

Date: 3 Nov. 2010

CHM 2532

NoM:

Durée: 80 min

Examen Mi-session

page 1 de 8

① Un mole de  $\text{CCl}_4$  (g) absorbe 1000 J de chaleur. Par conséquent le gaz dilate (contre une pression constante de 1 atm)

Calculer

a)  $\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3 \times 5 - 6)R = 12R$

2

b)  $\bar{C}_P = \bar{C}_V + R = 12R + R = 13R$

2

c)  $\Delta T$  À pression constante  $\Delta H = n \bar{C}_P \Delta T = 98$   
 $1 \times 13 \times 8.314 \Delta T = 1000$   
 $\Delta T = \frac{1000}{13 \times 8.314} = 9.25^\circ\text{C}$

2

d)  $\Delta U = n \bar{C}_V \Delta T = n 12R \Delta T$   
 $= 1 \times 12 \times 8.314 \times 9.25$   
 $= 923.1 \text{ J}$

2

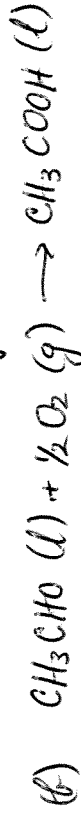
e)  $w = \Delta U - q$   
 $= 923.1 - 1000$   
 $= -76.9 \text{ J}$

2

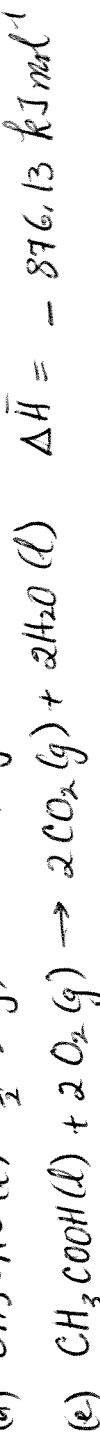
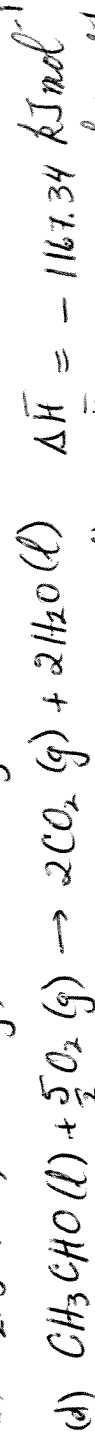
f)  $\Delta V = -p \Delta V$  à pression constante  
 $\Delta V = \frac{-w}{P} = \frac{+76.9 \text{ J}}{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} = 7.59 \times 10^{-4} \text{ m}^3$   
 $= 0.759 \text{ L}$

2

② La bactérie "Acetobacter suboxydans" obtient l'énergie pour sa croissance en oxydant l'éthanol dans deux étapes. Comme suit



Utiliser les enthalpies de la combustion complète des trois composés suivantes afin de déterminer les valeurs de  $\Delta\bar{H}$  des réactions (a) et (b).



$$\Delta\bar{H} = -1370.68 - (-1167.34) = -203.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4



$$\Delta\bar{H} = -1167.34 - (-876.13) = -291.21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

③ Les chaleurs de formation standard pour  $\alpha$ -maltose, ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) sont :  $-2238.27$ ,  $-285.85$ , et  $-1263.07 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivement. Calculer l'enthalpie standard de la réaction de hydrolyzation de  $\alpha$ -maltose:



4

$$\Delta\bar{H}^\circ = 2\Delta\bar{H}_f^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - \Delta\bar{H}_f^\circ (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) - \Delta\bar{H}_f^\circ (\text{H}_2\text{O})$$

$$= 2(-1263.07) - (-2238.27) - (-285.85)$$

$$= -2.02 \text{ kJ mol}^{-1}$$

④ a) Un mole de l'eau est gelé à  $0^\circ\text{C}$  et 1 atm. Calculer le changement de l'entropie de l'eau et de l'environnement, étant donné que la chaleur de fusion de l'eau est  $6025 \text{ J mol}^{-1}$

