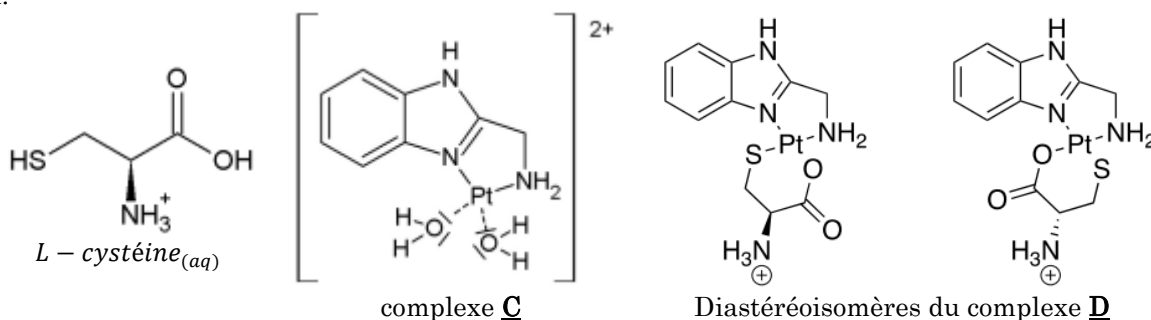


- Sauf contre indication, les réponses **non justifiées** ne seront pas prises en compte.
- La **numérotation des questions** doit clairement apparaître sur la copie. Ne pas regrouper de questions.
- Les réponses **non soulignées ou encadrées** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses **écrites au crayon** ne seront pas prises en compte.
- Les réponses doivent être rédigées sur des **copies doubles propres format A4**.

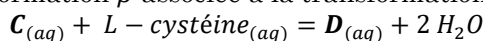
**Problème 1 : Étude cinétique de la formation du complexe**

Les complexes de platine (II) sont des composés utilisés depuis 1978 en tant que composés antitumoraux. Le premier composé de cette famille est, historiquement, le cis-platine, dont les propriétés ont été étudiées par B. Rosenberg. En 1960, il découvre par hasard que des produits d'électrolyse du platine peuvent inhiber la division cellulaire.

Dans ce problème, nous étudierons la cinétique de formation du complexe de platine **D** à partir du complexe **C** et d'un acide aminé (L-cystéine). Ces résultats sont utilisés pour donner des informations sur le mécanisme de sa formation.



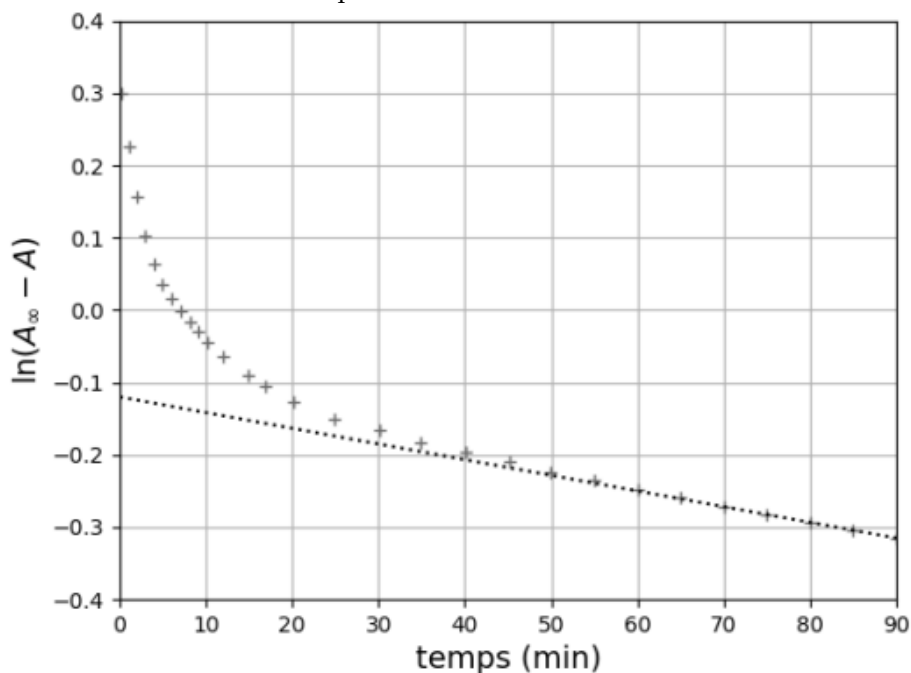
On considérera que la constante de formation  $\beta$  associée à la transformation ci-dessous est infiniment grande :



La longueur d'onde d'étude est de 240 nm, longueur d'onde à laquelle les complexes **C** et **D** absorbent tous les deux. À cette longueur d'onde, on notera  $\varepsilon'_C$  le coefficient d'absorption molaire du complexe **C** et  $\varepsilon'_D$  celui du complexe **D**.

La cinétique de formation du complexe **D** est suivie par spectroscopie UV-visible. La **Figure 1** représente les résultats du suivi dans le cas où la concentration initiale en **C** est  $[C]_0 = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et celle en L-cystéine est  $[L - cystéine]_0 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Le graphique ci-dessous représente l'évolution de la grandeur  $\ln(A_\infty - A)$  en fonction du temps, où  $A_\infty$  représente l'absorbance de la solution à un temps infini et  $A$  celle de la solution à un instant  $t$ .



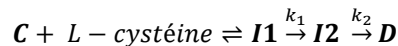
*Figure 1 suivi cinétique de la transformation **C** → **D** par spectroscopie UV-visible. Les + représentent les points de mesures, la droite en pointillés est un ajustement linéaire des données sur l'intervalle 60-90 minutes*

1. Comparer les valeurs initiales des concentrations et en déduire une approximation raisonnable.

L'approximation ainsi déterminée pourra être faite dans toute la suite du problème.

