

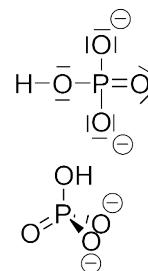
Correction de l'épreuve de Physique-Chimie « résolution de problème » du concours A, filière TB, banque Agro-Véto, millésime 2022, proposée par P. MOREL, BCPST 1 Ozenne

Partie A

A.1) dans l'état fondamental $_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

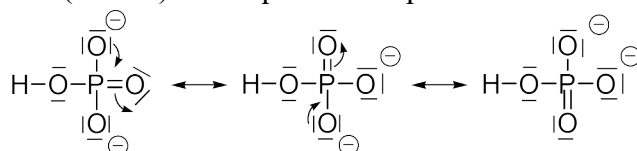
P est donc dans la 3^{ème} ligne de la classification périodique, 3^{ème} colonne du bloc p donc 15^{ème} colonne de la classification.

A.2) P présente 5 électrons de valence, O 6 et H 1, l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} en présente donc 32, donc 16 doublets. On peut proposer une structure de Lewis suivante (hypervalence pour P possible, car situé dans la 3^{ème} période) :



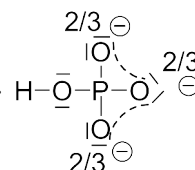
Dans le modèle VSPER, P est de type AX_4 , donc une géométrie tétraédrique autour de P central :

A.3) La structure de Lewis précédente montre 3 liaisons simples P-O et une double P=O. Toutefois, les 3 liaisons PO (sans H) sont équivalentes par mésomérie :

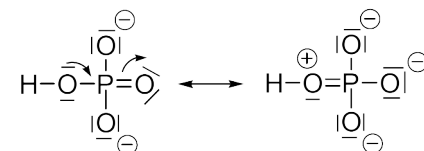


L'hybride de résonance peut se représenter ainsi :

les pointillés représentent $4 e^-$ délocalisés sur 3 atomes.



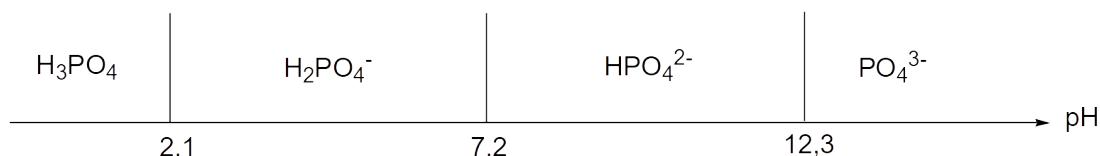
Remarque : on peut envisager une forme mésomère impliquant le O lié à H :



Toutefois le mesomère obtenu est peu représentatif car présentant 1 oxygène positif (O plus électronégatif que P) et 4 atomes chargés.

Ainsi on pourra dire que les 3 liaisons PO (non liés à H) sont de longueur égale, intermédiaire entre P-O et P=O, tandis que la liaison P-OH sera plus longue, plus proche d'une liaison simple P-O.

A.4)



le pH aux frontières entre domaines correspond au pK_a du couple correspondant.

A pH = 7,4, l'espèce prédominante est HPO_4^{2-} (avec une proportion non négligeable de H_2PO_4^- étant donné qu'on est proche du pK_a).

A.5) $\Delta_r G^\circ_1 = -RT \ln K^\circ_1$ AN : $\Delta_r G^\circ_1 = 9,45 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$A.6) \Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln Q = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln \frac{[\text{ADP}^{3-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{ATP}^{4-}](c^0)^2}$$

avec c^0 la concentration de référence. Les activités des espèces en solution sont assimilées à leur concentrations divisées par c^0 (comportement supposé infiniment dilué), l'activité de l'eau solvant est quasiment égale à 1.

A.7) Dans l'état standard, un soluté est à la concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et se comporte comme s'il était infiniment dilué (état standard hypothétique).

