

Q26) On a:  $O_2(g) = O_2(aq)$   $K_H = 1,3 \cdot 10^{-3}$  à 298K

or à l'équilibre,  $K_H = \alpha_{O_2} \epsilon_{O_2} = \frac{[O_2(aq)]}{c^0 \frac{p_{O_2}}{p^0}}$

$\Rightarrow [O_2(aq)] \epsilon_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p^0} K_H c^0 = y_{O_2} \frac{P}{p^0} K_H c^0$  (\*)

A.N:  $[O_2(aq)] = 0,20 \times \frac{1}{-1} \times 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Q27)  $\Delta_r H^0 = -12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$  réaction exothermique

d'après la relation de Van't Hoff  $\frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$

$\Rightarrow K_H(T)$  est une fonction décroissante

concl: si T augmente,  $K_H$  diminue, et donc

$n_{O_2} = [O_2(aq)]$  diminue d'après (\*) en Q26.

Q28) on a  $\frac{dn}{dt} > 0$  car  $n_{O_2}$  dissous = n augmente au cours du temps

on a aussi  $c < c_{\infty} \Rightarrow \frac{dn}{dt} = -k_t (c - c_{\infty}) S$   
 $\frac{dn}{dt} > 0$   $\frac{c - c_{\infty}}{c - c_{\infty}} < 0$   $S \downarrow \text{m}^2$   
 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$   $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\Rightarrow$  signe moins

$\Rightarrow$  unité de  $k_t$ :  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (ou  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  si  $c_{\infty}$  et  $c$  exprimés en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Q29) On suppose que  $k_t$  obéit à une loi d'Arrhenius:

$k_t = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k_t = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$

$\Rightarrow E_a = -R \cdot \text{pente} = 8 \times 950 = 7600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q30) \* On a :  $\frac{dm}{dt} = -k_t (c - c_{\infty}) S$  avec  $k_t = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$

\* on considère 1 concentration  $c$  homogène dans le volume  $V$  de solution, de surface  $S$  et de profondeur  $d = 10 \text{ cm}$  :  
 donc :  $V = S \cdot d$  et  $m = c \cdot V$

\* l'équation différentielle devient alors :

$$V \frac{dc}{dt} = -k_t (c - c_{\infty}) S \Rightarrow \frac{dc}{dt} = -k_t (c - c_{\infty}) \times \frac{1}{d}$$

\* Or  $x = \frac{c}{c_{\infty}} \Rightarrow c = x c_{\infty}$  d'où :

$$c_{\infty} \frac{dx}{dt} = -\frac{k_t}{d} (c - c_{\infty}) \Rightarrow \boxed{\frac{dx}{dt} = + \frac{k_t}{d} (1 - x)}$$

\* intégration :  $\int_{x_i}^{x_f} \frac{dx}{1-x} = \int_{t_i}^{t_i + \Delta t} \frac{k_t}{d} dt$  où  $x_i = 90\%$   
 et  $x_f = 95\%$

$$\Rightarrow -\ln\left(\frac{1-x_f}{1-x_i}\right) = \frac{k_t}{d} \Delta t$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta t = \frac{d}{k_t} \ln \frac{1-x_i}{1-x_f}}$$

A.N :  $\Delta t = \frac{0,1}{4,0 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{0,1}{0,01} \approx \frac{0,1 \times 2,3}{4,0 \cdot 10^{-4}} \approx \frac{0,1 \times 2,4}{4,0 \cdot 10^{-4}}$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta t \approx 600 \text{ s} = 10 \text{ min}}$$

Q31) \* On a à l'équilibre :  $\beta = \frac{[M5O_2(aq)]}{[M5(aq)] [O_2(aq)]}$

$$\Rightarrow \frac{[M5O_2(aq)]}{[M5(aq)]} = \beta [O_2(aq)] = \beta \times \frac{p_{O_2}}{p^0} K_H c^0$$

$O_2(aq)$  en équilibre avec  $O_2(g)$

$$* \text{ d'où : } Y_{Mb} = \frac{[MbO_2]}{[MbO_2] + [Mb]} = \frac{1}{1 + \frac{[Mb]}{[MbO_2]}}$$

$$\Rightarrow Y_{Mb} = \frac{1}{1 + \frac{p^{\circ}}{\beta p_{O_2} K_H c^{\circ}}} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + \frac{p^{\circ}}{\beta K_H c^{\circ}}}$$

$$* \text{ concl : } p_{O_2}^* = \frac{p^{\circ}}{\beta K_H c^{\circ}}$$

- $p_{O_2}^*$  représente la pression de  $O_2$  pour laquelle  $Y_{Mb}$  vaut 0,5, c'est-à-dire pour laquelle 50% de myoglobine Mb est complexée.