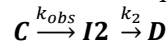
2. En exploitant la Figure 1, montrer que la transformation  $\underline{C} \rightarrow \underline{D}$  n'est pas un acte élémentaire.

On admet que le mécanisme peut s'écrire sous la forme :



On notera la constante d'équilibre de la première réaction  $K$ , et les constantes de vitesse associées aux deux étapes suivantes  $k_1$  et  $k_2$ . Dans ce mécanisme, la coordinence de tous les complexes impliqués, y compris les intermédiaires, est la même.

3. Montrer que, sous des hypothèses raisonnables à expliciter, une constante apparente, notée  $k_{obs}$  et dont l'expression doit être donnée explicitement, suffit à décrire au niveau macroscopique pendant les temps courts de la réaction les deux premières étapes de cette séquence réactionnelle selon le schéma :



4. Exprimer alors l'évolution de la concentration en complexe  $\underline{C}$  au cours du temps.
5. Établir et résoudre l'équation différentielle décrivant l'évolution de la concentration en intermédiaire  $\underline{I2}$  au cours du temps.
6. En déduire simplement l'évolution de la concentration en complexe  $\underline{D}$  au cours du temps.

L'évolution de l'absorbance peut ainsi être exprimée sous la forme :

$$A_\infty - A = a_1 \cdot \exp(-k_{obs}t) + a_2 \cdot \exp(-k_2t)$$

dans laquelle  $a_1$  et  $a_2$  ne dépendent que de constantes et de la concentration initiale en  $[\underline{C}]$ . On admettra dans la suite que la constante  $k_2$  est plus petite que la constante  $k_{obs}$ .

7. En supposant le modèle cinétique proposé valide et à l'aide de la Figure 1, donner une estimation (en  $\text{min}^{-1}$ , à 30 % près) de la valeur de  $k_2$  dans les conditions présentées.

La grandeur  $\Delta$  est définie par la relation :

$$\Delta = (A_\infty - A) - a_2 \cdot \exp(-k_2t)$$

Pour les faibles temps de réaction, la grandeur  $\ln(\Delta)$  est représentée en fonction du temps sur la **Figure 2**.

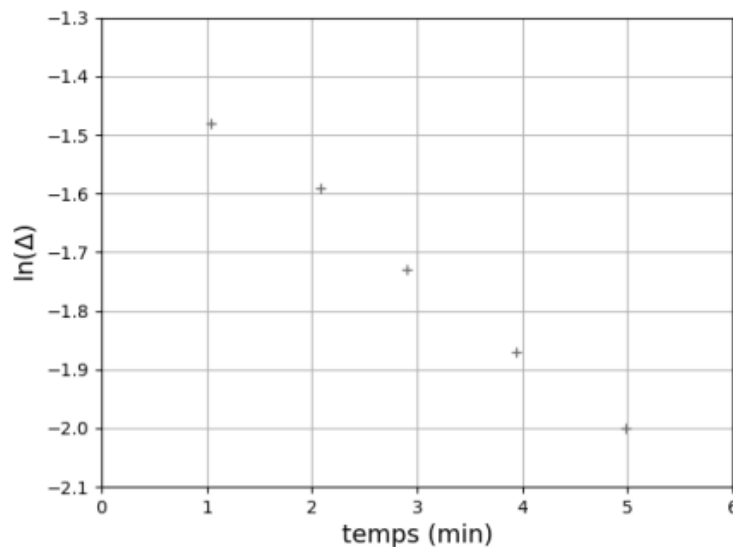


Figure 2 : suivi par spectroscopie UV-visible de la transformation  $\underline{C} \rightarrow \underline{D}$  sur l'intervalle 1-5 minutes

8. En supposant le modèle cinétique proposé valide et à l'aide de la Figure 2, donner une estimation (en  $\text{min}^{-1}$ , à 30 % près) de la valeur de  $k_{obs}$  dans les conditions présentées.

L'expérience précédente a été reproduite à plusieurs températures et pour plusieurs concentrations en réactifs différentes, ce qui a conduit aux valeurs présentées dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{s}^{-1}$	$K$
25	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	325,49
30	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	342,19
35	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	366,21
40	$6,27 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	382,18
45	$7,81 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	411,27

9. Énoncer la loi d'Arrhenius et préciser les grandeurs mises en jeu.

D'autres grandeurs d'activation peuvent être introduites, que l'on définira de manière simple par les relations :

- enthalpie d'activation :  $\Delta_r H^\ddagger = \Delta_f H^\circ(\text{état de transition}) - \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$
- entropie d'activation :  $\Delta_r S^\ddagger = S^\circ(\text{état de transition}) - S^\circ(\text{réactifs})$
- enthalpie libre d'activation :  $\Delta_r G^\ddagger = \Delta_f G^\circ(\text{état de transition}) - \Delta_f G^\circ(\text{réactifs})$

Dans les relations précédentes, l'indice  $f$  fait référence aux réactions de formation. Les grandeurs d'activation introduites peuvent être manipulées comme les grandeurs thermodynamiques habituelles. En particulier, les relations liant les grandeurs thermodynamiques seront considérées ici comme valables pour les grandeurs d'activation. Les variations de  $\Delta_r H^\ddagger$  et de  $\Delta_r S^\ddagger$  avec la température seront négligées.

Dans ce cadre, la relation d'Eyring, donnée ci-dessous, est utilisée de manière similaire à la relation d'Arrhenius.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $h$  la constante de Planck et  $R$  la constante des gaz parfaits.