L'enthalpie libre standard apparente pour la réaction 1 à pH = 7 peut s'exprimer ainsi :

$$\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_1^\circ + RT \ln 10^{-7} = -3,05 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A.8) 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué au système considéré :

$$\Delta U = W + Q = W_p + W' + Q$$

A.9) Pour une évolution isobare sous la pression p , le volume du système passant de V_i à V_f , le travail des forces pressantes vaut $W_p = -p \cdot (V_f - V_i)$

On peut réécrire le 1^{er} principe ainsi : $U_f - U_i = W_p + W' + Q = -p \cdot (V_f - V_i) + W' + Q$

soit $U_f - U_i = -p_f \cdot V_f + p_i \cdot V_i + W' + Q$ (puisque $p_i = p_f = p$) $\Leftrightarrow U_f + p_f \cdot V_f - (U_i + p_i \cdot V_i) = W' + Q$

La fonction enthalpie $H = U + p \cdot V$ apparaît et on obtient $\Delta H = W' + Q$

A.10) Le 2nd principe s'écrit $\Delta S = S_e + S_c$, l'entropie d'échange valant $\frac{Q}{T}$ (la transformation étant supposée isotherme la température T du système est constamment égale à la température T_{th} du thermostat au contact duquel la transformation se produit).

$$\text{soit donc } \Delta S = \frac{Q}{T} + S_c$$

A.11) Par définition $G = H - T \cdot S$; pour une transformation isotherme $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

A.12) Avec les résultats précédents : $\Delta G = W' + Q - Q - T \cdot S_c = W' - T \cdot S_c$

A.13) Travail récupérable $W_{\text{récup}} = -W' = -\Delta G - T \cdot S_c$

Comme $S_c \geq 0$ (égalité à la limite de la réversibilité) et que $T > 0$, on en déduit que $W_{\text{récup}} \leq -\Delta G$

A la limite de la réversibilité, $W_{\text{max}} = -\Delta G$

A.14) Pour une évolution isotherme, isobare, les 2 premiers termes disparaissent. Dans l'état

standard « apparent » des biochimistes, $\frac{\partial G^0}{\partial \xi} = \Delta_r G_1^0$,

il reste donc $dG = \Delta_r G_1^0 \cdot d\xi$

A.15) En intégrant entre l'état initial et l'état final de l'hydrolyse de l'ATP, on obtient

$$\Delta G = \Delta_r G_1^0 \cdot (\xi_f - \xi_i)$$

1 g d'ATP hydrolysé correspond à $1/507 \text{ mol}$, donc $W_{\text{max}} = -\Delta G = -\Delta_r G_1^0 \cdot (\xi_f - \xi_i)$

AN : $W_{\text{max}} = 60 \text{ J}$

D'après le document, 1 g d'ATP hydrolysé correspond à une variation d'enthalpie libre dans un état standard apparent de -15 calories , soit -63 J . Soit une valeur opposée pour le travail maximal récupérable, c'est très proche de la valeur calculée précédemment (écart 5%).

A.16) On néglige, à pH = 7,4, les espèces ultraminoritaires H_3PO_4 et PO_4^{3-} . Exprimons la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$: $K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$

Or $c_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$ d'où $K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{c_{\text{tot}} - [\text{HPO}_4^{2-}]}$

On isole $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$: $[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{K_{a2} c_{\text{tot}}}{K_{a2} + [\text{H}^+]}$ AN : $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

A.17) $\Delta_r G_{\text{physio}} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{[\text{ADP}^{3-}][\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{ATP}^{4-}]}$

AN : $\Delta_r G_{\text{physio}} = -4,90 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour 1 g d'ATP hydrolysé, en réutilisant le résultat de la question A.15 on obtient $W_{\text{max}} = 97 \text{ J}$. C'est nettement plus que dans l'état standard apparent.

A.18) Avec la valeur d'énergie donnée dans le doc 1 dans les conditions standard apparentes il faut par jour 167 kg d'ATP, c'est nettement plus que la masse moyenne d'un corps humain ! En utilisant la valeur de la question précédente, dans les conditions physiologiques, on obtient que 1 g d'ATP libère 23 calories. Pour 2500 kcal par jour il faut donc 109 kg d'ATP, ce qui est plus proche de la valeur de la masse moyenne d'un corps humain.

