

Date : 16 avril 2021
 Responsable : Pedro A. Segura

Local : D3-2040
 Heure : 13h30-16h30

Consignes :

- Seulement les résumés des notes de cours, **écrits à la main**, sont permis.
- L'annexe se trouve aux pages 8 à 11.

1. **(20 points)** Une gargoulette (**Figure 1**) est un récipient fait en argile poreuse utilisé pour maintenir les liquides, généralement de l'eau, frais. La gargoulette peut réduire la température de l'eau de plusieurs degrés Celsius en seulement quelques heures, un effet qui explique sa popularité dans les régions chaudes et sèches. Ce phénomène de refroidissement est expliqué par la nature poreuse des gargoulettes : l'eau à l'intérieur percole à travers les pores du récipient et au contact avec l'air extérieur, elle s'évapore, retirant ainsi de la chaleur à l'eau.



Figure 1. À gauche : Photographie d'une gargoulette typique espagnole. À droite : *La Gargoulette* du peintre français William Bougereau.

- (10 points) Quelle serait la température finale de l'eau si une masse de 12,0 g d'eau s'évapore rapidement sur les parois d'une gargoulette de 900 g d'argile? La température initiale de l'eau est la même que la température externe, 38.2 °C et la masse initiale de l'eau est de 1 kg. La pression est de 1 bar.
 - (10 points) Utilisez le premier principe de la thermodynamique pour expliquer le refroidissement de l'eau observé dans les gargoulettes.
2. **(25 points)** Le dihydrogène (H_2) a été proposé comme un carburant pour remplacer les combustibles fossiles. À l'aide de l'enthalpie de liaison, comparez la densité d'enthalpie (en mégajoules par litre, $MJ L^{-1}$) de la combustion de H_2 et de l'essence à 298 K. La composition de l'essence peut être approximée à celle de l'isooctane (C_8H_{18}) :



- (10 points) Déterminez la densité d'enthalpie de la combustion de 1 mol de H_2 comprimé à 700 bar.
 - (5 points) Déterminez la densité d'enthalpie de combustion de 1 mol d'isooctane ($\rho=0,692 g cm^{-3}$).
 - (10 points) Expliquez la différence observée entre les densités d'enthalpie en fonction des liens brisés et formés.
3. **(15 points)** Selon les théories actuelles de l'évolution de la vie sur la Terre, des molécules simples telles que NH_4^+ , H_2 , CO_2 , H_2O et $HCPO_4^-$ se sont combinées pour former des molécules plus complexes, telles que les acides aminés, les glucides et les acides gras. Ces molécules se sont ensuite assemblées en molécules encore plus complexes, essentielles à l'apparition de la vie, comme les protéines, l'ADN, l'ARN et l'ATP. Ce processus d'organisation moléculaire semble être incohérent avec le deuxième principe de la thermodynamique.
- (5 points) Donnez l'équation résumant le deuxième principe de la thermodynamique et expliquez-le dans vos propres mots.
 - (10 points) L'apparition de molécules de plus en plus organisées à partir de molécules simples, est-elle cohérente avec le deuxième principe de la thermodynamique? Expliquez.

4. (20 points) Les propriétés colligatives peuvent être utilisées pour démontrer la différence entre la dissociation des acides faibles comme l'acide acétique (**Figure 2**) dans l'eau et les solvants organiques.

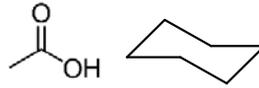
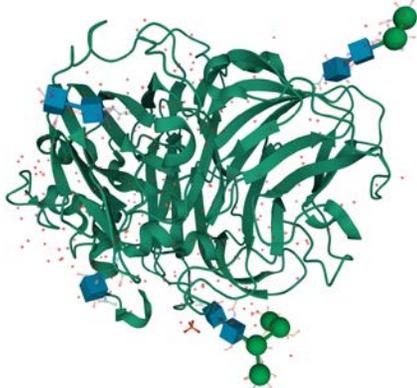


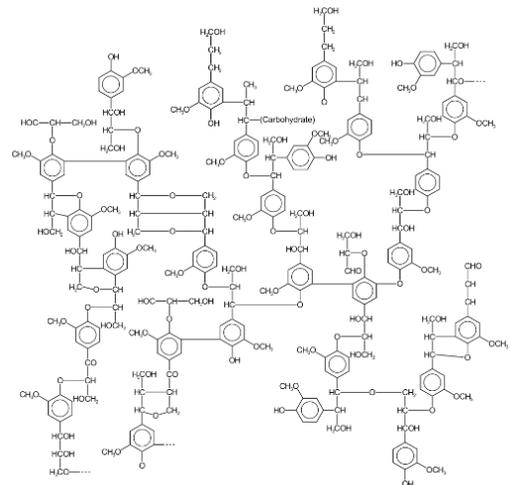
Figure 2. Structure moléculaire de l'acide acétique (gauche) et du cyclohexane (droite). Le pK_a de l'acide acétique dans l'eau est de 4,76.