À partir des valeurs expérimentales obtenues par variation de la température, les enthalpies et entropies d'activation pour les étapes consommant les intermédiaires **I1** et **I2** ont été déterminées :

$$\begin{array}{ll} \Delta_r H^\ddagger_1 = 34,70 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta_r H^\ddagger_2 = 29,26 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S^\ddagger_1 = -173,02 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & \Delta_r S^\ddagger_2 = -232,19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{array}$$

10. Montrer qu'il est possible à l'aide de l'équation d'Eyring d'exprimer le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius en fonction d'un terme exponentiel indépendant de la température. Proposer alors une interprétation du facteur pré-exponentiel.
11. Proposer un traitement des données expérimentales ayant pu conduire à la détermination des enthalpie et entropie d'activation pour chaque étape. Le raisonnement ainsi que la discussion d'éventuels graphiques éventuels à tracer seront détaillés, mais aucun calcul numérique n'est attendu.

Le complexe **I2** est un composé dans lequel l'une des molécules d'eau du complexe **C** a été remplacée par l'atome de soufre de la L-cystéine.

12. Interpréter au niveau microscopique le signe de  $\Delta_r S^\ddagger_2$ .

## Problème 2 : Etude de protéines par osmométrie

Chez les êtres vivants, la majorité des fonctions biologiques repose sur l'action de protéines, macromolécules du milieu biologique. Certaines, comme les enzymes, accélèrent les réactions chimiques, alors que d'autres jouent un rôle de défense, emmagasinent ou transportent des substances, interviennent dans les communications cellulaires, permettent de produire le mouvement ou soutiennent les tissus. Les protéines sont des polymères d'acides aminés, molécules possédant un groupement amine et un groupement acide carboxylique (figure 1).

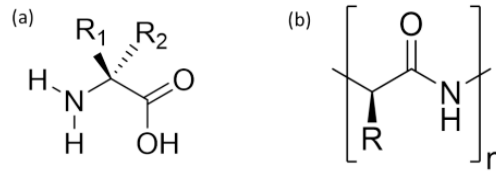


Figure 1 – (a) Structure générale d'un acide aminé, où R1 et R2 représentent chacun un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée. (b) Schéma général d'un acide aminé impliqué dans la structure primaire d'une protéine.

Une protéine est caractérisée non seulement par sa séquence, c'est-à-dire l'ordre dans lequel ses acides aminés constitutifs sont liés, mais également par sa conformation tridimensionnelle, par exemple repliée ou dépliée.

1. Indiquer quelles interactions entre acides aminés favorisent la forme repliée d'une protéine. Préciser pour chacune l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction et le comparer avec l'énergie thermique à 300 K.

La plupart des protéines sont actives sous leur forme repliée, et perdent leur activité lorsqu'elles se déplient. Ce phénomène dit de dénaturation correspond à la désorganisation de la structure spatiale mais n'affecte pas la séquence.

2. À partir des interactions proposées à la question 1, justifier qu'une variation de pH puisse entraîner la dénaturation d'une protéine.

Une variation de quelques degrés Celsius suffit en général pour entraîner une dénaturation thermique. Pour déterminer précisément la température à laquelle une protéine se dénature, on utilise un calorimètre différentiel à balayage (figure 2).

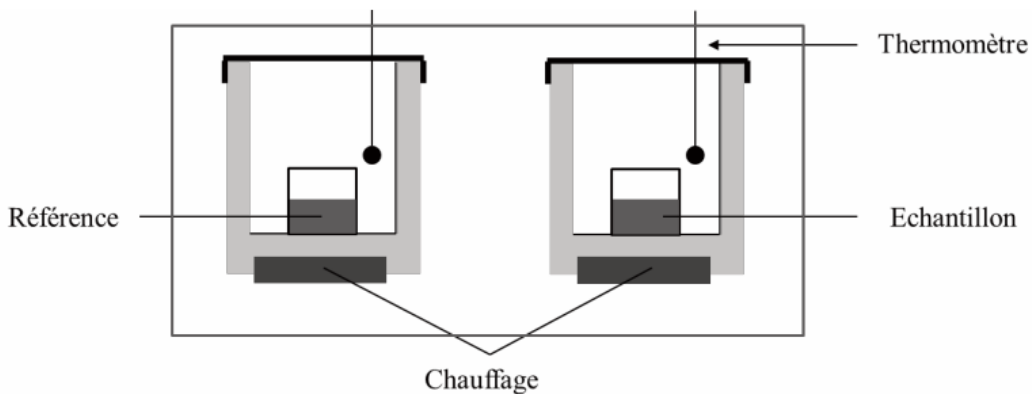


Figure 2 – Calorimètre différentiel à balayage.

Un tel dispositif est composé d'une enceinte contenant deux calorimètres identiques, parfaitement isolés thermiquement. L'un contient l'échantillon à analyser, l'autre contient une référence. Les deux compartiments sont initialement à la même température, puis sont chauffés de façon à maintenir l'égalité des températures dans les deux compartiments. L'information recueillie est la différence de puissance nécessaire à fournir aux deux compartiments afin qu'ils conservent une température identique.

La température  $T$  à un instant  $t$  durant un balayage linéaire en température est :

$$T = T_0 + \alpha t$$

où  $\alpha$  est la vitesse de balayage en température.

3. Exprimer la chaleur totale  $Q_p$  fournie au système à l'instant  $t$  en fonction de sa capacité calorifique  $C_p$  et de la vitesse de balayage  $\alpha$ . On supposera que la capacité calorifique est indépendante de la température dans la petite gamme de températures balayée.

