

**DM1 – Cristallographie – Diagrammes E-pH
A rendre lors du 1^{er} cours de chimie**

Lors de la rédaction de votre devoir maison, au besoin servez-vous de vos notes de cours et soignez la rédaction : Toute réponse doit être un minimum justifiée, vérifiez l'ordre de grandeur de votre réponse, encadrez vos réponses

I. MICROSCOPIE THERMIQUE A SONDE LOCALE

Les microprocesseurs les plus récents incorporent plusieurs milliards de transistors, avec une finesse de gravure de l'ordre de seulement quelques nanomètres. À ces échelles, la notion d'équilibre thermodynamique local est mise en défaut et la loi de Fourier ne s'applique plus. Il devient alors nécessaire de développer des technologies spécifiques afin de mieux comprendre les transferts thermiques qui interviennent dans ces composants. La microscopie thermique à sonde locale répond à ce besoin en permettant des mesures de conductivité thermique avec une résolution nanométrique.

La méthode, proposée par R. Dinwiddie et R. Pytki en 1994, s'appuie sur un microscope à force atomique. Cet appareil est habituellement utilisé pour déterminer le profil topographique de surfaces en exploitant les interactions entre une micro-pointe et le matériau étudié. Dans le cas de la microscopie thermique, la micro-pointe est réalisée à partir d'un fil de Wollaston : il s'agit d'un fil d'argent contenant en son cœur un filament de platine rhodié (Pt90/Rh10).

Le fil est plié en forme de V, avant d'être partiellement dénudé, laissant apparent le filament de platine constituant la micro-pointe (cf. figure 1). Parcouru par un courant, le filament chauffe par effet Joule et sa résistance électrique augmente ; lorsqu'il est mis au contact d'un matériau, un flux thermique est transmis à l'échantillon et sa résistance diminue en conséquence. La mesure de la variation de la tension à ses bornes permet de déterminer la conductivité thermique locale du matériau. Le processus peut être répété en tout point de l'échantillon afin d'obtenir une image thermique, qui cartographie les variations de conductivité thermique sur la surface.

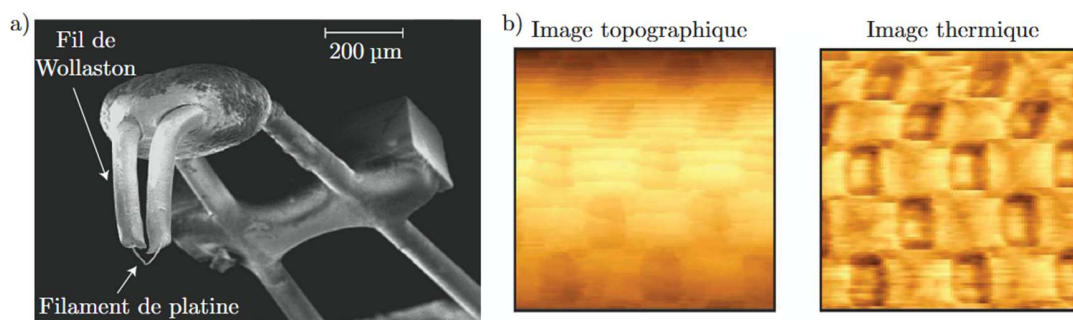


Figure 1 – a) Image au microscope à balayage électronique de la micro-pointe Wollaston [1]. b) Images topographique et thermique obtenues sur un damier micrométrique constitué de deux matériaux de conductivités thermiques différentes [2].

Production de la pointe

La micro-pointe est réalisée par attaque chimique de l'argent de la gaine du fil de Wollaston dans un bain d'acide. Afin d'étudier les réactions qui ont lieu, on fournit le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote, se limitant aux acides nitreux $\text{HNO}_2(\text{aq})$ et nitrique $\text{HNO}_3(\text{aq})$, aux ions nitrite $\text{NO}_2^- (\text{aq})$ et nitrate

$\text{NO}_3^- (\text{aq})$ et au monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ (cf. figure 2). On choisit la convention de tracé $c_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pour chaque espèce en solution et, pour les gaz, la pression standard de référence $P_0 = P^\circ = 1 \text{ bar}$. La température est $T = 298 \text{ K}$.

