

Problème 1 étude cinétique de la formation d'un complexe (X-ENS PC2020)

①  $[L-cys]_0 = 10 [C]_0$  on considère qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à L-cystéine en excès.

② D'après la loi de Beer-Lambert:  $A = \epsilon'_c P [C] + \epsilon'_D P [D]$

si la transformation est un acte élémentaire, alors  $v_{app} = k_{app} [C] = -\frac{d[C]}{dt}$

soit  $[C] = [C]_0 e^{-k_{app} t}$  avec  $k_{app} = k [L-cys]_0$

et  $[C] = [C]_0 - x$   $[D] = x$  d'où  $[D] = [C]_0 - [C] = [C]_0 (1 - e^{-k_{app} t})$

$$A = \epsilon'_c P [C]_0 e^{-k_{app} t} + \epsilon'_D P [C]_0 (1 - e^{-k_{app} t})$$

$A_0 = \epsilon'_c P [C]_0$   $A_{\infty} = \epsilon'_D P [C]_0$  (en supposant la transp totale)

Soit  $A = A_0 e^{-k_{app} t} + A_{\infty} (1 - e^{-k_{app} t})$

$$\Leftrightarrow A_0 - A = (A_0 - A_{\infty}) e^{-k_{app} t} \quad \Leftrightarrow \ln(A_0 - A) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{app} t$$

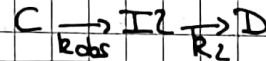
si la transformation est un acte élémentaire, la courbe  $\ln(A_0 - A) = f(t)$  devrait être une droite, ce n'est pas le cas ici.

③ vitesse de formation de I<sub>2</sub>:  $v_{app}(I_2) = k_1 [I_1]$  et  $K = \frac{[I_1] C^0}{[C][L-cys]}$

donc  $v_{app}(I_2) = \frac{k_1 K [L-cys]_0}{C^0} \times [C]$   $k_{obs} = \frac{k_1 K [L-cys]_0}{(C^0)}$

$[L-cys] \approx [L-cys]_0$  d'après ①

$v_{app}(I_2) = k_{obs} [C]$  d'où la possibilité d'écrire le mécanisme



④ même calcul que ②

$v = k_{obs} [C] = -\frac{d[C]}{dt}$  soit  $[C] = [C]_0 e^{-k_{obs} t}$

⑤  $\frac{d[I_2]}{dt} = v_{obs} - v_2 = k_{obs} [C] - k_2 [I_2]$

soit  $\frac{d[I_2]}{dt} + k_2 [I_2] = k_{obs} [C]_0 e^{-k_{obs} t}$

condition initiale  $[I_2](t=0) = 0$

$$[I_2] = \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} \left[ e^{-k_{obs} t} - e^{-k_2 t} \right] [C]_0$$

⑥ conservation de la matière:  $[C]_0 = [C] + [I_2] + [D]$

$$\Leftrightarrow [D] = [C]_0 \left[ 1 - e^{-k_{obs} t} - \frac{k_{obs}}{k_2 - k_{obs}} (e^{-k_{obs} t} - e^{-k_2 t}) \right]$$

⑦  $k_2 < k_{obs}$  donc  $A_{\infty} - A \approx a_2 \exp(-k_2 t)$  soit  $\ln(A_{\infty} - A) \approx \ln(a_2) - k_2 t$   
en utilise l'ajustement linéaire de la Figure 1, le coefficient directeur vaut environ  $-2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  soit  $k_2 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

89)  $\Delta = a_1 \exp(-k_{obs}t)$  donc  $\ln(\Delta) = \ln(a_1) - k_{obs}t$   
 d'après la figure 2, le coeff directeur de la courbe  $\ln(\Delta) = f(t)$  vaut  $-0,13 \text{ min}^{-1}$   
 soit  $k_{obs} = 0,13 \text{ min}^{-1}$

