limité au premier ordre du sinus hyperbolique donne

$$Z \approx \frac{k_B T}{h \nu}$$

immédiatement

IV...3.e)

Je ne vois pas trop bien : celui qui a le plus grand Z est celui dont ν est le plus faible, c'est-à-dire le nombre d'onde de vibration le plus bas. Allons-y à la hache : dans le complexe haut spin, Δ est plus petit, donc l'interaction métal-ligand plus faible donc la fréquence de la « respiration » de ce complexe est plus faible, donc son Z est plus élevé...

IV...3.f)

De façon immédiate : $\Delta S \approx S_2 - S_1 \approx R \ln \frac{Z_2}{Z_1} \approx R \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}$, ce qui, avec $\frac{\nu_1}{\nu_2} \approx 1,1$, donne $\Delta S \approx 0,7924538 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (en respectant le nombre de chiffres significatifs fourni par l'énoncé pour R).

IV...3.g)

Pour une transition dont l'équilibre se produit à 298 K : $\Delta G = 0$ d'où $\Delta H = T\Delta S \approx 236,1512 \text{ J.mol}^{-1}$ avec le même respect (dû à un sujet d'ENS) pour les chiffres significatifs.