$$Q32) \text{ A l'équilibre } \beta_m = \frac{[Hb(O_2)_m]}{[Hb(aq)] [O_2(aq)]^m} \Rightarrow \frac{[Hb(O_2)_m]}{[Hb(aq)]} = \beta_m [O_2(aq)]^m$$

$$\Rightarrow \frac{[Hb(O_2)_m]}{[Hb(aq)]} = \beta_m \left( \frac{p_{O_2} K_H c^{\circ}}{p^{\circ}} \right)^m$$

d'où, par analogie avec la question précédente :

$$Y_{Hb} = \frac{1}{1 + \frac{[Hb]}{[Hb(O_2)_m]}} = \frac{p_{O_2}^m}{p_{O_2}^m + \frac{1}{\beta_m} \left( \frac{p^{\circ}}{K_H c^{\circ}} \right)^m}$$

$$\Rightarrow p_{Hb}^* = \frac{p^{\circ}}{\beta_m^{1/m} K_H c^{\circ}}$$

$$Q33) * \frac{Y_{Hb}}{1 - Y_{Hb}} = \frac{p_{O_2}^m}{p_{O_2}^m + p_{Hb}^{*m}} \times \frac{1}{1 - \frac{p_{O_2}^m}{p_{O_2}^m + p_{Hb}^{*m}}} = \frac{p_{O_2}^m}{p_{O_2}^m + p_{Hb}^{*m}} \times \frac{p_{O_2}^m + p_{Hb}^{*m}}{p_{Hb}^{*m}}$$

$$= \left( \frac{p_{O_2}}{p_{Hb}^*} \right)^m$$

$$\Rightarrow \ln \frac{Y_{Hb}}{1 - Y_{Hb}} = m \ln p_{O_2} - m \ln p_{Hb}^*$$

$$\Rightarrow m = \text{pente} = 3 \Rightarrow \underline{3 \text{ molécules de } O_2 \text{ fixées par Hb sur les 4 possibles.}}$$

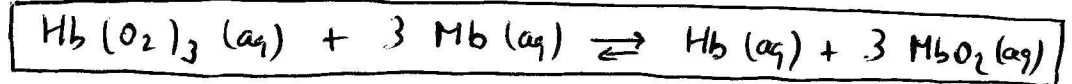
\* de même :  $\ln \frac{Y_{Mb}}{1 - Y_{Mb}} = \ln P_{O_2} - \ln P_{Mb}^*$

$\Rightarrow$  pente = 1, attendue car Mb ne fixe qu'1 seule molécule de  $O_2$ .

Q34) \*  $P_{Mb}^* = 30$  mbar est inférieure à  $P_{O_2} = 130$  mbar au niveau des capillaires sanguins  $\Rightarrow$  Hb peut complexer une grande quantité de  $O_2$  au niveau des capillaires sanguins ( $Hb(O_2)_3(aq)$  formé en grande quantité).

\*  $P_{Mb}^*$  proche de 40 mbar  $\Rightarrow$  Hb  $\ominus$  complexée au niveau des muscles. La myoglobine Mb peut stocker  $O_2$  au niveau des muscles puisque  $P_{Mb}^* = 7$  mbar  $\ll 40$  mbar.

\* Transfert de  $O_2$  de Hb à Mb au niveau des muscles :



Q35) \* Réaction de combustion complète :



$$\begin{aligned} * \Delta_c H_1^0 &= -\Delta_f H^0(C_6H_{12}O_6(aq)) - 6 \Delta_f H^0(O_2(g)) + 6 \Delta_f H^0(CO_2(g)) + 6 \Delta_f H^0(H_2O(l)) \\ &= -(-1300) - 6 \times 0 + 6 \cdot (-390) + 6 \cdot (-280) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_c H_1^0 = -2720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Q36) } * \Delta_c S_1^0 &= -S_{m, C_6H_{12}O_6(aq)}^0 - 6 S_{m, O_2(g)}^0 + 6 S_{m, CO_2(g)}^0 + 6 S_{m, H_2O(l)}^0 \\ &= -210 - 6 \times 210 + 6 \times 210 + 6 \times 70 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_c S_1^0 = 210 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