90) cf cours.  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

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

on peut approximer  $A = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)$

→ le facteur pré-exponentiel dépend de  $\Delta_r S^\ddagger$  qui "mesure" les contraintes (géométriques) de l'état de transition par rapport au réactif

110) D'après la relation d'Eyring,  $\ln\left(\frac{k_1}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \times \frac{1}{T}$

on trace  $\ln\left(\frac{k_1}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et on fait une régression linéaire:

→ coeff directeur:  $\ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} \Rightarrow$  permet de calculer  $\Delta_r S^\ddagger$

→ ordonnée à l'origine:  $-\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \Rightarrow$  permet de calculer  $\Delta_r H^\ddagger$

120)  $I_2 \rightarrow D$ .  $\Delta_r S^\ddagger_2 < 0$  l'état de transition est beaucoup plus contraint que  $I_2$ ; en effet, l'atome d'oxygène doit "remplacer" (de la cystéine)

le ligand  $H_2O$ . la cystéine doit se positionner correctement ce qui limite les conformations possibles dans l'état de transition par rapport au réactif  $I_2$ .



Problème 2 étude de protéines par osmométrie (X-ENS PC 2020)

- 1°) interactions de Van der Waals de l'ordre de  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
liaisons hydrogènes de l'ordre de  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
énergie thermique à  $300 \text{ K}$  :  $RT = 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  → énergie proche de celle des interactions de Van der Waals mais moindre que les LH
- 2°) suite à une variation de pH, certains O ou N peuvent être protonés ce qui les rendrait incapables à faire une LH ou certains H de la protéine pourraient être libérés ce qui aurait les mêmes conséquences  
→ dénaturation possible de la protéine

3°)  $\Delta H = Q_p$      $dH = C_p dT = C_p dt$  d'où  $\Delta H = C_p \Delta t$

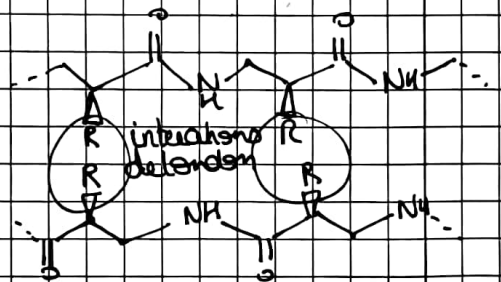
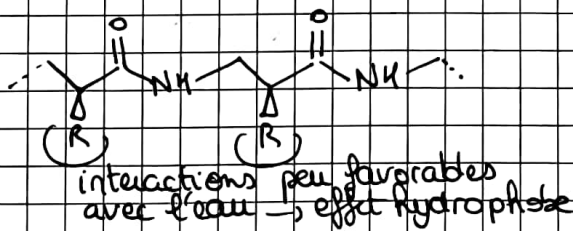
↳  $Q_p = \alpha C_p t$

4°) de même  $Q_p^{exc} = \alpha C_p^{exc} t$  d'où  $C_p^{exc} = \frac{P^{exc}}{\alpha}$

5°) on commence à avoir  $C_p^{exc} \neq 0$  pour  $T \approx 40^\circ \text{C}$  → la protéine commence à perdre sa structure native.

$dH = C_p^{exc} dT$  soit  $\Delta H = \int C_p^{exc} dT$  variation d'enthalpie correspondant à l'aire sous la courbe du thermogramme.