A.19) On prendra comme l'indique l'énoncé les valeurs obtenues dans les conditions standard apparentes. L'organisme synthétise 167 kg d'ATP par jour. Pour produire son « stock » de 50 g, il faut donc environ 1 s.

A.20) 100 g de phosphocréatine correspondent à 0,474 mol, qui engendrent donc la même quantité de matière d'ATP. La masse correspondante produite est donc 240 g, libérant donc $240 \cdot 15,4,19 \text{ J}$. Considérant un intervalle de temps de 10 s la puissance fournie par l'organisme est de 1500 W.

A.21) La réaction de régénération de la phosphocréatine étant d'ordre 1 par rapport à Cr (on suppose que [ATP] reste constante, rien n'étant précisé pour cette espèce), on a $-\frac{d[\text{Cr}]}{dt} = k \cdot [\text{Cr}]$

soit $\frac{d[\text{Cr}]}{dt} + k \cdot [\text{Cr}] = 0$. La solution générale de cette équation différentielle du 1^{er} ordre, linéaire, à coefficients constants est $[\text{Cr}] = A \cdot e^{-kt}$

A l'instant initial posons $[\text{Cr}] = [\text{Cr}]_0$ on en déduit $A = [\text{Cr}]_0$ donc $[\text{Cr}] = [\text{Cr}]_0 \cdot e^{-kt}$

A l'instant t_1 pour lequel 90 % du stock de phosphocréatine est reconstitué, il reste 10 % de la quantité initiale de créatine. Donc $\frac{[\text{Cr}]_0}{10} = [\text{Cr}]_0 \cdot e^{-kt_1} \Rightarrow \frac{1}{10} = e^{-kt_1}$

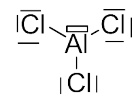
soit $\ln \frac{1}{10} = -kt_1 \Leftrightarrow -\ln 10 = -kt_1$ d'où $k = \frac{\ln 10}{t_1}$. AN : $k = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Le temps de demi-réaction pour un ordre 1 vaut $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ AN : $t_{1/2} = 36 \text{ s}$

Partie B

B.1) $_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1 \Rightarrow 3$ électrons de valence ; $_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \Rightarrow 7$ électrons de valence

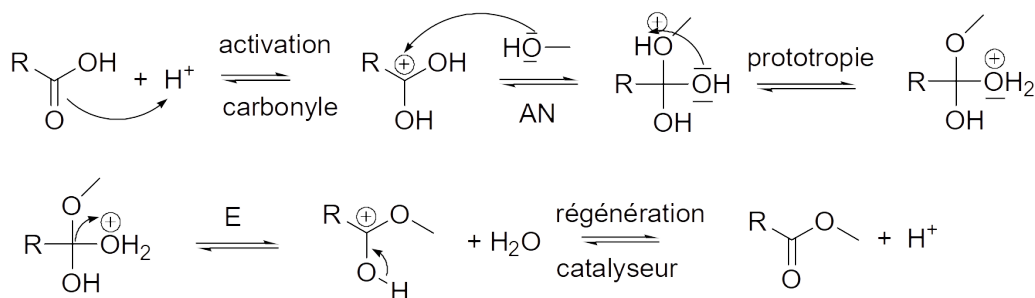
$\Rightarrow \text{AlCl}_3$ possède 24 électrons de valence donc 12 doublets. Structure de Lewis :



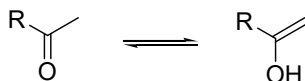
Remarque : Al présente une lacune électronique, la molécule est acide de Lewis.

Dans le modèle VSEPR, Al est AX_3E_0 , donc une géométrie triangulaire plane, comme représenté précédemment.

B.2) Il s'agit de l'estérification de Fisher, sous catalyse acide. On représente **B** sous la forme RCOOH :



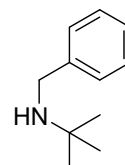
B.3) On représente **C** sous forme RCOCH_3 . Le bilan de la tautomérie céto-énolique s'écrit :



B.4) On peut proposer :

B.5) La transformation de **D** en **F** est une substitution nucléophile.