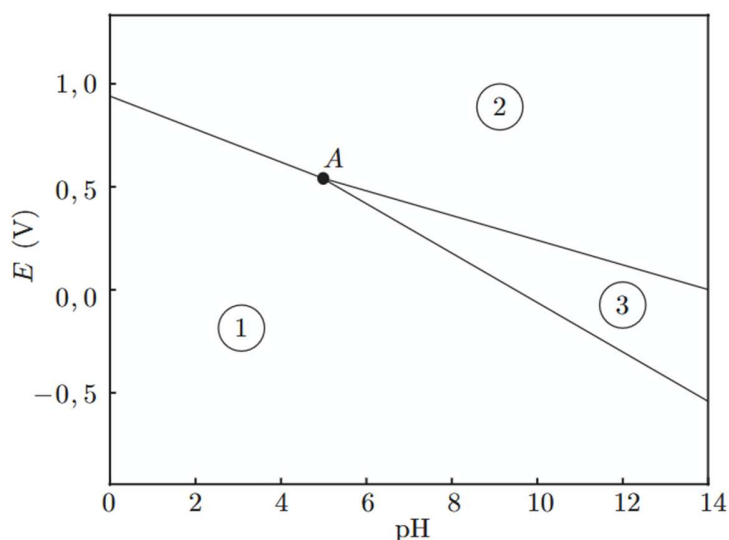


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote.

L'azote et l'oxygène sont situés sur la seconde ligne du tableau périodique des éléments, dans les colonnes portant respectivement les numéros 15 et 16. Pour les applications numériques, on prendra $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$ où R est la constante des gaz parfaits et F la constante de Faraday.

- Q1.** Donner les représentations de Lewis des différentes espèces azotées envisagées, les atomes d'oxygène étant systématiquement liés à l'atome d'azote. Préciser la particularité du monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ qui explique sa forte réactivité.
- Q2.** Écrire la réaction de dissolution de l'acide nitrique HNO_3 dans l'eau. Justifier alors que l'acide nitrique HNO_3 n'apparaît pas dans le diagramme potentiel-pH fourni.
- Q3.** Justifier que l'acide nitreux HNO_2 n'apparaît pas non plus dans le diagramme.
- Q4.** Déterminer alors les espèces correspondant aux domaines 1, 2 et 3 du diagramme.
- Q5.** Établir à partir des données thermodynamiques les équations des frontières séparant les domaines 2 et 3 d'une part et 1 et 3 d'autre part.
- Q6.** En déduire les coordonnées du point A.
- Q7.** Écrire l'équation de la réaction que subit l'espèce associée au domaine 3 pour $\text{pH} < \text{pH}_A$. Nommer cette réaction.
- Q8.** Déterminer par quel acide et dans quel domaine de pH l'argent peut être attaqué spontanément. Écrire l'équation bilan de la réaction et calculer numériquement sa constante d'équilibre.

pKa associés aux constantes d'acidité à 298 K

	$\text{HNO}_3(\text{aq})/\text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$
pKa	-1,4	3,3

Potentiels standards à 298 K, 1 bar et pH=0

	$\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{HNO}_2(\text{aq})$
E° (V)	0,80	0,84	0,94

	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$\text{HNO}_2(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$	$\text{NO}_2^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$
E° (V)	0,96	1,00	1,20

II. DES FRUITS POUR LUTTER CONTRE LE VIEILLISSEMENT

Les fruits sont riches en antioxydants, comme la vitamine C dans les agrumes, les phénols dans les pommes et les anthocyanes dans les fruits rouges. Ils nous protègent contre le stress oxydant, causé par des molécules réactives telles que le radical hydroxyle. On observe cette propriété dans le brunissement des pommes au contact de l'air, lié à l'oxydation des phénols en quinones. Le 4-méthylcatéchol H_2A a été choisi comme molécule antioxydante modèle de la pomme. Il est susceptible de s'oxyder en quinone Q, selon le schéma réactionnel de la figure 1.

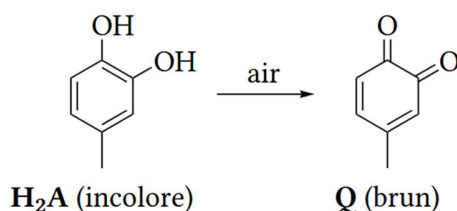


FIGURE 1 : Schéma réactionnel d'oxydation de l'antioxydant H_2A dans l'eau au contact de l'air.

Aspect thermodynamique du brunissement des pommes

Cette partie s'intéresse à un diagramme E -pH simplifié, impliquant les composés H_2A et Q (Figure 2), pour appréhender la réactivité des phénols présents dans les pommes. Les cellules des pommes sont supposées être essentiellement constituées d'eau à un pH de 4,5.