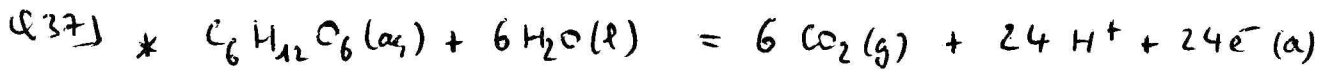
$$\begin{aligned} * \Delta_c G_1^0 &= \Delta_c H_1^0 - T \Delta_c S_1^0 = -2720 \cdot 10^3 - 298 \times 210 \\ &\approx -2720 \cdot 10^3 - 300 \cdot 210 = -2783 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K_c^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_c G_1^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+2783000}{8 \times 300}\right) \approx e^{1160}$$

Concl :

$$K^{\circ} \approx e^{1160} = 10^{1160/\ln 10} \approx 10^{504}$$

$K^{\circ} > 10^4 \Rightarrow$  réaction quasi-totale.



$\Rightarrow$  24 e<sup>-</sup> échangés lors de l'oxydation



La réaction (a) de combustion totale du glucose est combinaison linéaire de (a) et (b) : (1) = (a) + 6(b)

$$\begin{aligned} \text{Hess} \Rightarrow \Delta_c G_1^{\circ} &= \Delta_{1/2} G_a^{\circ} + 6 \Delta_{1/2} G_b^{\circ} \\ &= +24 F E_a^{\circ} - 6 \cdot 4 F E_b^{\circ} \end{aligned}$$

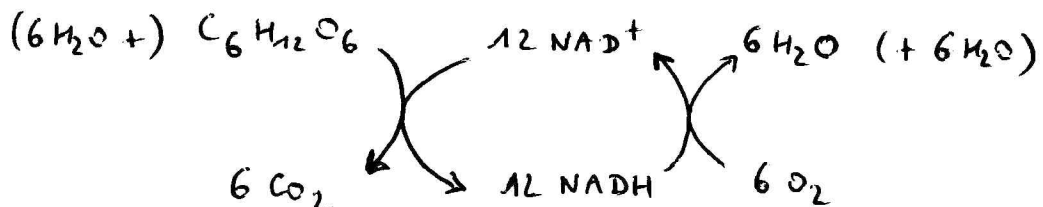
$$\Rightarrow \boxed{E_a^{\circ} = \frac{\Delta_c G_1^{\circ}}{24F} + E_b^{\circ}}$$

A.N :  $E_{\text{glucose}/CO_2}^{\circ} = \frac{-2783000}{10^5 \times 24} + 1,23 = -1,16 + 1,23$

$$\Rightarrow \boxed{E_{CO_2/\text{glucose}}^{\circ} = 0,07 \text{ V}}$$



$\Rightarrow$  1  $NAD^+$  échange  $2e^- \Rightarrow$  il faut 12  $NAD^+$  pour oxyder le glucose :

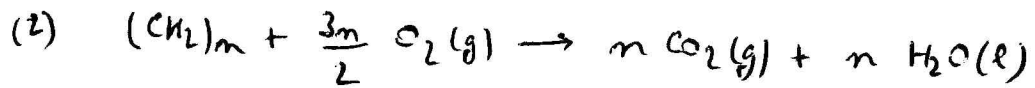


Q38)  $\text{rdt} = \frac{\text{Énergie stockée par 36 ATP}}{\text{Énergie de combustion du glucose}} = \frac{36 \times 30}{2720} = \frac{1080}{2720}$

$$\Rightarrow \boxed{\text{rdt} \approx 40\%}$$

plus de la moitié de l'énergie est dissipée, par exemple sous forme de chaleur (la température corporelle augmente sous l'effet d'un effort musculaire)

Q39) \* Equation - bilan :



$$* \Delta_c H_2^\circ = -\Delta_f H_{(\text{CH}_2)_m}^\circ - \frac{3m}{2} \Delta_f H_{\text{O}_2}^\circ + m (\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_c H_2^\circ = -640 m \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Q40) Par mole de dioxygène consommé :

$$\frac{2}{3m} \Delta_c H_2^\circ = -426 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > \frac{1}{6} \Delta_c H_1^\circ = -453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Rightarrow$  la combustion des glucose produit légèrement plus d'énergie que celle des acides gras, l'écart étant toutefois assez faible (inférieur à 10%)

