

57 pts

Durée: 80 minutes
Date: Oct. 31, 2012

CHM 2532 Nom: _____
Examen mi-session # d' étudiant _____

Répondre à chaque question.

1. Les parties suivantes de cette question sont conçues pour vous tester sur une variété de propriétés physico-chimiques ou comme de simples étapes d'une question plus complexe.

- a) Une personne moyenne prend 18 respirations d'air par minute dans ses poumons. Une paire normale de poumons se répand à un volume de 0.5 L. Combien de litres d'air est-ce que la personne respire (et donc aussi expire) par heure?

$$\begin{aligned} V &= 18 \times 0.5 \text{ L min}^{-1} \\ &= 18 \times 0.5 \times 60 \text{ L h}^{-1} \\ &= 540 \text{ L h}^{-1} \end{aligned}$$

- b) L'air expiré est pratiquement saturé en vapeur d'eau à la température du corps. La pression de vapeur d'eau à 37°C est de 0.062 atm. Quelle est la masse d'eau exhalée par jour?

$$\begin{aligned} n &= \frac{PV}{RT} = \frac{0.062 \text{ atm} \times 540 \text{ L h}^{-1}}{0.08216 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 310 \text{ K}} = 1.315 \text{ mol h}^{-1} \\ &= 1.315 \times 24 \text{ mol jour}^{-1} \\ &= 1.315 \times 24 \times 18 \text{ g jour}^{-1} \\ &= 568 \text{ g jour}^{-1} \end{aligned}$$

- c) Si la personne respire l'air à 20°C, où la pression de vapeur d'équilibre d'eau devrait être 0.023 atm (mais l'humidité relative n'est que de 50%), quelle est la quantité d'eau inhalée, et donc combien est perdue par jour par la respiration normale?

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.023 \times 0.5 = 0.0115 \text{ atm} \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{0.0115 \text{ atm} \times 540 \text{ L h}^{-1}}{0.08216 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 293 \text{ K}} = 0.258 \text{ mol h}^{-1} \\ &= 0.258 \times 24 \times 18 \text{ g jour}^{-1} \\ &= 111 \text{ g jour}^{-1} \\ \text{Perte} &= 568 - 111 = 457 \text{ g jour}^{-1} \end{aligned}$$

- d) Étant donné que les enthalpies molaires standard de formation de H_2O gazeux (18 g mol^{-1}), de CO_2 et de saccharose aqueux, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (342 g mol^{-1}), sont de $-241.83 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$, et $-2215.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivement, calculer l'enthalpie molaire standard de combustion de saccharose:



Exprimer le résultat également en unités de kJ par g d'eau produite.

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_r &= 11(-241.83) + 12(-393.51) - (-2215.85) \\ &= -5166.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de saccharose} \end{aligned}$$

1 mol de saccharose produit 11 moles de H_2O , ie. $11 \times 18 = 198 \text{ g de H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta \bar{H}_r &= \frac{-5166.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ de saccharose}}{198 \text{ g de H}_2\text{O mol}^{-1} \text{ de saccharose}} \\ &= -26.09 \text{ kJ g}^{-1} \text{ de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

- e) En plus de la respiration, d'autres processus (la transpiration et l'urine) contribuent également à la perte totale de l'eau. Cette perte est généralement compensée par la consommation des liquides. Dans un cas particulier, une personne ne boit pas assez, et il perde 100 g d'eau par jour. Donc pour lui la consommation de la nourriture (ici considéré comme la combustion de saccharose aqueux) doit suffire comme source d'eau. Combien de saccharose doit-il consommer à cet effet? La teneur en calories d'une pomme est de 72 «Calories». Combien de pommes doit-il consommer pour compenser le déficit en eau?

1 g de H_2O est associé avec 26.09 kJ

\therefore 100g de H_2O sont associés avec 2609 kJ

La teneur calorifique d'une pomme = 72 kcal = 72000 x 4/184 Joules
= 3010 kJ

\therefore le nombre de pommes nécessaires pour fournir 2609 kJ est

$$2609 / 301 = 8.67 \text{ pommes}$$

- f) Pas toute l'énergie calculée dans la partie d) ne peut être utilisée pour effectuer du travail utile. Pourquoi pas? Quelle est l'efficacité idéale du corps humain pour la conversion de chaleur en travail lorsque la température ambiante est de 20°C ? Quelle supposition est implicite dans ce calcul?