6°) lors de la dénaturation, la protéine se déplie ce qui "force" le "contact" entre les chaînes carbonées de la protéine et l'eau.  
→ les chaînes carbonées sont hydrophobes et "s'associent" entre elles pour former des interactions de London: les protéines précipitent dans l'eau



7°) en se plaçant sur une même horizontale :

dans A :  $\mu_1^A = \mu_1^*(T, P)$   
dans B :  $\mu_1^B = \mu_1^*(T, P) + RT \ln(x_1)$

$x_1 < 1$  donc  $\mu_1^A > \mu_1^B$  ⇒ passage du solvant de A vers B

8°) égalité des potentiels chimiques :  $\mu_1^A(T, P, x_1^A=1) = \mu_1^B(T, P+\Pi, x_1^B)$

⇒  $\mu_1^0(T) + v_{m1}^*(P - P^0) = \mu_1^0(T) + v_{m1}^*(P + \Pi - P^0) + RT \ln(x_1^B)$

⇐  $-RT \ln(x_1^B) = v_{m1}^* \Pi$      $x_1^B = 1 - x_2^B$  et  $x_2^B \ll 1$

Donc  $-RT \ln(1 - x_2^B) \approx x_2^B RT$      $x_2^B = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$  et  $n_1 v_{m1}^* = V$

D'où  $\Pi = C_2 RT$

9° Dans le cas de polymères en solution, en report de  $-RT \ln(x_2^B) = \Pi v_{m1}^*$

$$x_2^B = \frac{\sum m_i}{m_{eau} + \sum m_i} \approx \frac{\sum m_i}{m_{eau}} \ll 1 \quad \left| \quad x_1^B = 1 - x_2^B \text{ donc } RT x_2^B = \Pi v_{m1}^*$$

$$C_m = \frac{\sum m_i}{V} = \frac{\sum m_i \rho_i}{V} = \frac{\sum m_i \rho_i}{m_{eau} v_{m1}^*} \quad \left| \quad \text{d'où } RT \frac{\sum m_i}{m_{eau}} = \Pi v_{m1}^* \quad (\Rightarrow) \quad RT \frac{\sum m_i}{\sum m_i \rho_i} = \frac{\Pi m_{eau} v_{m1}^*}{\sum m_i \rho_i}$$

$$\text{soit } \boxed{\frac{RT}{M_m} = \frac{\Pi}{C_m}}$$

10° Ici car le potentiel chimique fait intervenir les fractions molaires et non les fractions massiques.

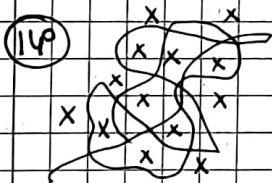
11° d'après la relation (1)  $\frac{\Pi}{RT C_m} = \frac{1}{M_m} + A_2 C_m$

$$\Rightarrow \frac{\Pi}{C_m} = \frac{RT}{M_m} + RT A_2 C_m \quad \text{AN: } M_m = 125 \text{ kg mol}^{-1}$$

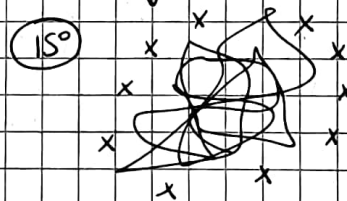
$$\frac{\Pi}{1,98 \cdot 10^3} = \frac{RT}{125} + RT A_2 C_m \quad \text{avec } RT A_2 C_m = 0,74 \cdot 10^3$$

12°  $RT A_2 = 7,4 \quad A_2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{m}^3$

13° Une chaîne étirée correspond à une conformation particulière d'entropie faible. Ainsi une macromolécule dans un "bon solvant" va adopter une pelote statistique d'entropie plus élevée en "incorporant" des molécules d'"~~un~~ solvant" dans la "pelote", gonflement.



x = solvant



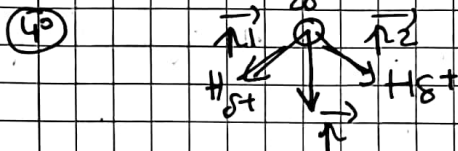
x = solvant.



Problème 3: glisse et glace (CCIMP MP 2020)

(1°) H<sub>2</sub>O 4 doublets  $\boxed{H-\overset{\ominus}{O}-H}$  (2°)  $\chi_O \gg \chi_H \rightarrow$  liaison O-H polarisée.

