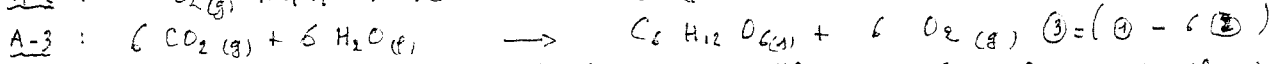
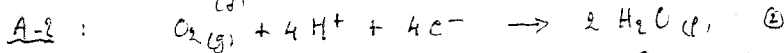
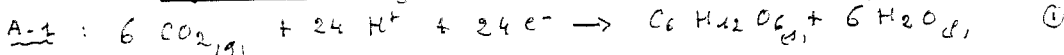


004 pm1c

temps : Compta plutôt 6 h pour une rédaction correcte par un élève nouveau cors.
 remarques : (A) ; calculs classiques de thermo - voir aussi fin corrigé par A
 (B) I un peu répétitif après le (A) sauf 1-4 ; B II 3... pour U_{10} , écrire U_{10} ou $U_{10,t=0}$
 B II est intéressant mais bcp d'erreurs possibles de la N.W et les unités en raison
 des universes et des unités données en $(10^{-5} \text{ mol l}^{-1})$. B III : arrivé la, ou eu a mané de
 la critique ; bcp de candidats ont dû passer au 5 car le tout est infaisable correc-
 tement en 2 h.

Vigne et produits dérivés. 995 étapes de la fabrication du vin

A. synthèse du glucose. (1/10 du temps)



A-4 : $\Delta_r H^\circ_{(3)} = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ_i = \Delta_f H^\circ_{\text{gluc}} + 6 \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 6 (\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}})$

$\Delta_r H^\circ_{(3)} = 2801,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ_{(3)} = 212,1 + 6 \cdot 205,1 - 6 (213,6 + 69,9) = -258,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ_{(3)} = \Delta_r H^\circ_{(3)} - 298 \Delta_r S^\circ_{(3)} = 2,899 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1}$ ou 2890 kJ mol^{-1}

A-5 : Pour $283 \text{ K} < T < 308 \text{ K}$.

$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$ avec $\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,i} = -195 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT - T \Delta_r S^\circ_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$

A-6 : $\Delta_r G^\circ_T = 2,802 \cdot 10^6 + 258,3 T - 195(T-298) - 195 T \ln \frac{T}{298}$ (J mol⁻¹)

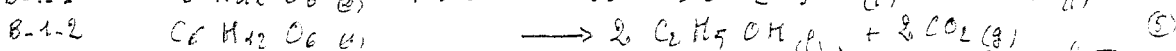
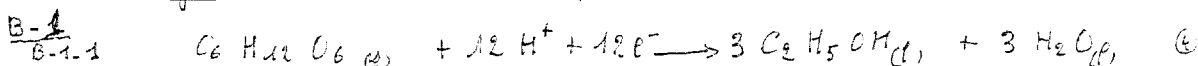
$T = 283 \text{ K} \quad \Delta_r G^\circ_{283} = 2,802 \cdot 10^6 + 0,099 \cdot 10^6$

$T = 308 \text{ K} \quad \Delta_r G^\circ_{308} = \dots + 0,096 \cdot 10^6$

Il était évident (même avant calcul) que les termes correc-
 rectifs ne pouvaient inverser le signe d'un $\Delta_r G^\circ$ aussi > 0
 la x^n garde donc une constante d'équilibre décroissante dans
 l'intervalle de T° considéré.

remarque : les 2 lignes d'introduction laissent penser que la
 seule intervention des enzymes (qui influent sur la cinétique)
 rendrait possible une x^n thermodynamiquement impossible.
 Il faudrait ajouter dans cette introduction que l'énergie solaire
 est mise à contribution dans la photosynthèse, ou pour tenter
 la "culture général" des candidats, demander en question
 A-4, "d'où provient l'énergie nécessaire à la réaction"

B. fermentation alcoolique (708/10 du temps)



B-1.3 $\Delta_r H^\circ_{298(5)} = 2(-299,0 - 243,5) - (-1274,0) = -67,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ_{298(5)} = 2(160,7 + 213,6) - 212,1 = 536,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r G^\circ_{298(5)} = -67,0 \cdot 10^3 - 298 \cdot 536,5 = -226,9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- B-1.4 - la x^n dégage de la chaleur [c.f. cuve de fermentation du moût de raisin]
 - $\Delta_r S^\circ > 0$ (T nég de gauche à droite)
 - $\Delta_r G^\circ$ est la x^n est quasi totale