- (5 points) Calculez la valeur de la constante de van't Hoff i de l'acide acétique dans l'eau. Expliquez votre raisonnement.
 - (5 points) Quelle serait votre hypothèse par rapport à la valeur de la constante de van't Hoff i de l'acide acétique dans le cyclohexane? Expliquez votre raisonnement.
 - (5 points) En sachant que la constante cryoscopique de l'eau (K_f) est de $1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$ et celle du cyclohexane est de $20,2 \text{ K kg mol}^{-1}$, calculez l'abaissement du point de congélation pour ces deux solvants après ajout de 1,00 g d'acide acétique dans un volume de 20,0 mL de solvant. La température de congélation de l'eau est de $0,00 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle du cyclohexane est de $6,55 \text{ }^\circ\text{C}$. Les concentrations d'acide acétique obtenues sont inférieures à la solubilité de ce soluté dans les deux solvants. Dans les conditions expérimentales, pour le cyclohexane $\rho=0,779 \text{ g cm}^{-3}$ et pour l'eau $\rho=0,997 \text{ g cm}^{-3}$.
 - (5 points) Expliquez, à l'aide de la théorie vue en classe, pourquoi l'abaissement du point de congélation ne dépend que du nombre de particules de soluté (molécules, ions, etc.)
5. (20 points) La laccase (**Figure 3A**) est un enzyme capable de catalyser l'oxydation de multiples composés organiques. Elle est produite par plusieurs plantes et champignons. Dans la nature, un de ses rôles plus importants est de permettre la décomposition de la lignine (**Figure 3B**), un biopolymère très abondant dans la nature, par les champignons lignivores (**Figure 3C**). Son utilisation à l'échelle industrielle pour développer des procédés écologiques capables d'éliminer les contaminants organiques des eaux municipales est explorée par plusieurs groupes de recherche actuellement.

A



B



C



D

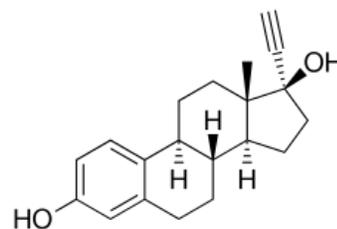


Figure 3. **A** : Représentation de l'enzyme laccase. **B** : Structure représentative de la lignine. **C** : Champignon lignivore *Trametes hirsuta*. **D** : Structure de l'éthinylestradiol (EE2). Cette molécule est l'ingrédient actif dans la pilule anticonceptionnelle et c'est aussi un contaminant environnemental capable d'affecter le système endocrinien des espèces aquatiques.

En 2007, une étude publiée par Auriol *et al.* (*Water Research*, 2007, 41 : 3281-3288) a observé que l'élimination de l'EE2 (**Figure 3D**), dans les eaux usées par la laccase suivait une cinétique de pseudo-ordre 1 par rapport à la concentration d'EE2.

- a. (5 points) Expliquez l'effet catalyseur d'une enzyme sur la vitesse d'une réaction endothermique à l'aide d'un graphique de profil de réaction.
- b. (5 points) Écrivez la loi de vitesse de l'élimination de EE2 par la laccase. Comment la vitesse d'élimination de l'EE2 dépend-elle de la concentration d'EE2? Expliquez.
- c. (5 points) Les auteurs de l'étude ont aussi observé que les données expérimentales étaient bien caractérisées par l'équation de Michaelis-Menten. Pour EE2, le graphique de $1/v$ (unités : $L s \mu g^{-1}$) en fonction de $1/[EE2]$ (unités $L \mu g^{-1}$) donnait une pente d'équation $y=254.14x +0.2266$ avec une valeur de R^2 acceptable. Déterminez la vitesse maximale d'élimination d'EE2 qui peut être atteinte quand l'enzyme est saturée en substrat.
- d. (5 points) Nous avons vu en classe que la constante de Michaelis K_M est égale à constante de dissociation du complexe enzyme-substrat. Si la valeur de K_M de l'EE2 est plus faible que K_M d'un autre contaminant, pour quel substrat l'enzyme a-t-elle une meilleure affinité? Justifiez votre réponse selon le mécanisme de Michaelis-Menten.