(3°) géométrie type  $\boxed{AX_2E_2}$ : géométrie des doublets  $\rightarrow$  tétraédrique  
 les doublets non liants sont plus répulsifs que les doublets liants.  
 $\rightarrow$  l'angle de liaison est donc proche de  $109,5^\circ$  mais inférieur à cette valeur



(5°) eau solvant polaire protique dispersant  
 $\rightarrow$  dissout les composés polaires et/ou capable de former de LH.  
 $\rightarrow$  dissout les solides ioniques sous forme d'ions (et non paire d'ions)

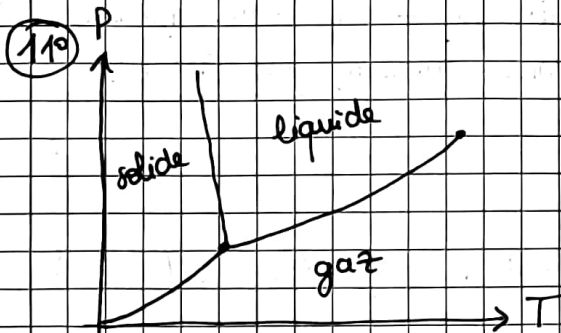
(6°) cf cesus interactions faibles intermoléculaires  
 $\rightarrow$  3 termes Keesom Debye London

(7°) LH: interactions faibles intermoléculaires  
 (peuvent être intramoléculaires également)

(8°)  $\boxed{\begin{array}{l} \text{LH: } \sim 10 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{Van der Waals } \sim 1 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \text{liaison covalente } \sim 100 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array}} \quad \underline{\underline{\text{À SAVOIR}}}$

(9°) Selon le cœur de la grande diagon. du cube, on a une liaison covalente O-H et une LH H...O  
 soit  $\boxed{d_1 + d_2 = \frac{a\sqrt{3}}{4}}$  AN:  $a = 637,4 \text{ pm}$

(10°) lors de la sublimation de la glace, il faut rompre 2 LH par molécule d'eau soit:  $\boxed{E(\text{LH}) = \frac{L'}{2}}$  AN:  $E(\text{LH}) = 23,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$   
 20x inférieur à l'énergie de la liaison covalente



(12°) Transformation isobare:  $Q_p = \Delta H$   
 $\boxed{\Delta H = m C_{eau} (T_{fus} - T_i) - L + m C_{vapeur} (T_f - T_{fus})}$   
 AN:  $Q_p = -370 \text{ kJ}$

(13°) a d'après (12°)  $\Delta H = Q$   
 D'où  $\boxed{\Delta H = 0}$   
 évolution isenthalpique  
 solidification de l'eau en surfusion rapide  
 $\rightarrow$  on peut supposer que les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire avec l'environnement:  $Q = 0$ .

(14)  $\Delta H = 0$  et  $\Delta H = m C_{H_2O,l} (T_{fus} - T) - \alpha mL$   
 échauffement de l'eau liq. jusqu'à  $T_{fus}$       solidification de  $\alpha mL$  d'eau.

soit  $\alpha = \frac{C_{H_2O,l} (T_{fus} - T)}{L}$       AN:  $\alpha = 13\%$

(15)  $\Delta H = Q$        $V = S_e$  volume de glace formé.

$\Delta H = - (1-\alpha) mL + m C_{eau,s} (T_{sol} - T_{fus})$        $m = \rho_{glace} V = \rho_{glace} S_e$   
 solidification du reste de l'eau      refroidissement de l'eau solide jusqu'à  $T_{sol}$ .