B-II
II-1

$$\Phi_1 = [E_1] + [E_1 G] + [G P H E_1] ; K_2 = \frac{[E_1 G]}{[E_1][G]} = \frac{K_2}{2-2} ; K_4 = \frac{[G P H E_1]}{[E_1][G P H]} = \frac{K_4}{2-4}$$

$$\Rightarrow \Phi_1 = \frac{[E_1 G]}{K_2 [G]} + [E_1 G] + K_4 [E_1] [G P H]$$

$$\Phi_1 = [E_1 G] \left[\frac{1}{K_2 [G]} + 1 + \frac{K_4 [G P H]}{K_2 [G]} \right]$$

II-2. si R_2 et R_4 sont équilibrées, $v_1 = v_3$ valeurs de l'étape lente.
 $v_1 = k_3 [E_1 G] [ATP]$ soit $v_1 = k_3 [ATP] \left[\frac{\Phi_1}{\frac{1}{K_2 [G]} + 1 + \frac{K_4 [G P H]}{K_2 [G]}} \right]$

soit :

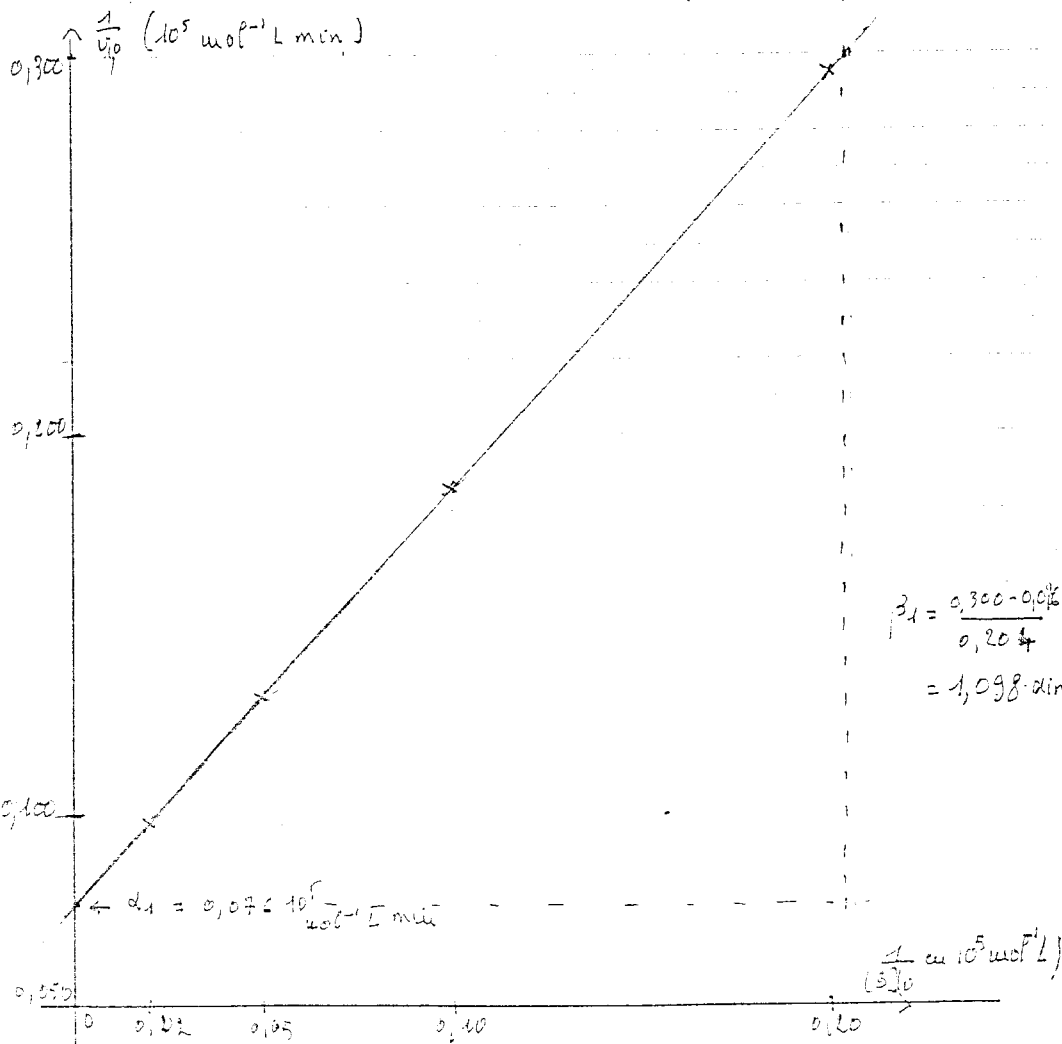
$$v_1 = \frac{k_3 k_2 [ATP] \Phi_1 [G]}{1 + K_2 [G] + K_4 [G P H]}$$