Annexe

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
													Pnictogènes			Chalcogènes		Halogènes			
1 H Hydrogène 1,008	Atomique Sym Nom Masse		C Solide	Métaux										Non-métaux		2 He Hélium 4,0026					
3 Li Lithium 6,94	4 Be Béryllium 9,0122	Hg Liquide		Métaux alcalins		Lanthanides		Métaux de transition		Post-transition metals		Métalloïdes		Non-métaux		Gaz rares		10 Ne Néon 20,180			
11 Na Sodium 22,990	12 Mg Magnésium 24,305	H Gaz		Métaux alcalino-terreux		Actinides												18 Ar Argon 39,948			
		Rf Inconnu																36 Kr Krypton 83,798			
19 K Potassium 39,098	20 Ca Calcium 40,078	21 Sc Scandium 44,956	22 Ti Titane 47,867	23 V Vanadium 50,942	24 Cr Chrome 51,996	25 Mn Manganèse 54,938	26 Fe Fer 55,845	27 Co Cobalt 58,933	28 Ni Nickel 58,693	29 Cu Cuivre 63,546	30 Zn Zinc 65,38	31 Ga Gallium 69,723	32 Ge Germanium 72,630	33 As Arsenic 74,922	34 Se Sélénium 78,971	35 Br Brome 79,904	36 Kr Krypton 83,798				
37 Rb Rubidium 85,468	38 Sr Strontium 87,62	39 Y Yttrium 88,906	40 Zr Zirconium 91,224	41 Nb Niobium 92,906	42 Mo Molybdène 95,95	43 Tc Technétium (98)	44 Ru Ruthénium 101,07	45 Rh Rhodium 102,91	46 Pd Palladium 106,42	47 Ag Argent 107,87	48 Cd Cadmium 112,41	49 In Indium 114,82	50 Sn Étain 118,71	51 Sb Antimoine 121,76	52 Te Tellure 127,60	53 I Iode 126,90	54 Xe Xénon 131,29				
55 Cs Césium 132,91	56 Ba Baryum 137,33	57-71	72 Hf Hafnium 178,49	73 Ta Tantale 180,95	74 W Tungstène 183,84	75 Re Rhénium 186,21	76 Os Osmium 190,23	77 Ir Iridium 192,22	78 Pt Platine 195,08	79 Au Or 196,97	80 Hg Mercure 200,59	81 Tl Thallium 204,38	82 Pb Plomb 207,2	83 Bi Bismuth 208,98	84 Po Polonium (209)	85 At Astate (210)	86 Rn Radon (222)				
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103	104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)				

Les masses atomiques entre parenthèses sont celles de l'isotope le plus stable ou le plus commun.

Tableau Périodique Copyright du design et interface © 1997 Michael Dayah. Ptable.com Dernière mise à jour 16 juin 2017

57 La Lanthane 138,91	58 Ce Cérium 140,12	59 Pr Praséodyme 140,91	60 Nd Néodyme 144,24	61 Pm Prométhium (145)	62 Sm Samarium 150,36	63 Eu Europium 151,96	64 Gd Gadolinium 157,25	65 Tb Terbium 158,93	66 Dy Dysprosium 162,50	67 Ho Holmium 164,93	68 Er Erbium 167,26	69 Tm Thulium 168,93	70 Yb Ytterbium 173,05	71 Lu Lutécium 174,97
89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232,04	91 Pa Protactinium 231,04	92 U Uranium 238,03	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkélium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendélévium (258)	102 No Nobélium (259)	103 Lr Lawrencium (266)