$\Delta H = - (1-\alpha) \rho_{glace} S_e L + \rho_{glace} S_e C_{eau,s} (T_{sol} - T_{fus})$

soit  $\frac{Q}{S} = [ - (1-\alpha) L + C_{eau,s} (T_{sol} - T_{fus}) ] \rho_{glace} S_e$

AN:  $\frac{Q}{S} = -285 \text{ kJ.m}^{-2}$

(16) a)  $dS_{eau} = \frac{dH}{T}$  au transformation isobare et  $dH = VdP + TdS$

$\Delta S_{eau} = \int_{T_i}^{T_{fus}} \frac{m C_{eau,liq} dT}{T} - \frac{mL}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_f} \frac{m C_{eau,solide} dT}{T}$   
 échauffement de l'eau liquide de  $-10^\circ\text{C}$  à  $T_{fus}$       solidification à  $T_{fus}$       refroidissement de l'eau solide jusqu'à  $-10^\circ\text{C}$

$\Delta S_{eau} = m C_{eau,liq} \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_i}\right) - \frac{mL}{T_{fus}} + m C_{eau,solide} \ln\left(\frac{T_f}{T_{fus}}\right)$

AN:  $\Delta S_{eau} = -1,14 \text{ kJ.K}^{-1}$

b) Pour le thermostat, évolution supposée réversible  $\Delta S_{therm} = \frac{Q_c}{T_{sol}} = -\frac{Q}{T_{sol}}$

avec  $Q = \Delta H_{eau} = m C_{H_2O,liq} (T_{fus} - T_i) - mL + m C_{eau,solide} (T_f - T_{fus})$

$\Delta S_{therm} = \frac{-m C_{eau,liq} (T_{fus} - T_i) + mL - m C_{eau,solide} (T_f - T_{fus})}{T_{sol}}$

AN:  $\Delta S_{therm} = 1,18 \text{ kJ.K}^{-1}$

c) on considère le système {eau + sel} isolé:  $\Delta S = \frac{Q_c}{T_{sol}}$

et  $\Delta S = \Delta S_{eau} + \Delta S_{therm}$  d'où  $\frac{Q_c}{T_{sol}} = \Delta S_{eau} + \Delta S_{therm}$

AN:  $\frac{Q_c}{T_{sol}} = 44,8 \text{ J.K}^{-1} > 0$



(17°) égalité des potentiels chimiques:  $\mu_{\text{glace}} = \mu_{\text{solution}}$

$$\Leftrightarrow 18 \cdot 10^3 (-16213 - 2,40T) = 18 \cdot 10^3 [-15880 - 3,62T + 8,31 \ln(1-Y)]$$

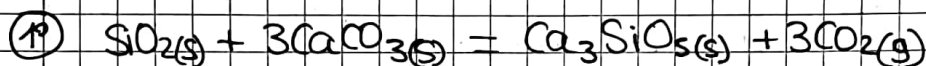
$$\Leftrightarrow \ln(1-Y) = 0,147 - \frac{491}{T}$$

(18°)  $Y=0$  en retrouwe  $T_{\text{fus}} = 272,8 \text{ K}$

(19°) lecture graphique: à  $-10^\circ\text{C}$ , il faut 12% en sel minimum.

(20°) d'après la figure 3, en dessous de  $-21,6^\circ\text{C}$  aucun % en sel ne permet la fusion  $\rightarrow$  technique inutilisable en Sibérie !!

Problème 4: élaboration d'un béton routier (CC INP 1P 2020)



(2°) loi de Hess:  $\Delta_r H_1^\circ = -\Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) + \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)$

AN:  $\Delta_r H_1^\circ = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3°)  $\Delta_r S_1^\circ = -S_m^\circ(\text{SiO}_2) - 3S_m^\circ(\text{CaCO}_3) + S_m^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3S_m^\circ(\text{CO}_2)$

AN:  $\Delta_r S_1^\circ = 453,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4°)  $\Delta_r S_1^\circ > 0$  car augmentation du nombre mol de gaz.

