Etude de quelques réactions mettant en jeu l'atome d'hydrogène

1ère Partie - La liaison hydrogène

1- Liaison hydrogène

1.1- Rappeler brièvement ce qu'est une liaison hydrogène (conditions d'existence, énergie mise en jeu). Vous donnerez deux exemples de liaison hydrogène en milieu liquide, dont au moins un concernant des macromolécules biologiques.

1.2- La figure 1 représente l'évolution des températures d'ébullition (sous la pression atmosphérique normale) des composés hydrogénés des éléments des colonnes IV A, V A et VI A du tableau périodique, en fonction du numéro de la période à laquelle appartient l'élément.

Commenter l'évolution observée pour les composés de ces trois colonnes. Faire une comparaison précise entre les colonnes IV A et VI A.

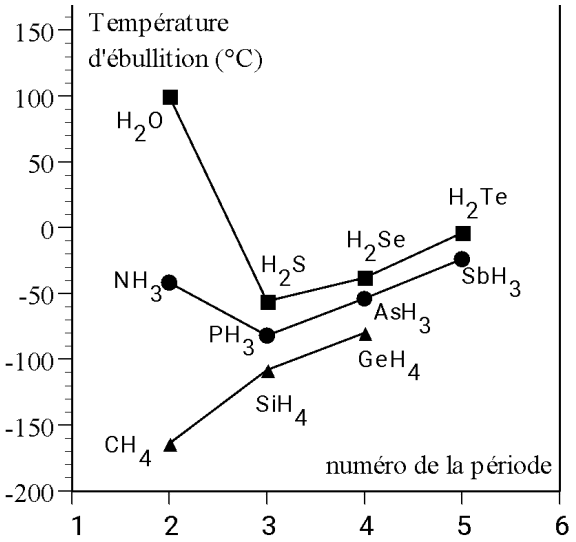


Figure 1.

2- Liaison hydrogène et acidité

Le tableau 1 ci-dessous donne les pK_a à 25 °C de trois diacides carboxyliques dans l'eau. On rappelle par ailleurs que le pK_a de l'acide éthanoïque vaut 4,7.

	pK_{a1}	pK_{a2}
acide (*Z*)-but-2-ènedioïque (acide maléique)	2,0	6,3
acide (*E*)-2-méthyl-but-2-ènedioïque	3,1	4,75
acide heptanedioïque	4,7	5,6

Tableau 1.

2.1- Justifier l'évolution des pK_{a1} pour les trois acides du tableau et comparer les au pK_a de l'acide éthanoïque.

2.2- Expliquer pourquoi la pK_{a2} de l'acide maléique est supérieur à celui de l'acide (*E*)-2-méthyl-but-2-ènedioïque.

3- Liaison hydrogène et spectroscopie

3.1- Le tableau 2 ci-dessous reporte les ordres de grandeur de quelques bandes d'absorption obtenues en spectroscopie infra-rouge (IR). Justifier l'évolution observée.

	Liaison C—H (alcanes)	Liaison N—H (amines)	Liaison O—H (alcools)
nombre d'onde (cm^{-1})	2850 - 2960	3300 - 3450	3400 - 3650

Tableau 2.

3.2 On considère l'association par liaison hydrogène du phénol (C_6H_5OH) dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). CCl_4 est ici le solvant. Le degré d'association du phénol est deux, c'est à dire qu'il se forme un dimère cyclique par formation de **deux** liaisons hydrogène, suivant l'équilibre :

$$2\ C_6H_5OH \rightleftharpoons \text{dimère} \qquad (1)$$

3.2.1 Représenter le dimère, que l'on notera D dans la suite.

3.2.2 On étudie l'équilibre d'association du phénol par spectroscopie UV dans le domaine du visible, car le phénol libre et l'agrégat D absorbent à des longueurs d'onde différentes et suffisamment éloignées l'une de l'autre. On mesure les densités optiques correspondantes DO_l (phénol libre) et DO_a (agrégat D) en fonction de la concentration initiale en phénol, dite concentration nominale C_n. Le tableau 3 rassemble les données expérimentales.

C_n (mol L^{-1})	0	0,0008	0,0016	0,004	0,008	0,016
DO_l	0	0,175	0,315	0,67	1,1	1,8
DO_a	0	0,01	0,02	0,055	0,14	0,4

Tableau 3.

On donne également la constante d'équilibre de l'équilibre (1) : $K_{eq} = 70$. On appelle ε_l et ε_a les coefficients d'extinction molaire des bandes correspondant respectivement à DO_l et DO_a. On donne $\varepsilon_a = 63$ L mol^{-1} cm^{-1}. Le chemin optique parcouru dans les expériences par le faisceau lumineux est $l = 1$ cm. On assimilera dans la suite activité et concentration.