La deuxième loi de la thermodynamique limite l'efficacité, e

$$\begin{aligned} e &= (T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}) / T_{\text{chaud}} \\ &= (310 - 293) / 310 = 0.0548 = 5.48\% \end{aligned}$$

- g) Utiliser les deux pressions de vapeur citées dans les parties b) et c) afin de déterminer l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Quelles sont les suppositions implicites dans le calcul?

$$P_2 = 0.062 \text{ atm} \text{ à } T_2 = 37^\circ\text{C} = 310 \text{ K}$$

$$P_1 = 0.023 \text{ atm} \text{ à } T_1 = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{0.062}{0.023}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{293}\right)$$

$$0.9916 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} (-1.872 \times 10^{-4})$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = \frac{8.314 \times 0.9916}{1.872 \times 10^{-4}} = 44.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- h) Pendant la respiration la personne gagne de l'oxygène. Le sang d'une personne en bonne santé est analysée, et l'on constate que 1 L de sang a la capacité de dissoudre 0.2 L d'O₂ (mesurée à 298 K et 1 atm). Quelle est la concentration molaire d'oxygène dans le sang, et quelle est sa fraction molaire? Supposer que le sang est essentiellement de l'eau.

$$V_{O_2} = 0.2 \text{ L}$$

$$n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 0.2 \text{ L}}{0.08216 \times 298} = 0.008169 \text{ mol}$$

$$[O_2] = 8.169 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$V_{H_2O} \approx V_{\text{solution}} = 1 \text{ L}, \quad m_{H_2O} \approx 1000 \text{ g}$$

$$n_{H_2O} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 55.56 \text{ mol}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{H_2O}} = \frac{8.169 \times 10^{-3}}{55.56 + 0.008} = \frac{8.169 \times 10^{-3}}{55.57} = 1.470 \times 10^{-4}$$

- i) La constante de Henry, décrivant la volatilité de l'oxygène dans l'eau, est de 42700 dans les unités d'atmosphère. Utiliser la réponse dans la partie h) pour déterminer la pression partielle réelle d'oxygène du plasma sanguin (si le sang devrait être exposé à l'air)?

$$\text{Loi de Henry} \quad P_{O_2} = K_H \times X_{O_2}$$

$$= 42700 \times 1.470 \times 10^{-4}$$

$$= 6.28 \text{ atm}$$

A

- j) L'oxygène n'est évidemment pas le seul soluté qui se trouve dans le sang. La concentration totale de toutes les solutés est d'environ 1 M. Utilisez cette valeur pour
 - calculer la fraction molaire de l'eau dans le sang, et

Dans 1 L de solution, $V_{H_2O} = 1 L$

$$n_{H_2O} = \frac{1000 g}{18 g \cdot mol^{-1}} = 55.56 \text{ mol}$$

$$n_B = 1 \text{ mol}$$

$$\therefore X_{H_2O} = \frac{55.56}{55.56 + 1} = 0.9823$$

- utilisant les données de la partie b) calculer la pression partielle de l'eau à 37°C conformément à la loi de Raoult. Par quel montant est-elle différente de celle de l'eau pure?

Loi de Raoult $P_A = X_A P_A^{\circ}$

$$= 0.9823 \times 0.062 = 0.06090 \text{ atm}$$

$$\Delta p = 0.0609 - 0.0620 = -0.001096 \text{ atm} = -0.833 \text{ mm Hg}$$

- Dans quelle mesure est-ce que le potentiel chimique de l'eau dans le sang diffère de celui de l'eau pure? Noter que le coefficient d'activité de l'eau (que nous avons déterminé dans les notes du cours) est de 0.874 sous ces conditions.

$$\mu = \mu_A^{\circ} + RT \ln a_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln (\gamma_A X_A)$$

$$\Delta \mu = RT \ln (0.874 \times 0.9823) = 8.314 \times 310 \times (-0.1525) \text{ J mol}^{-1} = -393 \text{ J mol}^{-1}$$

- Estimer la valeur de l'abaissement du point de fusion du sang.

$$\Delta T = -K_f m_B \approx -1.86 \times 1 = -1.86 \text{ }^{\circ}C$$

$m_B \approx 1 M$
inclue tous les électrolyte

5a)

$$n_{\text{molécules}} = N = 4$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N-6)R = 9R$$

2. Un litre de NH_3 (une molécule de forme pyramidale) est répandu à 2 L. La pression initiale est de 1 atm, et la température initiale est de 25°C . Calculer la pression et la température finale, ainsi que q , w , ΔU , et ΔS - **SOIT** pour l'expansion isothermique **SOIT** adiabatique. Votre choix; mais pour la choix isothermique calculer aussi la valeur de ΔG .

Isothermique $T_1 = T_2 = 298 \text{ K}$

$$V_2 = 2 \text{ L}$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

$$\therefore P_2 = \frac{1}{2} \times 1 = 0.5 \text{ atm}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_2 - T_1) = 0$$