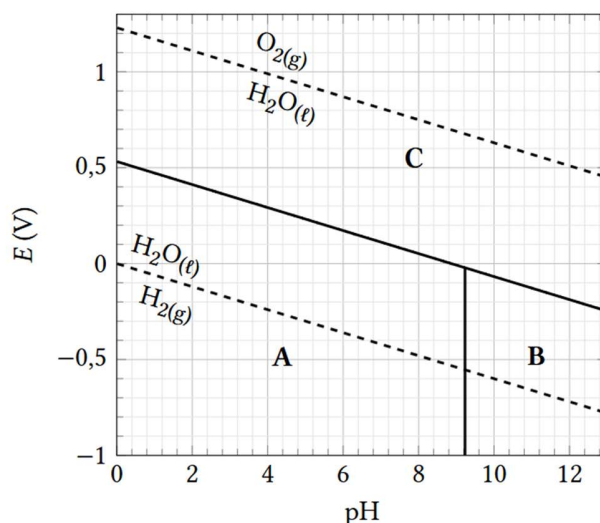


FIGURE 2 : Diagramme E -pH simplifié du 4-méthylcatéchol H_2A (traits pleins), superposé à celui de l'eau (traits pointillés). La concentration totale en espèces dissoutes est fixée à $c_T = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et, aux frontières, les concentrations des différentes espèces dissoutes sont prises égales entre elles. Les pressions partielles en dihydrogène et en dioxygène sont fixées à 1 bar.

- Q1.** En s'appuyant sur la demi-équation électronique reliant les composés H_2A et Q , déterminer lequel joue le rôle d'oxydant et lequel celui de réducteur. Conclure quant au caractère « antioxydant » du 4-méthylcatéchol H_2A .

Le composé H_2A est un diacide faible dans l'eau.

- Q2.** Justifier la différence entre les valeurs de pK_{a1} des couples acide-base impliquant le 4-méthylcatéchol H_2A ($pK_{a1} = 9,23$) et le cis-1,2-cyclohexanediol ($pK_{a1} = 14,50$).
- Q3.** Déterminer, pour chacun des domaines délimités par les traits pleins (A, B et C) du diagramme E -pH de la figure 2, l'espèce prédominante.
- Q4.** Établir l'équation de la droite délimitant les domaines A et C, en fonction du potentiel standard du couple. Commenter l'adéquation de l'expression obtenue avec la figure 2.
- Q5.** Proposer une équation de réaction, faisant intervenir des coefficients stœchiométriques entiers les plus petits possibles, permettant de modéliser le brunissement des pommes à l'air, puis exprimer et calculer la constante thermodynamique d'équilibre associée à 298 K. Conclure.

Une fois les pommes coupées, pour empêcher leur brunissement, il est possible d'y verser quelques gouttes de jus de citron ($pH = 2,5$).

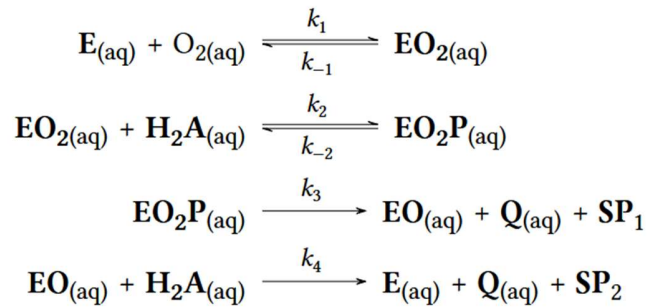
- Q6.** En s'appuyant sur le diagramme E -pH de la figure 2, justifier si ce phénomène peut être expliqué par des considérations thermodynamiques.

Aspect cinétique du brunissement des pommes

- Q7.** À partir de l'équation de réaction proposée à la question 5, démontrer que la relation entre la vitesse de réaction de brunissement, notée v , et la vitesse de formation de la quinone Q , notée v_Q , vérifie l'équation (1).

$$v = \frac{v_Q}{2} \quad (1)$$

Le mécanisme réactionnel proposé par A.H. Janovitz-Klapp implique deux équilibres rapides successifs de complexation de l'enzyme E : d'abord par le dioxygène dissous pour conduire au complexe EO₂ puis par le composé H₂A pour conduire au complexe EO₂P. Le complexe EO₂P mène à la quinone Q suivant une troisième étape irréversible. Finalement, l'enzyme est régénérée lors d'une dernière étape irréversible impliquant à nouveau les composés H₂A et Q.



Q8. Montrer que le mécanisme ci-dessus est cohérent avec l'équation de brunissement des pommes proposée à la question 5. En déduire la formule brute des sous-produits SP₁ et SP₂.

L'approximation des états quasi-stationnaires est supposée applicable au complexe EO.

Q9. À l'aide de l'équation (1), exprimer la vitesse v , en fonction des constantes de vitesse $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$, des concentrations en enzyme $[E]$, en dioxygène dissous $[O_2]$ et en substrat $[H_2A]$.

À chaque instant, la concentration en complexe EO est supposée négligeable devant celle en enzyme E et en complexes EO₂ et EO₂P. La concentration initiale en enzyme est notée $[E]_0$.

Q10. Montrer que la vitesse v vérifie la relation (2), avec K_{m1}, K_{m2} et V_m des paramètres à exprimer en fonction des constantes de vitesse $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3$ et de $[E]_0$.

$$v = \frac{\frac{V_m}{K_{m2}} [O_2] [H_2A]}{K_{m1} + [O_2] + \frac{[O_2] [H_2A]}{K_{m2}}} \quad (2)$$