Lorsqu'un processus endothermique comme la dénaturation d'une protéine a lieu au sein de l'enceinte contenant l'échantillon, il faut fournir une énergie supplémentaire  $Q_p^{ex}$  afin d'obtenir la même variation de température que dans l'enceinte de référence. Cet excédent d'énergie peut être exprimé comme une contribution supplémentaire à la capacité calorifique, qu'on notera  $C_p^{ex}$ .

4. Exprimer la capacité calorifique  $C_p^{ex}$  en fonction de l'excédent de puissance électrique  $P^{ex}$  nécessaire pour égaliser les températures dans les deux compartiments.

Pour déterminer la température au-dessus de laquelle une protéine perd sa structure native, on trace un thermogramme, représentant  $C_p^{ex}$  en fonction de la température. La figure 3 présente le thermogramme de l'ubiquitine, une protéine.

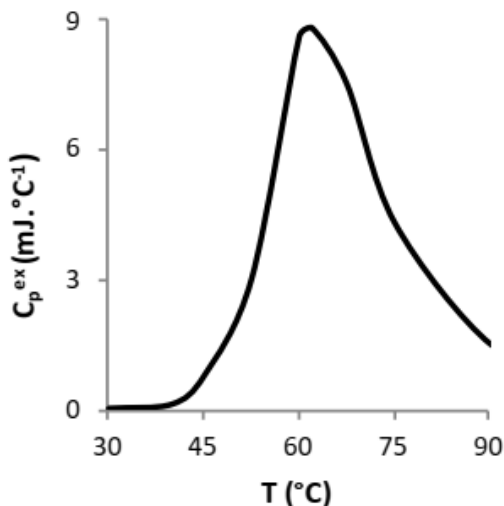


Figure 3 – Thermogramme de l'ubiquitine.

5. À l'aide du thermogramme, déterminer la température au-dessus de laquelle l'ubiquitine commence à perdre sa structure native. Comment ferait-on pour déterminer la variation d'enthalpie associée au processus de dénaturation à partir du thermogramme ?

Très souvent la dénaturation entraîne la perte de solubilité de la protéine et donc sa précipitation. On peut alors utiliser ce phénomène pour isoler une protéine, ou séparer les protéines de plus petites molécules.

6. En s'appuyant sur un schéma pour argumenter la réponse, expliquer comment la dénaturation pourrait entraîner la précipitation d'une protéine dans l'eau.

Une fois la protéine isolée, il est possible de lui faire retrouver sa forme repliée native en la replaçant dans ses conditions biologiques : elle reprend alors sa conformation initiale. Une fois renaturée, la protéine peut être mise en solution et étudiée par osmométrie, technique permettant de caractériser la masse molaire moyenne en nombre du polypeptide.

Lorsque l'on place dans un compartiment A un solvant pur, séparé d'un compartiment B contenant le même solvant ainsi qu'un soluté, par une membrane perméable uniquement au solvant (figure 4.a), on observe un passage spontané de solvant pur du compartiment A vers le compartiment B. C'est le phénomène d'osmose. On appelle pression osmotique  $\Pi$  la pression qui devrait être appliquée à la solution (compartiment B) afin d'empêcher le flux de solvant de A vers B (figure 4.b). L'osmométrie est une méthode permettant d'accéder à la masse molaire du soluté par mesure de la pression osmotique à différentes concentrations en soluté ; et dans le cas de macromolécules en solution, à la masse molaire moyenne en nombre.

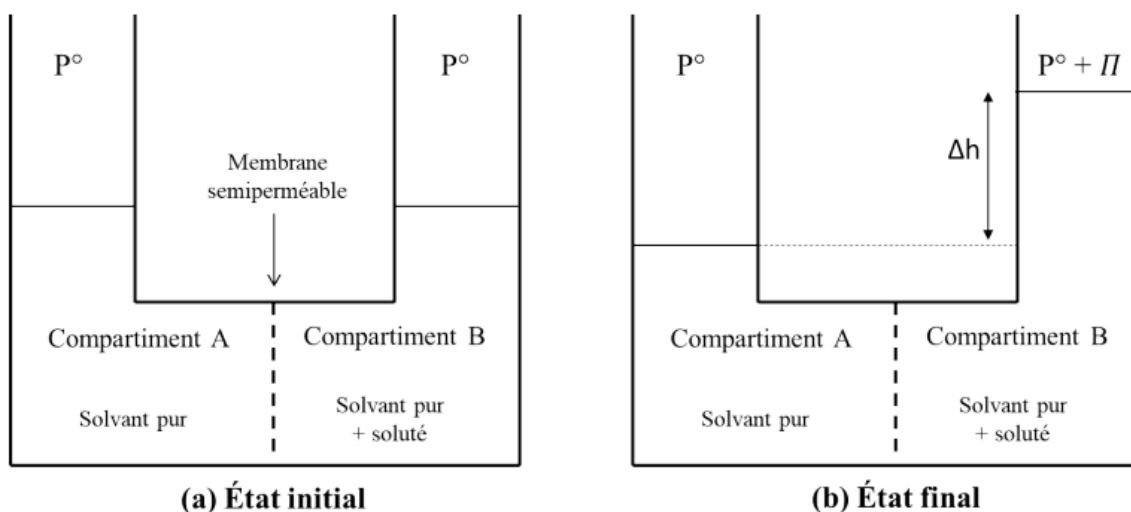


Figure 4 – (a) État initial avant passage du solvant de A vers B. (b) État final à l'équilibre, après passage du solvant de A vers B.

Pour la suite de cette partie, la fraction molaire du solvant est notée  $x_1$ , celle du soluté  $x_2$ , et la pression  $P^\circ$  est égale à 1 bar.