II-3 } $\frac{1}{v_{1,0}} = \frac{1 + K_4 [G P H]_0}{k_3 k_2 [ATP]_0 \Phi_1} \frac{1}{[G]_0} + \frac{1}{k_3 [ATP]_0 \Phi_1}$
 II-4 }

$\frac{1}{v_{1,0}} = \int \frac{1}{[G]_0}$ doit être une droite de pente β_1 et d'ordonnée à l'origine α_1

Pour les 4 runs expérimentaux :

$\frac{1}{[G]_0} (10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L})$	0,200	0,400	0,050	0,020
$\frac{1}{v_0} (10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L min})$	0,295	0,186	0,131	0,098



on obtient :

$$\alpha_1 = 0,076 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}$$

$$\beta_1 = 1,098 \text{ min} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ L}$$

(valeur numérique non demandée)

La R.L. donne les 3 valeurs avec un coeff. de corr. de 1,000

le graphique était demandé !

$$\beta_1 = \frac{0,300 - 0,076}{0,20} = 1,098 \text{ min}$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{k_3 [ATP]_0 \Phi_1} \rightarrow k_3 = \frac{1}{\alpha_1 [ATP]_0 \Phi_1} = \frac{1}{0,076 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-6}}$$

$$= 2,66 \cdot 10^3 \text{ en } (\text{mol}^{-1} \text{ L min} \cdot \text{mol}^2 \text{ L}^{-2})^{-1}$$

$$k_3 = 2,6 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$$

II-5 $\frac{1}{v_{1,0}} = \frac{1 + K_2 [G]_0}{k_3 k_2 [ATP]_0 \phi_1 [G]_0} + \frac{K_4}{k_3 k_2 [ATP]_0 \phi_1 [G]_0} [G Ph]_0$ (de et β_2 est de $\frac{K_4}{k_3 k_2 [ATP]_0 \phi_1 [G]_0}$ pour les 3 autres valeurs de $[G]_0$)
 $\text{mol}^{-1} \text{L min} \Rightarrow \alpha_2 \text{ en mol}^{-1} \text{L min} \quad \beta_2 \text{ en mol}^{-2} \text{L}^2 \text{ min.}$

La R.L. de $\frac{1}{v_{1,0}} = f([G Ph]_0)$ donne une droite d'équation :

$\frac{1}{v_{1,0}} = 9,09 \cdot 10^3 + 6,82 \cdot 10^7 [G Ph]_0$ avec un coeff de concordance $[1,000]$

$\Rightarrow \alpha_2 = \frac{1 + K_2 [G]_0}{k_3 k_2 [G]_0 [ATP]_0 \phi_1} = 9,09 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{L min.}$

$\beta_2 = \frac{K_4}{k_3 k_2 [G]_0 [ATP]_0 \phi_1} = 6,82 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-2} \text{L}^2 \text{ min.}$

$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{K_2 [G]_0 + 1}{K_2 [G]_0} \rightarrow K_2 = \frac{1}{[G]_0} \left[\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right]$

$K_2 = \frac{1}{50 \cdot 10^{-5}} \left[\frac{0,076 \cdot 10^5}{9,09 \cdot 10^3 + 0,076 \cdot 10^5} \right] = 1,02 \cdot 10^4$

$\frac{\beta_2}{\alpha_2} = \frac{K_4}{1 + K_2 [G]_0} \rightarrow K_4 = \frac{6,82 \cdot 10^7}{9,09 \cdot 10^3} (1 + 10,2 \cdot 10^4 \cdot 50 \cdot 10^{-5})$

$K_4 = 4,6 \cdot 10^4$

II-6 β_1 fait double emploi avec β_2 , mais elle peut servir à vérifier la cohérence des résultats.