Q41) On utilise la définition du rendement  $\eta$  durant un instant  $dt$  (avec  $dn_{\text{O}_2}$  mol de  $\text{O}_2$  consommés) :

$$\eta = \frac{\text{travail fourni par le système}}{\text{énergie fournie par source chaude}} = \frac{m P_m dt}{E_c dn_{\text{O}_2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi = \frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{m P_m}{\eta E_c}}$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\phi = \frac{100 \times 0,6}{0,4 \times 0,4 \cdot 10^6} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Q42) On suppose le gradient de concentration constant au sein de la lamelle (suffisamment fine) :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{[\text{O}_2]_s - [\text{O}_2]_m}{e}$$

$$\text{Fick} \Rightarrow \boxed{\phi = -D \frac{[\text{O}_2]_s - [\text{O}_2]_m}{e} S}$$

Q43) Par hypothèse de l'efficacité de l'hémoglobine :

$$[O_2]_s \approx 0 \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow \phi \approx D \frac{[O_2]_m S}{e}$$

$$\text{or } K_H = \frac{[O_2]_m p^\circ}{c^\circ p_{O_2}} \Rightarrow [O_2]_m = c^\circ K_H \frac{p_{O_2}}{p^\circ}$$

$$\text{concl : } \boxed{\phi \approx \frac{D \cdot S}{e} c^\circ K_H \frac{p_{O_2}}{p^\circ}}$$

Q44) D'après la question précédente :

$$S = \frac{e \cdot \phi}{D c^\circ K_H \frac{p_{O_2}}{p^\circ}} \quad \text{avec } \phi = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1} \quad (\text{cf. Q41})$$

$$\text{A.N : } S = \frac{15 \cdot 10^{-6} \times 3,75 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-9} \times 10^3 \times 1,3 \cdot 10^{-3} \times 0,2}$$

↑  
c° en mol.m<sup>-3</sup>

$$\Rightarrow \boxed{S = 10,8 \text{ m}^2} \quad \text{cohérent pour 1 requin de 100 kg.}$$

Q45) \* flux minimal  $\phi_{\text{mini}}$  nécessaire pour la respiration du requin :  $\phi_{\text{mini}} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$  (cf. Q41)

\* on veut  $\phi_{\text{transfert unidif}} > \phi_{\text{mini}}$ . Or dans ce nouveau modèle, la diffusion à travers la membrane des lamelles fait intervenir cette fois-ci  $[O_2]_e$  et  $[O_2]_s \Rightarrow \phi_{\text{mini}} = \frac{D([O_2]_s - [O_2]_e)S}{e}$

$$\text{avec } [O_2]_s \approx 0 \Rightarrow \phi_{\text{mini}} = \frac{D [O_2]_e S}{e}$$

$$\Rightarrow \boxed{[O_2]_e = \frac{e \phi_{\text{mini}}}{D \cdot S}} \quad \underline{\underline{\text{à la limite}}}$$

$$* \text{ or } \phi_{\text{transfert correctif}} = + k_L ([O_2]_m - [O_2]_l) S$$

↑  
signe > 0 car  $[O_2]_m > [O_2]_l$

$$\Rightarrow k_L = \frac{\phi_{\text{correctif}}}{([O_2]_m - [O_2]_l) S} > \frac{\phi_{\text{mini}}}{S [O_2]_m - \frac{e \phi_{\text{mini}}}{D}}$$

$$\Rightarrow k_L > \frac{\phi_{\text{mini}}}{S e^\circ K_H \frac{p_{O_2}}{p^\circ} - \frac{e \phi_{\text{mini}}}{D}}$$

$$\text{A.N. : } k_L > \frac{3,75 \cdot 10^{-4}}{30 \cdot 10^3 \cdot 1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 - \frac{15 \cdot 10^{-6} \cdot 3,75 \cdot 10^{-4}}{20 \cdot 10^{-9}}}$$

$$\Rightarrow \boxed{k_L > 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$* \text{ Finalement : } k_L = \frac{1}{3} \frac{D_m^{2/3} v^{1/2}}{D^{1/6} L^{1/2}}$$

$$\Rightarrow \boxed{v = \frac{9 k_L^2 D^{1/3} L}{D_m^{4/3}}}$$

$$\text{A.N. : } v > \frac{9 \times (7,5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot (10^{-6})^{1/3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{(10^{-9})^{4/3}}$$

$$\Rightarrow \boxed{v > 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 3,6 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}}$$

raison pour laquelle les requins nagent en moyenne à 1 vitesse 2 fois supérieure (8 km.h<sup>-1</sup>).