On indique que pour un polymère constitué de  $n_i$  chaînes de masse molaire  $M_i$ , on définit :

- la masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$
  - la masse molaire moyenne en masse  $\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$
- Justifier qu'à l'état initial (figure 4.a), le système n'est pas à l'équilibre et que l'on observe le passage du solvant pur de A vers B.
  - En supposant la solution du compartiment B idéale, et sachant que l'on travaille en conditions diluées, établir l'expression de la pression osmotique  $\Pi$  en fonction de la concentration  $C_2$  en soluté. Cette égalité est la relation de Van't Hoff.
  - Démontrer que dans le cas où le soluté est un polymère en solution, la relation de Van 't Hoff peut s'écrire :

$$\frac{\Pi}{C_m} = \frac{RT}{\overline{M}_n} \quad (1)$$

où  $\overline{M}_n$  est la masse molaire moyenne en nombre du polymère et  $C_m$  sa concentration massique.

- Sans la relation de Van 't Hoff précédente, indiquer si on aurait pu prévoir le type de masse molaire moyenne (en nombre ou en masse) mesurable par osmométrie. La réponse pourra s'appuyer sur le raisonnement fourni à la question 7.

Afin de déterminer la masse molaire d'une enzyme, on mesure les pressions osmotiques de solutions de concentrations croissantes de cette enzyme à 298 K. Les données sont reportées dans le tableau 1 et tracées dans la figure 5.

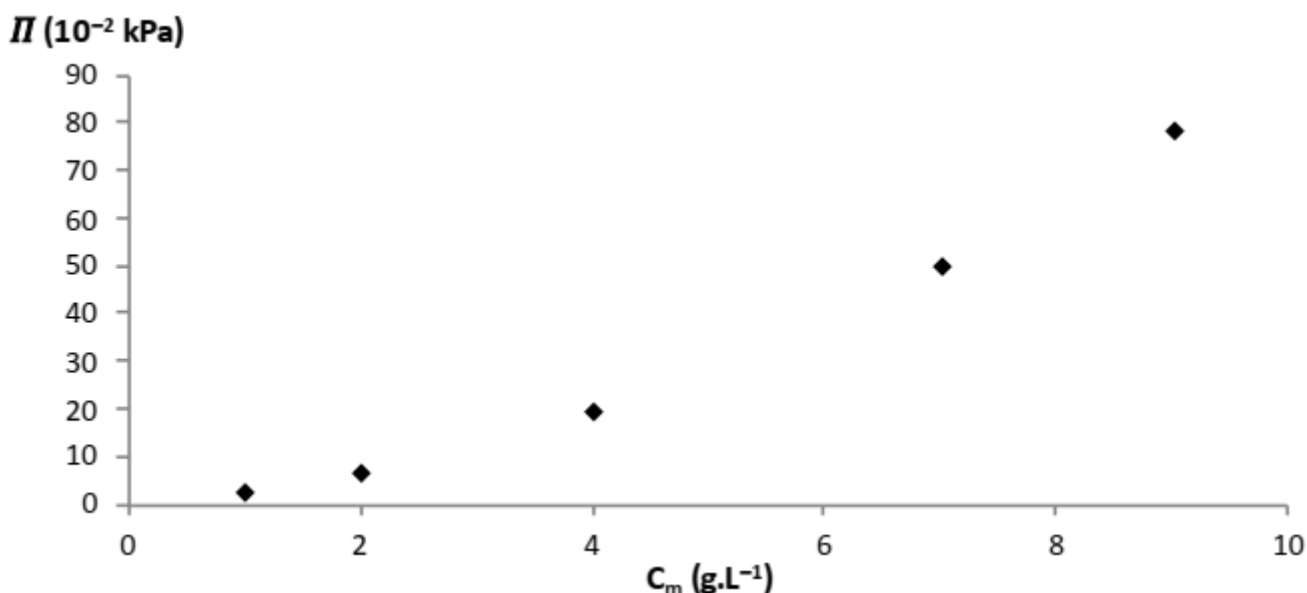


Figure 5 – Pression osmotique  $\Pi$  en fonction de la concentration massique pour des solutions d'une enzyme à 298 K.

$C_m$ (g · L <sup>-1</sup> )	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$\Pi$ (10 <sup>-2</sup> kPa)	2,75	6,96	19,70	50,00	78,50

TABLEAU 1

Le graphique de la figure 5 montre que la relation 1 établie à la question 9 ne convient pas : les interactions entre le soluté et le solvant ne peuvent être négligées. On utilise alors une expression corrigée de la loi de Van 't Hoff :

$$\frac{\Pi}{RTC_m} = \frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 C_m \quad (1)$$

Le terme  $A_2$  tient compte de l'écart à l'idéalité. Un nouveau tracé, représenté figure 6, montre que l'expression 2 apporte une description satisfaisante des données.