RELATIONS ENTRE LES UNITÉS*		
Propriété	Unité courante	Unité SI
Masse	2,205 lb (lb = livre)	1,000 kg
	1,000 lb	453,6 g
	1,000 oz (oz = once)	28,35 g
	1,000 ton (= 2000 lb)	907,2 kg
	1 t (t = tonne)	10³ kg
Longueur	1,094 yd (yd = yard)	1,000 m
	0,3937 in, (in, = inch)	1,000 cm
	0,6214 mi (mi = mile)	1,000 km
	1 in,	2,54 cm
	1 ft (ft = pied)	30,48 cm
	1,000 yd	0,9144 m
	1 Å (Å = ångström)	10⁻¹⁰ m
Volume	1 L (L = litre)	10³ cm³, 1 dm³
	1,000 gal (gal = gallon) [†]	3,785 dm ³ (3,785 L)
	1,00 ft ³ (ft ³ = pied cube)	2,83 × 10 ⁻² m ³ (28,3 L)
	1,00 qt (qt = quart) [†]	9,46 × 10 ² cm ³ (0,946 L)
Temps	1 min (min = minute)	60 s
	1 h (h = heure)	3600 s
	1 jour	86 400 s
Pression	1 atm (atm = atmosphère)	1,013 25 × 10⁵ Pa
	1,000 Torr, soit 1,000 mmHg	133,3 Pa
	1,000 psi (psi = livre par pouce carré)	6,895 kPa
	1 bar	10⁵ Pa
Énergie	1 cal	4,184 J
	1 eV	1,60218 × 10 ⁻¹⁹ J; 96,485 kJ·mol ⁻¹
	1 C·V	1 J
	1 kWh (kWh = kilowatt-heure)	3,600 × 10³ kJ
	1 L·atm	101,325 J
Conversions de température	(Température Fahrenheit)/°F = $\frac{9}{5} \times$ (Température Celsius)/°C + 32	
	(Température Celsius)/°C = $\frac{5}{9} \times \{$ (Température Fahrenheit)/°F – 32}	
	(Température Kelvin)/K = (Température Celsius)/°C + 273,15	

*Les valeurs en caractères gras sont exactes.

[†]Le quart et le gallon européens et canadiens sont 1,201 fois plus grands.

TABLEAU 3B.1 La constante des gaz, R*

8,205 74 × 10 ⁻² L·atm·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
8,314 46 × 10 ⁻² L·bar·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
8,314 46 L·kPa·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
8,314 46 J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
62,364 L·Torr·K ⁻¹ ·mol ⁻¹

* La constante des gaz est reliée à la constante de Boltzmann, k , par $R = N_A k$, où N_A est la constante d'Avogadro.

Formule quadratique

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

CHM 101 Structure et réactivité de la matière
Examen final

Capacités calorifiques spécifiques des matériaux courants

Matériau	C_s ($J\ ^\circ C^{-1}\ g^{-1}$)
Aluminium	0.887
Argile	0.878
Cuivre	0.385
Eau	4.187
Verre	0.792
Bois de chêne	2.38

Tableau 4E.2 Enthalpies de liaison de molécules diatomiques ($kJ\cdot mol^{-1}$)

Molécule	ΔH_L
H ₂	436
N ₂	944
O ₂	496
CO	1074
F ₂	158
Cl ₂	242
Br ₂	193
I ₂	151
HF	565
HCl	431
HBr	366
HI	299

Tableau 4E.3 Enthalpies moyennes de liaison

Liaison	$\Delta H_L/kJ\cdot mol^{-1}$	Liaison	$\Delta H_L/kJ\cdot mol^{-1}$
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C \cdots C*	518	N=N	409
C \equiv C	937	N—O	210.
C—O	360	N=O	630.
C=O	743	N—F	270
C—N	305	N—Cl	200
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338		
C—Br	276		

Tableau 4C.1 Enthalpies standard de changement d'état*

Substance	Formule	Point de congélation (K)	$\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)	Point d'ébullition (K)	$\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)
acétone	CH ₃ COCH ₃	177,8	5,72	329,4	29,1
ammoniac	NH ₃	195,4	5,65	239,7	23,4
argon	Ar	83,8	1,2	87,3	6,5
benzène	C ₆ H ₆	278,6	10,59	353,2	30,8
éthanol	C ₂ H ₅ OH	158,7	4,60	351,5	43,5
hélium	He	3,5	0,021	4,22	0,084
mercure	Hg	234,3	2,292	629,7	59,3
méthane	CH ₄	90,7	0,94	111,7	8,2
méthanol	CH ₃ OH	175,2	3,16	337,8	35,3
eau	H ₂ O	273,2	6,01	373,2	40,7

(44,0 à 25 °C)