Tracer le graphe $DO_l = f(C_n)$. La *loi de Beer-Lambert* est-elle vérifiée en apparence ?

3.2.3 Calculer la concentration en phénol libre à l'équilibre en fonction de la concentration en dimère D et de la constante K_{eq}.

3.2.4 En supposant que la *loi de Beer-Lambert* est valide pour le phénol libre et pour D, donner une expression de DO_l en fonction de K_{eq}, ε_l, ε_a, l et DO_a.

3.2.5 Vérifier graphiquement à l'aide des données du tableau 3 que la relation obtenue est valide. En déduire une valeur de ε_l. Conclure.

2ème Partie - Aminoacides en solution aqueuse

4- Acidité de quelques aminoacides

On rappelle que les aminoacides ont pour formule générale $H_2N–CHR–CO_2H$.

4.1- En milieu acide, les spectres d'absorption IR des acides aminés présentent une bande intense vers 1720 cm^{-1}. En milieu neutre, cette bande disparaît mais l'on observe deux nouvelles bandes vers 1600 et 1400 cm^{-1}. Expliquer ce résultat.

4.2- Les aminoacides sont classés en plusieurs groupes suivant la nature du groupe R. On considère ici quelques acides pour lesquels R contient des groupes ionisables.

4.2.1 Pour chacun des aminoacides du tableau 4, attribuer chaque valeur de pK_a à un couple acide / base en justifiant vos réponses.

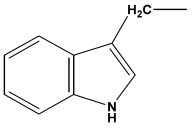
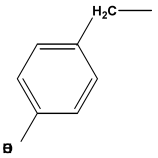
Aminoacide	R–	pK_{ai} (i = 1, 2, 3)
acide Aspartique	$HO_2C(CH_2)$–	1,95 ; 3,7 ; 9,65
Tryptophane		2,4 ; 9,3
Tyrosine		2,2 ; 9,9 ; 10,1

Tableau 4.

4.2.2 Expliquer pourquoi il n'y a que deux valeurs de pK_a pour le tryptophane.

4.3- A une solution contenant 100 mL d'acide chlorhydrique à 2 10^{-2} mol L^{-1}, on ajoute, sans changement de volume, 10^{-3} mol de glycine ($H_2N–CH_2–CO_2H$). On dose ce mélange par une solution de soude à 1 mol L^{-1}. On appelle V_B le volume de soude ajouté. On mesure le *pH* de la solution (voir tableau 5).

4.3.1 Représenter les variations du *pH* en fonction du volume ajouté V_B.

4.3.2 Indiquer les points caractéristiques de la courbe. Déterminer graphiquement les volumes équivalents.

4.3.3 Indiquer la réaction se produisant lors du mélange de HCl et de la glycine. Donner les équations des réactions de dosage illustrant les différentes portions de la courbe.

4.3.4. Déterminer le pK_a de la glycine en expliquant la méthode utilisée. A quelle acidité correspond le pK_a mesuré ? Pourquoi ne peut-on pas déterminer l'autre pK_a de la glycine ?

V_B	0,2	0,5	0.8	1	1,1	1,25	1,5	1,7	1,9	2	2,15	2,20
pH	1,75	1,9	2	2,1	2,15	2,2	2,35	2,55	2,9	3	4,10	8
V_B	2,3	2,45	2,55	2,75	2,85	3	3,1	3,3	3,5	3,6	3,8	4
pH	8,9	9,2	9,4	9,75	9,9	10,25	10,65	11,1	11,4	11,5	11,7	11,85

Tableau 5 (V_B est mesuré en mL).

3ème Partie Etude d'une réaction d'échange isotopique

5- On s'intéresse à la réaction d'échange isotopique suivante en phase gaz :

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD \qquad (2)$$

On se propose de calculer la constante d'équilibre K_{eq} de cette réaction (à T et P constantes) à l'aide des outils de la thermodynamique statistique. On considère le mélange de gaz comme un mélange parfait de gaz parfaits (milieu dilué).

L'énergie potentielle E_p de chaque molécule diatomique en fonction de la distance internucléaire r (r_e à l'équilibre) est représentée par une courbe de type Morse, caractérisée par une énergie de dissociation notée D_e et une constante de force k :

$$E_p = D_e(1 - e^{-k(r-r_e)})^2$$

5.1-

5.1.1 Représenter qualitativement une courbe d'énergie potentielle pour l'un des gaz du mélange en fonction de la distance internucléaire. Faire apparaître l'énergie de dissociation D_e de la molécule sur le schéma ainsi que la distance internucléaire d'équilibre r_e.