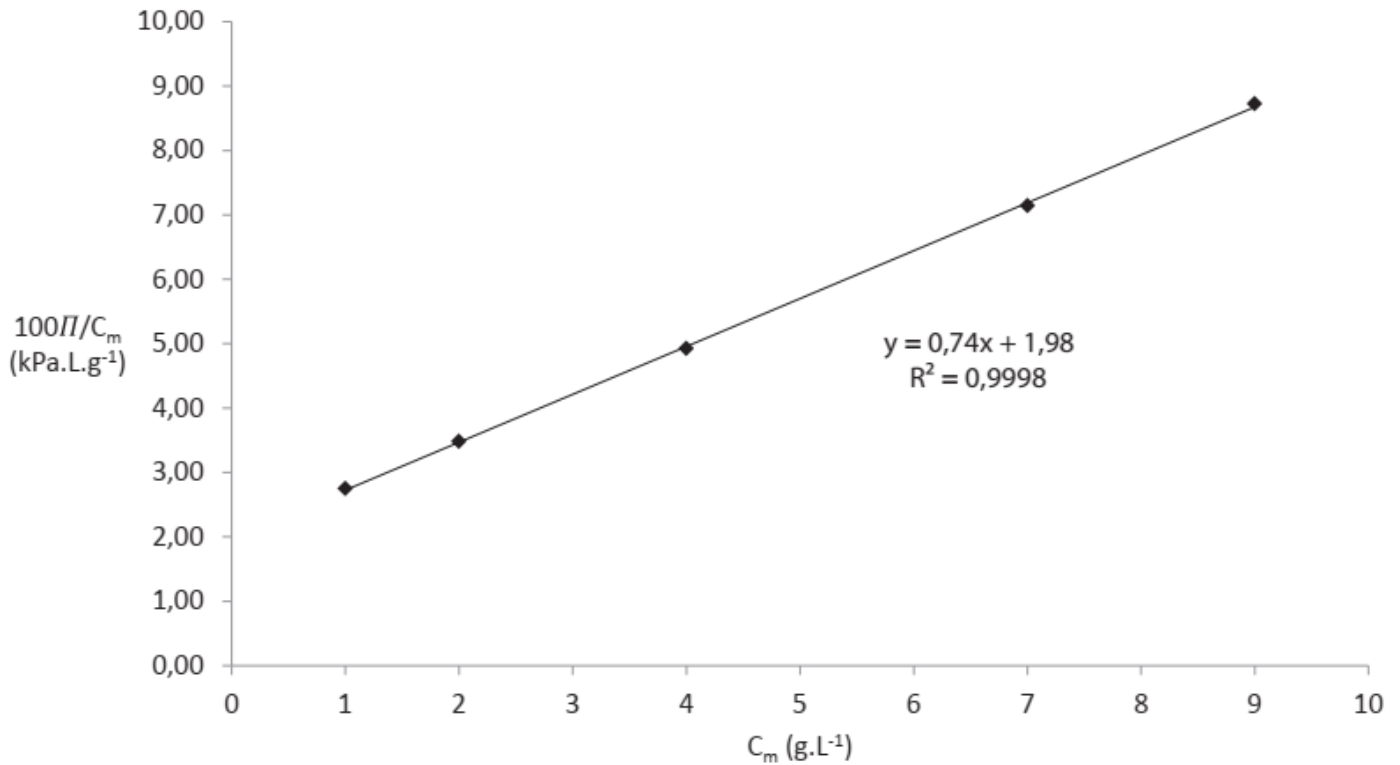


Figure 6 – Ratio entre pression osmotique et concentration massique tracé en fonction de la concentration massique.

11. Déterminer à partir de la figure 6 la valeur de la masse molaire moyenne en nombre de l'enzyme.
12. À partir de la figure 6, déterminer la valeur du terme  $A_2$ .

On décrit le polymère en solution par le modèle de la pelote statistique : c'est une conformation d'un polymère dans laquelle les unités de monomères sont orientées de façon aléatoire, en étant néanmoins liées aux unités adjacentes (figure 7). Cette description correspond à une répartition statistique de la forme des macromolécules en solution.



Figure 7 – Représentation d'une pelote statistique.

Le terme  $A_2$  permet de décrire l'interaction entre le polymère en solution et le solvant. Lorsque le terme  $A_2$  est positif, on qualifie le solvant de "bon solvant" : il interagit favorablement avec le polymère et le solvate. Lorsqu'il est négatif, le solvant est qualifié de "mauvais solvant".

13. Justifier d'un point de vue thermodynamique qu'une macromolécule dans un "bon solvant" n'adopte pas la conformation d'une chaîne étirée.
14. Illustrer à l'aide d'un schéma une macromolécule en "bon solvant".
15. Représenter la macromolécule dans un "mauvais solvant".

### Problème 3 : Glisse et glace

#### Données

- La constante du gaz parfait :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- L'unité de moment dipolaire appelé le Debye (D) :  $3,30 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .
- La charge élémentaire :  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .
- On rappelle que la variation d'entropie  $\Delta S$  d'un corps monophasé liquide ou solide de capacité thermique massique  $C$  et de masse  $m$  qui passe de la température initiale  $T_i$  à la température finale  $T_f$  vaut  $\Delta S = m \cdot C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$ .
- L'eau est caractérisée par les valeurs regroupées dans le tableau ci-dessous :

	Masse volumique $\rho$ à 0 °C	Capacité thermique $C$ massique à 0 °C
Eau à l'état liquide	$1\,000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$4,22 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Eau à l'état solide	$917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$2,06 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Le point triple de l'eau correspond à la température  $T_t = 273,16 \text{ K}$  et à la pression  $P_t = 0,06 \text{ bar}$ .

L'équilibre *solide*  $\rightleftharpoons$  *liquide* de l'eau a lieu à  $T_{\text{fusion}} = 273,15 \text{ K}$  pour la pression atmosphérique  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .

Le point critique de l'eau correspond à la température  $T_c = 647,15 \text{ K}$  et à la pression  $P_c = 218 \text{ bars}$ .

- L'enthalpie standard de fusion de la glace vaut  $\Delta H_{\text{fusion}}^0 = L = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ .
- Les masses atomiques molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  valent 1 pour l'hydrogène et 16 pour l'oxygène.
- Dans l'échelle de Pauling, l'électronégativité de l'hydrogène H vaut 2,2 et celle de l'oxygène O vaut 3,44.

De nombreux sports de « glisse » se pratiquent sur la neige, comme le ski et le snowboard, ou sur la glace, comme le patinage et la conduite automobile sur verglas. Nous allons étudier différentes propriétés de l'eau, support de ces mouvements.