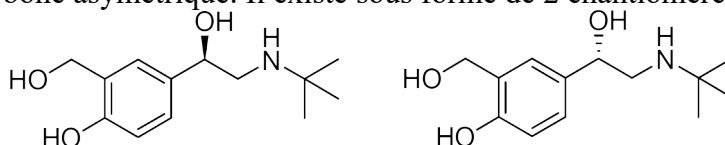
E est une amine de structure :



B.6) Il s'agit de réduire la fonction cétone et la fonction ester. Un réducteur puissant tel que LiAlH_4 dans l'éther est nécessaire.

B.7) Sur le spectre IR de **G**, on ne doit plus avoir les bandes d'absorption des carbonyles initialement présents dans **F**. (entre 1700 et 1750 cm^{-1}), mais uniquement les absorptions dues aux fonctions alcool ($3200\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$).

B.8) **H** présente 1 carbone asymétrique. Il existe sous forme de 2 énantiomères :



Il n'y a aucune raison que la réduction du carbonyle de **F** soit stéréosélective (réducteur non chiral), **H** existe donc sous forme de mélange racémique.

Partie C

C.1) $dU = \delta W + \delta Q$ avec dU : variation élémentaire d'énergie interne
 δW : transfert mécanique élémentaire ; δQ : transfert thermique élémentaire

$$C.2) \quad \delta Q_m = \frac{3|P|}{4} dt = -\frac{3P}{4} dt \quad \text{puisque } P \text{ est négative}$$

C.3) On applique le 1^{er} principe au cycliste en ne considérant que les transferts thermiques :

$$dU = \delta Q + \delta Q_m, \text{ soit } C \cdot d\theta = h \cdot (\theta_0 - \theta) \cdot S \cdot dt - \frac{3P}{4} dt$$

Remarque : le transfert conducto-convectif est bien négatif car $\theta > \theta_0$.

En divisant par dt , on obtient l'équation différentielle $C \cdot \frac{d\theta}{dt} = h \cdot (\theta_0 - \theta) \cdot S - \frac{3P}{4}$
soit $C \cdot \frac{d\theta}{dt} + h \cdot S \cdot \theta = h \cdot \theta_0 \cdot S - \frac{3P}{4}$ soit en divisant par C : $\frac{d\theta}{dt} + \frac{h \cdot S}{C} \cdot \theta = \frac{h \cdot S}{C} \theta_0 - \frac{3P}{4C}$
ce qui est bien la forme demandée.

C.4) La constante $a = \frac{h \cdot S}{C}$ correspond à l'inverse du temps τ caractéristique de variation de la température du cycliste. AN : $\tau = 3,9 \cdot 10^4$ s

C.5) La température finale correspond au régime stationnaire soit une température constante, vérifiant $0 + \frac{h \cdot S}{C} \cdot \theta_f = \frac{h \cdot S}{C} \theta_0 - \frac{3P}{4C}$ ce qui donne $\theta_f = \theta_0 - \frac{3P}{4 \cdot h \cdot S}$

AN : $\theta_f = 59^\circ\text{C}$

C.6) Une telle température corporelle est nécessairement létale. Il faut tenir compte des mécanismes de régulation de température.

C.7) Un liquide qui subit une vaporisation reçoit de l'énergie.

C.8) Liquéfaction

C.9) Au bilan précédent il faut rajouter un nouveau terme, correspondant au transfert thermique cédé par le cycliste à la sueur qui s'évapore. Ce terme s'exprime ainsi : $\delta Q_s = -D_m \cdot dt \cdot \Delta_{\text{vap}} h(T_c)$

Le 1^{er} principe s'écrit alors $dU = \delta Q + \delta Q_m + \delta Q_s$, soit

$$C \cdot d\theta = h \cdot (\theta_0 - \theta) \cdot S \cdot dt - \frac{3P}{4} dt - D_m \cdot dt \cdot \Delta_{\text{vap}} h(T_c) \Rightarrow C \cdot \frac{d\theta}{dt} = h \cdot (\theta_0 - \theta) \cdot S - \frac{3P}{4} - D_m \cdot \Delta_{\text{vap}} h(T_c)$$