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -PV_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= - (1 \text{ atm}) (1 \text{ L}) \ln 2$$

$$= -0.693 \text{ Latm}$$

$$= -0.693 \times 101.325$$

$$= -70.22 \text{ J}$$

$$q = \Delta U - w = 0 + 70.22 = 70.22 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + n\bar{C}_V \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + 0$$

$$= 0.04084 \times 8.314 \ln 2$$

$$= 0.235 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta \bar{H} = \bar{C}_P \Delta T = \bar{C}_P (T_2 - T_1) = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - T\Delta S$$

$$= -298 \times 0.235$$

$$= -70.14 \text{ J}$$

$$P_1 = 1 \text{ atm} \quad V_1 = 1 \text{ L} \quad \rightarrow \quad n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \times 1}{0.08216 \times 298}$$

$$= 0.04084 \text{ moles}$$

ou

$$-nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= -0.04084 \times 8.314 \times 298 \ln 2$$

$$= -70.14 \text{ J}$$

Adiabatique

$$\left. \begin{array}{l} T_1 = 298 \text{ K} \\ P_1 = 1 \text{ atm} \\ V_1 = 1 \text{ L} \\ V_2 = 2 \text{ L} \end{array} \right\} \rightarrow n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{1 \times 1}{0.08216 \times 298} = 0.04084 \text{ mol}$$

$$\bar{C}_v = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N-6) \quad \text{où } N=4 \text{ pour } \text{NH}_3 \text{ (non linéaire)}$$

$$= 3R + 6R$$

$$= 9R$$

$$\bar{C}_p = 10R$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} = \frac{10}{9} = 1.111$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = (0.5)^{1.111} = 0.4629$$

$$\therefore P_2 = P_1 \times 0.4629$$

$$P_2 = 0.463 \text{ atm}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \left(\frac{0.4629}{1} \right) \left(\frac{2}{1} \right) = 0.9259$$

$$\therefore T_2 = T_1 \times 0.9259 = 298 \times 0.9259 = 275.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = n \bar{C}_v \Delta T$$

$$= 0.04084 \times 9R (275.9 - 298)$$

$$= -67.50 \text{ J}$$

$$\Delta H = n \bar{C}_p \Delta T$$

$$= 0.04084 \times 10R (275.9 - 298)$$

$$= -75.04 \text{ J}$$

$$\Delta S = 0 \quad \text{par un processus adiabatique}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$= \Delta H - T_2 \Delta S - S_2 \Delta T$$

↪ inconnue ∴ on ne peut pas calculer ΔG .

3. L'une des principales réactions qui accompagnent la phosphorylation oxydative qui se traduit en la formation de l'ATP dans les mitochondries est l'oxydation du NADH. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction dont les composants sont les suivants. Les données sont fournies à 25°C, et elles correspondent à l'état standard chimique:



a) Écrire la réaction globale pour l'oxydation du NADH. Calculer le changement d'énergie libre molaire standard de la réaction globale à 25°C. Est-ce que la réaction se produit spontanément? Expliquez-vous.



$$\Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{G}_1^\circ - \Delta \bar{G}_2^\circ$$

$$= -237.16 - 20.26$$

$$= -257.42 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$$

donc spontanée si toutes les espèces se trouvent dans leurs états standard

b) Calculer la constante d'équilibre correspondante.

$$K = e^{-\frac{\Delta \bar{G}^\circ}{RT}} = \exp\left(+\frac{257420}{8.314 \times 298}\right)$$

$$= e^{103.9}$$

$$= 1.33 \times 10^{45}$$

c) Calculer la variation de l'énergie libre molaire standard biochimique.

$$\Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{G}^\circ + 39.9 \text{ n kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Ici } n=1$$

$$\therefore \Delta \bar{G}^{\circ'} = -257420 + 39.9$$

$$= -217.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

+ pour la consommation des protons

d) Dans les mitochondries les concentrations réelles sont: $[\text{NADH}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{NAD}^+] = 2 \text{ mM}$, et $p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ atm}$. Si le pH est de 8 est-ce que la réaction se produit spontanément sous ces conditions?

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln \left(\frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}][\text{H}^+]} p_{\text{O}_2}^{1/2} \right)$$

$$= -257420 + 8.314 \times 298 \ln \left(\frac{2 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3} \times 10^{-8} \sqrt{0.1}} \right)$$

$$= -257420 + 24775 \ln(6.325 \times 10^8) = -257420 + 50208 = -207.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

s. Spontanée

$$\ln p_{\text{vap}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + c$$

$$p = \Delta H$$

$$e = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$p_B = K_H X_B$$

$$p_A = X_A P_A^0$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$a_i = \gamma_i X_i$$

$$\Delta T = -k_f m_B$$

$$\bar{C}_V = \begin{cases} \frac{3}{2}R \\ \frac{3}{2}R + R + (N-5)R \\ \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N-6)R \end{cases}$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_V + R$$

$$w = -nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta U = q + w$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta \bar{U} = \bar{C}_V \Delta T$$

$$\Delta \bar{H} = \bar{C}_p \Delta T$$

$$G = H - TS$$

$$\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_V$$

$$p_2 V_2^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma}$$

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

$$\Delta \bar{G}^0 = \Delta \bar{G}^0 + 39.9 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = A^0 + RT \ln Q$$

$$R = 198 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 0.08206 \frac{\text{Latm}}{\text{mol K}}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

$$1 \text{ Latm} = 101.325 \text{ J}$$

$$R_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$$

$$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{\gamma / \bar{C}_V}$$