1. Donner la formule de Lewis de la molécule d'eau.
2. Pourquoi la liaison OH est-elle polarisée ?

L'étude expérimentale permet de constater que la molécule d'eau est plane, coudée, (représentation figure 1) faisant un angle de  $104,45^\circ$  avec une distance entre oxygène et hydrogène qui vaut  $95,84 \text{ pm}$ .

3. Comment interpréter le fait que l'angle ne soit pas celui qui existe dans un tétraèdre régulier autour de son centre vers deux sommets ?
4. La molécule possède un moment dipolaire égal à 1,8 Debye. Préciser sa direction et le sens de ce moment à l'aide d'un schéma.
5. Quel type de solvant est l'eau ? Citer des conséquences de cette propriété.
6. Indiquer ce qu'on appelle les forces de Van der Waals.
7. De quelle nature sont les interactions dites liaisons hydrogène ?
8. Pouvez-vous donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison hydrogène et la comparer aux autres liaisons chimiques que vous connaissez ?



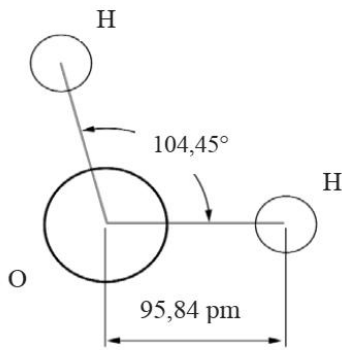


Figure 1 - Molécule d'eau

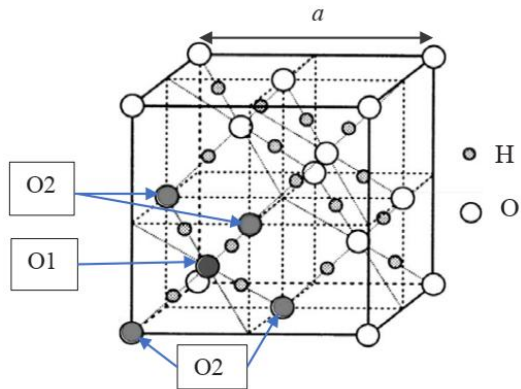


Figure 2 - Structure de la glace.

Le cristal de glace est un cristal moléculaire dans lequel la cohésion entre molécules est assurée par les liaisons hydrogène.

Il existe plusieurs variétés allotropiques de glace. Dans les cristaux de glace « de type diamant », il y a un arrangement régulier des molécules d'eau qui est représenté sur la figure 2. Les atomes d'oxygène occupent les positions du réseau cubique à faces centrées ainsi qu'un site tétraédrique sur deux de ce réseau. Sur la figure 2, l'oxygène O1 (en noir) occupe un site tétraédrique entouré par les quatre oxygènes O2 (en gris) formant un tétraèdre régulier.

Entre l'oxygène du centre et un oxygène du sommet se trouve un hydrogène qui n'est pas à égale distance des deux oxygènes car il est engagé avec l'un dans une liaison de covalence (distance  $d_1 = 96 \text{ pm}$ ) et avec l'autre dans une liaison hydrogène (distance  $d_2 = 180 \text{ pm}$ ).

9. En déduire la longueur de l'arête  $a$ , de la maille, représentée figure 2.
10. Estimer l'énergie de la liaison hydrogène sachant que l'enthalpie standard de sublimation de la glace vaut  $\Delta H_s^\circ = L' = 47,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Comparer à l'énergie de la liaison O-H qui vaut  $460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
11. Tracer l'allure du diagramme d'état de l'eau avec en abscisse la température et en ordonnée la pression en indiquant les phases stables dans les différents domaines.
12. Calculer numériquement la quantité d'énergie thermique reçue par  $m = 1 \text{ kg}$  d'eau qui passe, à la pression atmosphérique  $p^\circ$ , de la température initiale  $\theta_i = 4^\circ\text{C}$  à la température finale  $\theta_f = -10^\circ\text{C}$

L'eau peut assez facilement présenter du retard à la solidification quand l'eau se refroidit à pression constante : le phénomène s'appelle surfusion. Dans le cas de l'eau, la phase liquide métastable peut se maintenir de  $0^\circ\text{C}$  à  $-39^\circ\text{C}$  ; mais le contact avec un objet fait se solidifier au moins partiellement l'eau de façon rapide et irréversible. Le verglas est un dépôt mince et lisse de glace issue d'eau de pluie en surfusion.

13. Pourquoi peut-on considérer la solidification d'une eau en surfusion comme isenthalpique ?
14. En supposant que l'eau de pluie est à  $\theta = -10^\circ\text{C}$  et qu'elle évolue vers un état biphasé à  $0^\circ\text{C}$  à l'arrivée au sol, quelle proportion  $x$  en masse de glace obtient-on ?
15. Ensuite, les transferts thermiques ont le temps de se faire avec le sol considéré comme un thermostat de température  $T_{\text{sol}} = -10^\circ\text{C} = 263\text{K}$ . Sachant que l'eau passe de l'état biphasé de la question 14 à l'état monophasé stable en équilibre thermique avec le sol, que vaut l'énergie thermique fournie à l'eau par unité de surface quand le sol se recouvre d'une épaisseur  $e = 1 \text{ mm}$  de verglas ?
16. Faire un bilan entropique littéral pour  $m = 1 \text{ kg}$  d'eau qui passe de l'état surfondu à  $\theta_i = -10^\circ\text{C}$  à l'état solide à  $\theta_f = -10^\circ\text{C}$  en calculant :
  - a. la variation d'entropie de l'eau,
  - b. la variation d'entropie du sol,
  - c. la création d'entropie.