C.10) On cherche le régime stationnaire tel que la température finale soit θ_c . On a donc

$$0 = h \cdot (\theta_0 - \theta_c) \cdot S - \frac{3P}{4} - D_m \cdot \Delta_{\text{vap}} h(T_c) \Rightarrow D_m \cdot \Delta_{\text{vap}} h(T_c) = h \cdot (\theta_0 - \theta_c) \cdot S - \frac{3P}{4} \Rightarrow$$

$$D_m = \frac{1}{\Delta_{\text{vap}} h(T_c)} \left(h \cdot (\theta_0 - \theta_c) \cdot S - \frac{3P}{4} \right) \quad \text{AN : } D_m = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

C.11) Considérant que l'effort du cycliste dure le temps caractéristique calculé à la question C.4, la masse d'eau vaporisée vaut $D_m \cdot \tau$, le volume correspondant de sueur vaut donc $\frac{D_m \cdot \tau}{\rho}$
 AN : $V = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ soit 2,7 L

Le cycliste doit donc boire abondamment pour compenser cette perte d'eau !

Partie C

D.1) Système étudié : boulet de masse m

Référentiel : terrestre supposé galiléen

Forces : poids uniquement

Le principe fondamental de la dynamique donne : $m \vec{a} = -mg \vec{u}_y$

En projection sur Ox : $m \frac{d^2 x}{dt^2} = 0$. Par intégration $\frac{dx}{dt} = K$ (cste) . Or à $t = 0$ la projection initiale du vecteur vitesse sur Ox est $v_0 \cdot \cos \alpha$ donc $K = v_0 \cdot \cos \alpha$
 Une seconde intégration donne $x = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot t + K'$. Or à $t = 0$ $x = 0$, donc $K' = 0$ soit $x = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot t$
 Selon l'axe Ox le mouvement est uniforme.

D.2) Projection du PFD sur Oy : $m \frac{d^2 y}{dt^2} = -mg \Rightarrow \frac{d^2 y}{dt^2} = -g$

Par intégration $\frac{dy}{dt} = -gt + K''$. Or à $t = 0$ la projection initiale du vecteur vitesse sur Oy est $v_0 \cdot \sin \alpha$ donc $K'' = v_0 \cdot \sin \alpha$; donc $\frac{dy}{dt} = -gt + v_0 \cdot \sin \alpha$

Au sommet de la trajectoire, la composante verticale de la vitesse s'annule. Le temps nécessaire T_s pour atteindre le sommet vérifie donc $0 = -g \cdot T_s + v_0 \cdot \sin \alpha$ soit $T_s = \frac{v_0 \cdot \sin \alpha}{g}$

D.3) $x_s = x(T_s) = v_0 \cdot \cos \alpha \cdot \frac{v_0 \cdot \sin \alpha}{g} = \frac{v_0^2 \cos \alpha \cdot \sin \alpha}{g}$

D.4) Variation d'énergie mécanique = somme des travaux des forces non conservatives

D.5) Ici seul le poids s'applique, c'est une force conservative, l'énergie mécanique du boulet reste constante au cours du mouvement.

$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m v_0^2 + mgH$$

D.6) En S la composante verticale de la vitesse s'annule, mais pas la composante horizontale. La conservation de l'énergie mécanique entre le point de départ et le sommet de la trajectoire s'écrit :

$$\frac{1}{2} m v_0^2 + mgH = \frac{1}{2} m (v_0 \cos \alpha)^2 + mgy_s \text{ soit en simplifiant par } m : \frac{1}{2} v_0^2 + gH = \frac{1}{2} (v_0 \cos \alpha)^2 + gy_s$$

donc $y_s = H + \frac{v_0^2}{2g} (1 - \cos^2 \alpha) = H + \frac{v_0^2}{2g} \sin^2 \alpha$

D.7) $T_s = 0,50 \text{ s}$; $x_s = 4,3 \text{ m}$; $y_s = 3,3 \text{ m}$

D.8) On a obtenu à la question D.2 la vitesse verticale $\frac{dy}{dt} = -gt + v_0 \cdot \sin \alpha$