(5°)  $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$

AN:  $\Delta_r G_1^\circ = 419 \cdot 10^3 - 453,2 T$

$$\Delta_r G_1^\circ = 419 \cdot 10^3 \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)$$

(6°) AN:  $T_i = 925 \text{ K}$

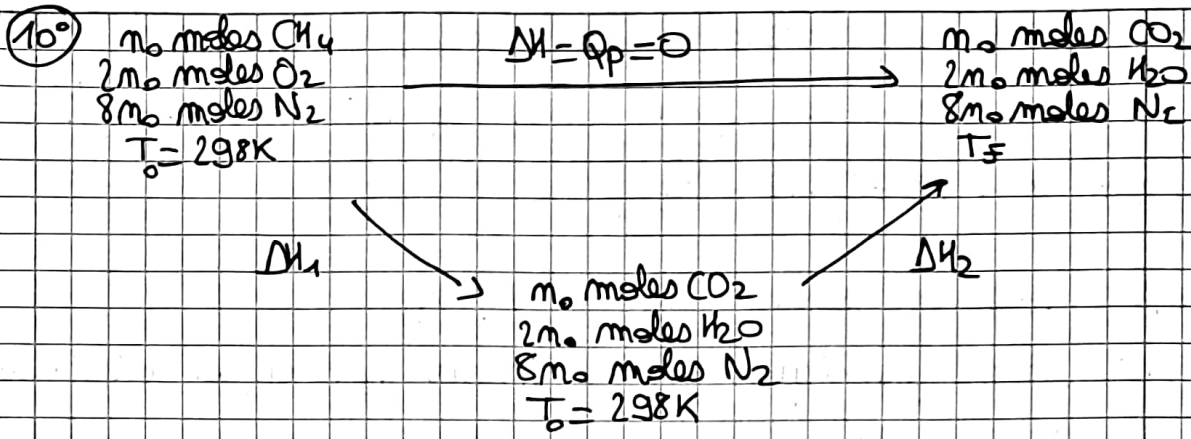
(7°)  $\Delta_r H_1^\circ > 0$  transformation endothermique dans le sens direct.

l'évolution dans le sens direct sera donc favorisée à haute température  
 $\rightarrow$  d'où le choix  $T = 1700 \text{ K}$

(8°)  $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{RT}\right)$  AN:  $K^\circ(T) = 63 \cdot 10^{10}$

(9°)  $\Delta H = Q_p$  et  $\Delta H = \Delta_r H_1^\circ \times \frac{m}{M}$  donc  $Q_p = \frac{\Delta_r H_1^\circ m}{M}$

AN:  $Q_p = 18 \cdot 10^9 \text{ J}$



$$\Delta H_1 = \Delta_r H_2^\circ \times m_0 \quad \Delta H_2 = [m_0 C_{pm}(CO_2) + 2m_0 C_{pm}(H_2O) + 8m_0 C_{pm}(N_2)] (T_F - T_0)$$

soit  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

d'où  $T_F = T_0 - \frac{\Delta_r H_2^\circ}{C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2)}$       AN:  $T_F = 2760 K$

$m = \underbrace{m(CO_2)_1}_{\text{produit par la réaction (1)}} + \underbrace{m(CO_2)_2}_{\text{produit par la réaction (2)}}$

$$m(CO_2)_1 = 3 m(Ca_3SiO_5) = 3 \frac{m(Ca_3SiO_5)}{M(Ca_3SiO_5)}$$

On veut  $Q_p = m(CO_2)_2 [C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2)] (T_F - T_{ref})$

avec  $T_{ref} = 1700 K$

soit  $m(CO_2)_2 = \frac{Q_p}{[C_{pm}(CO_2) + 2C_{pm}(H_2O) + 8C_{pm}(N_2)] (T_F - T_{ref})}$

AN:  $m = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}$  ( $\approx 800 \text{ kg de } CO_2$ )

(12°) production annuelle de ciment  $\rightarrow$  4,6 milliards de tonnes  
 soit environ 4 milliards de tonnes de  $CO_2$  par an ☹️