5.1.2 Montrer, que, compte tenu de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est normal de poser que H_2, D_2 et HD ont le même potentiel internucléaire et donc la même constante de force k, la même énergie de dissociation D_e et la même distance internucléaire d'équilibre.

5.2- Ecrire $\Delta_r G$ à l'équilibre en fonction des potentiels chimiques μ_i des différents gaz. Exprimer alors $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques standard et des pressions partielles (en bar). En déduire une expression de K_{eq} en fonctions de ces mêmes pressions partielles.

5.3- Le potentiel chimique de chaque gaz est donné par

$$\mu_i = -RT \ln (q_i / N_i)$$

q_i représente la fonction de partition de l'espèce i et N_i le nombre de molécules de type i. On appelle V le volume total du mélange gazeux. Démontrer que :

$$K_{eq} = \frac{(q_{HD}/V)^2}{(q_{H_2}/V)(q_{D_2}/V)} \qquad (3)$$

5.4- En raison de la séparabilité et de l'indépendance des différents mouvements, on peut montrer que la fonction de partition de chaque gaz q_i s'écrit comme le produit des fonctions de partition nucléaire ($q_{nu,i}$), électronique ($q_{el,i}$) et de celles associées aux mouvements de translation ($q_{trans,i}$), de rotation ($q_{rot,i}$) et de vibration ($q_{vib,i}$) :

$$q_i = q_{nu,i}\ q_{el,i}\ q_{trans,i}\ q_{rot,i}\ q_{vib,i}$$

5.4.1 Les fonctions de partition électronique et nucléaire étant identiques pour chaque gaz, réécrire la relation (3) obtenue à la question 5.3- en fonction des différentes fonctions de partition de chaque gaz.

5.4.2 La fonction de partition de translation de chaque gaz i s'écrit :

$$q_{trans,i} = (2\pi m_i kT / h^2)^{3/2} V$$

où k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et m_i la masse de la molécule i.
La fonction de partition de vibration vaut :

$$q_{\text{vib,i}} = \frac{e^{-\theta_{\text{vib,i}}/2T}}{1-e^{-\theta_{\text{vib,i}}/T}}$$

$\theta_{\text{vib,i}}$ est une température caractéristique du gaz considéré, appelée température de vibration ; elle est proportionnelle à $1/\sqrt{m_{\text{réduite,i}}}$, $m_{\text{réduite,i}}$ représentant la masse réduite du gaz i. On admet enfin que :

$$(q_{\text{rot,HD}})^2 / (q_{\text{rot,H}_2}\ q_{\text{rot,D}_2}) = 32/9$$

Sachant que $\theta_{\text{vib,H}_2}$ = 6215 K, calculer K_{eq} à 500 K. Comparer à la valeur expérimentale $K_{\text{eq}} = 3{,}6$.

4ème Partie Etude thermodynamique de l'électrolyse de l'eau

6- On considère une cellule électrochimique pour la réalisation de l'électrolyse de l'eau, comportant deux électrodes en platine plongeant dans une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique. Les gaz formés sont recueillis séparément, chacun à la pression extérieure P. On appelle S_{ys} le système formé par les deux électrodes, la solution et les deux gaz recueillis. L'intensité du courant électrique est suffisamment faible pour négliger la résistance de l'électrolyseur.

6.1- Ecrire les demi-équations ayant lieu à chaque électrode, ainsi que l'équation bilan de la réaction de la décomposition **d'une mole** d'eau liquide (équation que vous numéroterez (4)).

6.2-

6.2.1 Calculer, à 25 °C, $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ pour la réaction (4).

6.2.2 Calculer $\Delta_r G$ à 50 °C pour $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 40$ bar, en supposant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendants de la température.

6.3- Donner l'expression de la différentielle dG pour S_{ys} dans le système de variables T, P, ξ (ξ: avancement de la réaction). Vous démarrerez votre démonstration à partir de la relation :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} \mathrm{d}\xi$$

6.4- L'électrolyse se déroule de façon isotherme, isobare et réversible à 25 °C et sous P = 1 bar. L'avancement de la réaction est noté ξ. Calculer les variations d'enthalpie libre ΔG, d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS pour S_{ys} entre l'état initial $\xi_i = 0$ et l'état final $\xi_f = 0{,}3$ mol.

Données thermodynamiques à 25 °C sous P^0 = 1 bar :

	$\Delta_f H^0$ (kJ mol^{-1})	S^0 (J K^{-1} mol^{-1})
H_2O liquide	-285,2	69,9
O_2 gaz		205,0
H_2 gaz		130,6