Une technique très usitée pour faire disparaître la glace des routes est le saupoudrage avec du sel qui permet de faire fondre la phase solide de l'eau.

Quand on envisage l'équilibre entre une phase solide « glace » et une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl,

$$eau_{\text{solide}} = eau_{\text{solution NaCl}}$$

on peut, comme pour une réaction chimique, écrire l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases, définir une constante d'équilibre  $K^\circ$ , un quotient de réaction  $Q$  et appliquer la loi de Van't Hoff.

Le potentiel chimique de l'eau solide (à la température  $T$  et à la pression 1 bar) s'écrit :

$$\mu_{\text{glace}} = 18 \cdot 10^{-3}(-16213 - 2,40T)$$

et celui de l'eau dans une solution de chlorure de sodium (à la température T et à la pression 1 bar) s'écrit :

$$\mu_{solution} = 18 \cdot 10^{-3} (-15880 - 3,62T + 8,31 \ln(1 - Y))$$

où Y est la fraction molaire de NaCl dans la solution.

17. En déduire  $\ln(1 - Y) = f(T)$  pour les équilibres entre les deux phases (glace, solution salée).

18. Retrouver la température de fusion de l'eau pure.

Sur la figure 3, on a représenté, à partir de la loi obtenue en question 17, la température d'équilibre en fonction du titre massique X du chlorure de sodium de la solution pour des concentrations faibles. À titre massique donné, le point de la courbe donne la température limite au-dessus de laquelle il n'y aura plus de glace.

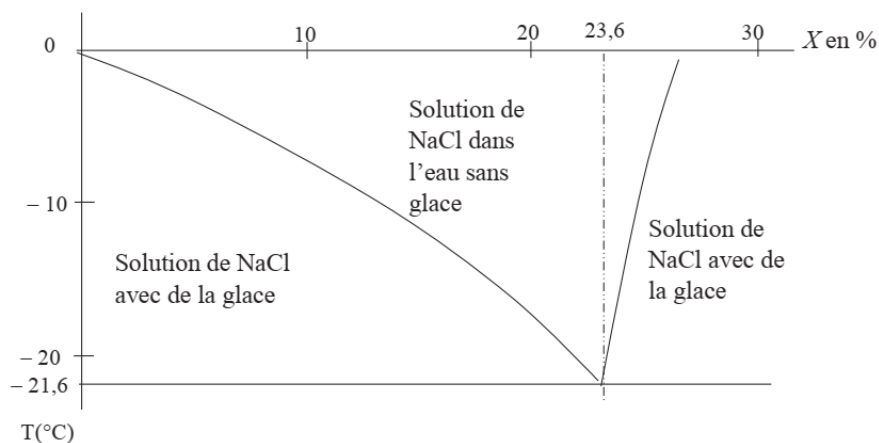


Figure 3 - Limite de solubilité de la glace dans l'eau salée

19. Quel pourcentage massique minimum de sel doit-on réaliser par l'opération de salage dans les zones verglacées par  $-10\text{ C}$  ?

20. Cette technique peut-elle convenir en Sibérie où les températures descendent en dessous de  $-50\text{ C}$  ?

#### Problème 4 : Elaboration d'un béton routier

Données : Constante du gaz parfait  $R = 8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Atome	Hydrogène H	Carbone C	Oxygène O	Silicium Si	Calcium Ca
Masse atomique ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1	12	16	28	40

Constituant	$\text{CO}_2, \text{gaz}$	$\text{CaCO}_3, \text{solide}$	$\text{SiO}_2, \text{solide}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5, \text{solide}$
Enthalpie molaire de formation ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-393	-1 206	-910	-2 930
Entropie standard molaire ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	213,6	92,29	41,28	130,5

Constituant	$\text{N}_2, \text{gaz}$	$\text{O}_2, \text{gaz}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{gaz}$	$\text{CH}_4, \text{gaz}$	$\text{CO}_2, \text{gaz}$
Capacité thermique molaire isobare standard ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

*Consignes* : on supposera l'enthalpie et l'entropie standards de réaction comme des grandeurs indépendantes de la température.

Une chaussée en béton dure plusieurs décennies de plus que son équivalent en asphalte. Elle nécessite moins d'entretien et de réhabilitation et sa surface rigide donne naissance à moins d'ornières ou nids de poule. Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du « clinker » qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son « clinker » est fabriqué dans un four à 1 700 K par la réaction entre du calcaire  $CaCO_3$  et de l'argile assimilée à de la silice  $SiO_2$ . Il y a formation de gaz carbonique  $CO_2$ .

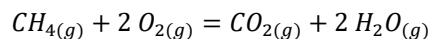
1. Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le carbonate qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium  $Ca_3SiO_5$ .
2. Calculer, à partir des données, l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^o$  pour une mole de silicate formée.
3. Calculer, à partir des données, l'entropie standard de réaction  $\Delta_r S_1^o$  pour une mole de silicate formé.
4. Commenter son signe.
5. En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G_1^o$  peut s'écrire :

$$\Delta_r G_1^o = 419.10^3 \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)$$

6. Quelle est la valeur de  $T_i$  ?
7. Commenter le choix industriel.
8. Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700 K.
9. Calculer l'énergie thermique nécessaire  $Q_p$  pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur (à 1700 K, 1 bar).



Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut  $\Delta_r H_2^o = -830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K.

Elle est réalisée sous 1 bar entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stœchiométriques pour la réaction (2). L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène  $O_2(g)$  et de quatre volumes de diazote  $N_2(g)$ .

10. Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standards sont indépendantes de la température.

On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2).

11. Quelle est la quantité  $n$  de dioxyde de carbone  $CO_2(g)$  produite par tonne de ciment ?
12. Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an (aucun calcul supplémentaire n'est requis).