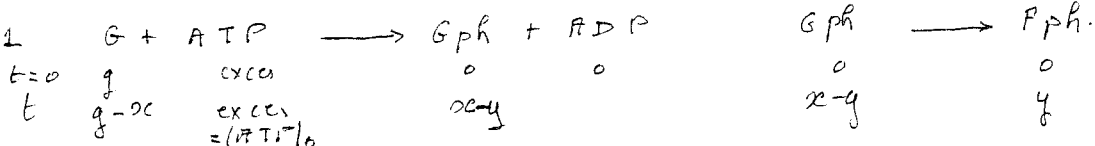
$\beta_1 = \frac{1 + K_4 [G Ph]_0}{k_3 [ATP]_0 \phi_1 \cdot K_2} = \frac{(1 + K_4 [G Ph]_0) \alpha_1}{K_2}$ avec $[G Ph]_0 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

$\left[\frac{\beta_1 K_2}{\alpha_1} - 1 \right] \cdot \frac{1}{[G Ph]_0} = K_4 \rightarrow K_4 = \left(\frac{1,10 \cdot 1,02 \cdot 10^4}{0,076 \cdot 10^5} - 1 \right) \frac{1}{10^{-5}}$

On trouve $K_4 = 4,46 \cdot 10^4$ ce qui est cohérent avec la valeur précédente

B III

III-1



III-2 $v_x = k_1 (g-x) \Rightarrow -\frac{d(g-x)}{dt} = k_1 (g-x)$ ou $-\frac{d[G]}{dt} = k_1 [G]$
 $-\frac{d(g-x)}{(g-x)} = k_1 dt$ (1)

(2) $\frac{d[G Ph]}{dt} = k_1 [G] - k_5 [G Ph]$ ou $\frac{d(x-y)}{dt} = k_1 (g-x) - k_5 (x-y)$

III-3 (1) $\rightarrow \ln(g-x) = \ln g - k_1 t$ (avec $x=0$ à $t=0$)
 soit $[G] = g e^{-k_1 t}$

(2) - ssm. $\frac{d[G Ph]}{dt} + k_5 [G Ph] = 0 \rightarrow [G Ph] = d e^{-k_5 t}$
 - sol part avec 2nd m. $[G Ph] = \beta e^{-k_5 t}$ qui vérifie bien (2)

$\frac{d[G Ph]}{dt} + k_5 [G Ph] = k_1 [G]$ donne
 $\beta (-k_5) e^{-k_5 t} + \beta k_5 e^{-k_5 t} = k_1 g e^{-k_1 t}$
 $\beta = \frac{g k_1}{k_5 - k_1}$

- sol. complète. $[G Ph] = d e^{-k_5 t} + \frac{g k_1}{k_5 - k_1} e^{-k_1 t}$ avec
 $[G Ph] = 0$ à $t=0 \Rightarrow d = -\frac{g k_1}{k_5 - k_1}$

soit $[G Ph] = \frac{g k_1}{k_5 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{g k_1}{k_5 - k_1} e^{-k_5 t}$

III-4 $a = g$ $b = \frac{k_1 g}{k_5 - k_1}$ $c = - \frac{k_1 g}{k_5 \cdot k_1}$

III-5 $[Gph]$ et $\max a^t t_{max} t_4 \frac{d[Gph]}{dt} = c$ soit (avec simplification par $\frac{g \cdot k_1}{k_5 - k_1}$)
 $0 = -k_1 e^{-k_1 t_{max}} + k_5 e^{-k_5 t_{max}}$
 $e^{(k_1 - k_5) t_{max}} = \frac{k_1}{k_5} \rightarrow t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_5} \cdot \ln \frac{k_1}{k_5}$

• la R.L. de $\ln G = f(t)$ donne : $\ln G = -12,43 - 2,645 \cdot 10^{-2} t$ min
 avec un coeff de corr de 1,000
 $\Rightarrow k_1 = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

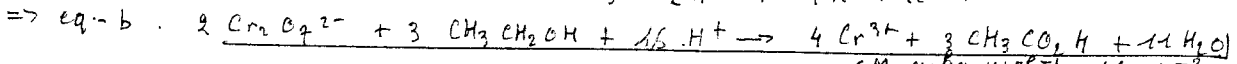
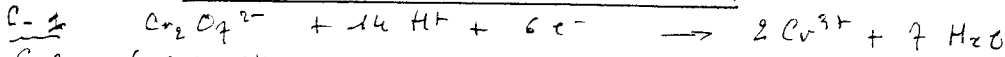
• $t_{max} = 9,17$ min figure du tableau de valeurs; en ce point $[Gph]_{max} = g - (G - [Fph])$ vaut $(4 - 3,14 - 0,542) \cdot 10^{-4} = 2,88 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$
 le \max de $[Gph]$ est donc $\ll [A]$ et $\ll [Fph]$; on peut donc supposer de $[Gph]$ s'accumule peu donc que $k_5 > k_1$, ce qui donne $[Gph] \approx \frac{k_1 g}{k_5} e^{-k_1 t} = \frac{k_1}{k_5} [A]$.