En intégrant, on obtient $y = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot t + K'''$

A $t = 0$, $y = H$ donc $K''' = H$, soit $y = -\frac{1}{2}gt^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot t + H$

L'expression de $x(t)$ obtenue en D.1 conduit à $t = \frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha}$, qu'on reporte dans $y(t)$ ce qui donne

$$y = -\frac{1}{2}g \left(\frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right)^2 + v_0 \cdot \sin \alpha \cdot \left(\frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right) + H \quad \text{soit} \quad y = -\frac{1}{2}g \left(\frac{x}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right)^2 + \tan \alpha \cdot x + H$$

ce qui correspond à l'équation d'une parabole.

D.9) Le point de chute au sol du boulet vérifie $y = 0$; x_c vérifie donc

$$0 = -\frac{1}{2}g \left(\frac{x_c}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right)^2 + \tan \alpha \cdot x_c + H \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{2}g \left(\frac{x_c}{v_0 \cdot \cos \alpha} \right)^2 - \tan \alpha \cdot x_c - H = 0$$

multiplions par $\cos^2 \alpha$ pour obtenir la forme demandée $\frac{1}{2}g \left(\frac{x_c}{v_0} \right)^2 - \tan \alpha \cdot \cos^2 \alpha \cdot x_c - H \cdot \cos^2 \alpha = 0$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{1}{2}g \left(\frac{x_c}{v_0} \right)^2 - \sin \alpha \cdot \cos \alpha \cdot x_c - H \cdot \cos^2 \alpha = 0$$

D.10) $[a] = L \cdot T^{-2} \cdot (L \cdot T^{-1})^{-2} = L^{-1}$

Or d'après l'équation 2, a doit être homogène à l'inverse d'une longueur, c'est bien cohérent.

D.11) On divise le numérateur et le dénominateur de l'équation (1) par $\cos^2 \alpha_m$:

$$x_{Cm} = \frac{\frac{2H \cos \alpha_m \sin \alpha_m}{\cos^2 \alpha_m}}{\frac{\cos^2 \alpha_m - \sin^2 \alpha_m}{\cos^2 \alpha_m}} \quad \text{ce qui se simplifie en} \quad x_{Cm} = \frac{2H \tan \alpha_m}{1 - \tan^2 \alpha_m}$$

Injectant l'expression de $\tan^2 \alpha_m$ donnée par l'équation (2) on arrive à : $x_{Cm} = \frac{\frac{2H}{\sqrt{1+aH}}}{1 - \frac{1}{1+aH}}$ soit

$$x_{Cm} = \frac{\frac{2H}{\sqrt{1+aH}}}{\frac{1+aH-1}{1+aH}} \quad \Leftrightarrow \quad x_{Cm} = \frac{\frac{2H}{\sqrt{1+aH}}}{\frac{aH}{1+aH}} \quad \Leftrightarrow \quad x_{Cm} = \frac{2}{a} \sqrt{1+aH}$$

Utilisant l'équation (3) on arrive à $x_{Cm} = \frac{2v_0^2}{2g} \sqrt{1 + 2 \frac{gH}{v_0^2}} \quad \Leftrightarrow \quad x_{Cm} = \frac{v_0^2}{g} \sqrt{\frac{v_0^2 + 2gH}{v_0^2}}$

ce qui se simplifie bien en l'expression demandée $x_{Cm} = \frac{v_0}{g} \sqrt{v_0^2 + 2gH}$

D.12) On observe que x_{Cm} est fonction croissante de H (la fonction racine carrée étant croissante).
Donc un athlète de haute taille est avantagé !

$$\text{D.13) } x_{\text{Cm}} = 100 \text{ m ; } \quad \tan \alpha_{\text{m}} = \frac{1}{1 + 2 \frac{gH}{v_0^2}} \quad \text{soit} \quad \alpha_{\text{m}} = \arctan \left(\frac{1}{1 + 2 \frac{gH}{v_0^2}} \right) \quad \text{d'où } \alpha_{\text{m}} = 36^\circ.$$