$\rightarrow k_5 = \frac{k_1 [A]}{[Gph]} = 2,65 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{3,14 \cdot 10^{-4}}{0,288 \cdot 10^{-6}} = 0,289 \text{ min}^{-1}$

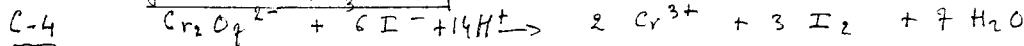
(cette valeur conduit à $t_H = 9,10$ un peu faible; donc k_5 est un peu plus faible $k_5 = 0,286 \text{ min}^{-1}$ conduit à $t_{max} = 9,17$)

III-6 $k_1 \approx k_3 k_2 [ATP] \phi_1 [G] \sqrt{\frac{d'apres \text{ II B}^2}{\text{car } [k_2 G]}}$ et $k_4 [Gph]$ de l'ordre de 10^{-8}
 $v_1 = k_1 [G]$ d'après III $\left[\begin{array}{l} \text{est négligeables devant } 1 \\ \text{de vol } V \text{ en } m^3 \end{array} \right]$
 \rightarrow ce qui est bien cohérent car $k_3 k_2 [ATP] \phi_1 = 2,6 \cdot 10^3 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6} = 26 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

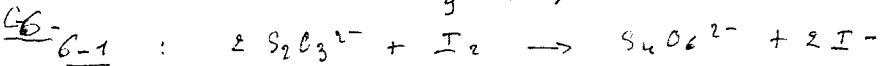
C. Contrôle de la teneur en éthanol 2 à 3 / 10 du temps



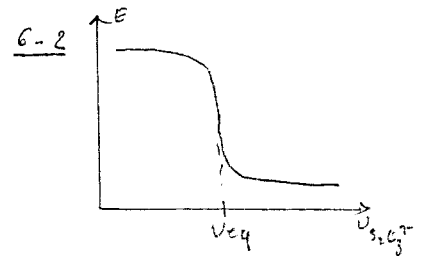
C-3 $n_{Cr} = n_{0Cr} - \frac{2}{3} n_{eH}$ avec $n_{eH} = \frac{e \cdot V}{\pi}$ $\left[\begin{array}{l} M \text{ en } kg \text{ mol}^{-1} = 46 \cdot 10^{-3} \\ e \text{ en } kg \text{ m}^{-3} \\ V \text{ en } m^3 \text{ (vol d'alcool pur de l'échantillon de vol } V \text{ en } m^3) \end{array} \right]$
 $\Rightarrow n_{Cr} = n_{0Cr} - \frac{2}{3} e \frac{dV}{M \cdot 100}$ $V = 100 \text{ mL} = 10^{-2} m^3$ $d = \frac{V}{V} \times 100$



C-5 il faut n_{Cr} restant $< \frac{1}{9} n_{I^-}$ (en supposant I_2 formé sous forme I_2 (en réalité avec I^- excès, au forme I_3^- , soit $9 I^-$ nécessaires pour 1 $Cr_2 O_7^{2-}$ donc n_{Cr} restant $< \frac{1}{9} n_{I^-}$)



C-6-2 $n_{S_2 O_3^{2-}} \text{ restant} = 2 n_{I_2} \text{ consommé}$



C-7 7-1 $V_{eq}(H_2O) = 11,2 \text{ mL} = 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ L}$

et $n_{S_2 O_3^{2-}} \text{ à } V_{eq} = 2 n_{I_2} \text{ formé} = 2 \cdot 3 n_{Cr} \text{ restant}$

$[S_2 O_3^{2-}] V_{eq} = 6 \left(n_{0Cr} - \frac{2}{3} e \frac{dV}{100 M} \right)$

$6 n_{0Cr} - [S_2 O_3^{2-}] V_{eq} = 4 e \frac{dV}{100 M} = d$

$d = \left(6 n_{0Cr} - [S_2 O_3^{2-}] V_{eq} \right) \frac{100 M}{4 e V}$ avec $n_0 = \frac{0,1}{M_{alco}} = \frac{0,1}{294,2} = 3,40 \cdot 10^{-4}$

$d = \left[6 \cdot 3,40 \cdot 10^{-4} - 11,2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \right] \frac{100 \cdot 46 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 96485 \cdot 10^{-2}} = 13,4 \text{ g}$

7-2 $n_{0alco} = e \frac{dV}{100 M} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ $n_{0Cr} = 3,4 \cdot 10^{-4}$ et bien $> 1,54 \cdot 10^{-4}$ ($= \frac{2}{3} n_{eH}$)

n_{Cr} restant = $1,26 \cdot 10^{-4}$; on a bien $n_{I_2} = 0,1 \text{ mol} \gg 6$ (ou 9) n_{Cr} restant