L'eau et la glace sont à l'équilibre à  $0^\circ\text{C}$ . Ainsi la congélation est réversible.  $\Delta H$  de congélation =  $-6025 \text{ J mol}^{-1}$

$$\Delta \bar{S}_{\text{sys}} = \frac{-6025 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = -22.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{env}} = +22.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A

$$\Delta \bar{S}_{\text{tot}} = 0$$

b) Un mole de l'eau surfondue à  $-10^\circ\text{C}$  se transforme spontanément en glace. Calculer le changement de l'entropie de l'eau et de l'environnement et le changement net d'entropie, étant donné que les chaleurs spécifiques de l'eau et de la glace sont de  $75.31$  et  $37.66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectivement. Aide: Considérer le processus comme si c'est:  $\text{eau}(-10^\circ\text{C}) \rightarrow \text{eau}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(-10^\circ\text{C})$ . L'eau à  $-10^\circ\text{C}$  et l'environnement ne sont pas à l'équilibre, et ainsi la congélation n'est pas réversible.

eau/glace

$$\text{eau}(-10^\circ\text{C}) \rightarrow \text{eau}(0^\circ\text{C}) \quad \Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln(T_2/T_1) = 75.31 \ln(273/263) = 2.81$$

$$\text{eau}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(0^\circ\text{C}) \quad \Delta \bar{S} = -22.06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ comme dans partie (a)}$$

$$\text{glace}(0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{glace}(-10^\circ\text{C}) \quad \Delta \bar{S} = 37.66 \ln(263.15/273.15) = -1.40$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{eau/glace net}} = -20.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

4

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H} & \\ \text{eau}(0^\circ\text{C}) &\rightarrow \text{eau}(0^\circ\text{C}) \quad \overline{\Delta H} = \overline{C_p} \Delta T = 75.31 \times 10 = 753.10 \text{ J mol}^{-1} \\ \text{eau}(0^\circ\text{C}) &\rightarrow \text{glace}(0^\circ\text{C}) \quad \overline{\Delta H} = -6025 \text{ J mol}^{-1} \\ \text{glace}(0^\circ\text{C}) &\rightarrow \text{glace}(-10^\circ\text{C}) \quad \overline{\Delta H} = \overline{C_p} \Delta T = 37.66 \times (-10) = -376.6 \text{ J mol}^{-1} \\ \Delta \overline{H}_{\text{sys}} &= 753.10 - 6025 - 376.6 = -5648.5 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

environnement

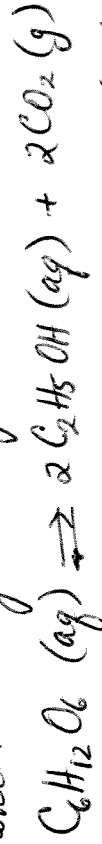
$$\Delta \overline{H}_{\text{env.}} = +5648.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \overline{S}_{\text{env.}} = \frac{\Delta \overline{H}_{\text{env.}}}{T_{\text{env.}}} = \frac{5648.5}{263.15} = 21.46 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

10

$$\begin{aligned} \underline{\text{Net}} \Delta \overline{S} &= \Delta \overline{S}_{\text{sys}} + \Delta \overline{S}_{\text{env.}} \\ &= -20.65 + 21.46 \\ &= 0.81 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

⑤ La fermentation de glucose produisant l'éthanol est.



Étant donné les énergies libres molaire standard de formation du glucose(l) de l'éthanol(l) et de  $\text{CO}_2(\text{g}) = -914.54$ ,  $-181.75$ , et  $-394.34 \text{ kJ mol}^{-1}$  respectivement, calculer à  $25^\circ\text{C}$

4

a)  $\Delta \overline{G}^\circ$  de la fermentation

$$\Delta \overline{G}^\circ = 2(-181.75) + 2(-394.34) - (-914.54) = -237.64 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) la constante d'équilibre  $K = e^{-\Delta \overline{G}^\circ / RT} = \exp(+237640 / (8.314 \times 298.15)) = e^{95.87} = 4.32 \times 10^{41}$

c) La synthèse de glutamine dans les systèmes vivants est due à

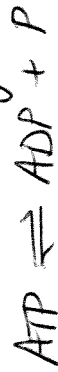


La valeur de  $\Delta G^\circ$  pour cette réaction est de  $15.69 \text{ kJ mol}^{-1}$

a) Est-ce que cette réaction est spontanée sous conditions standard ?

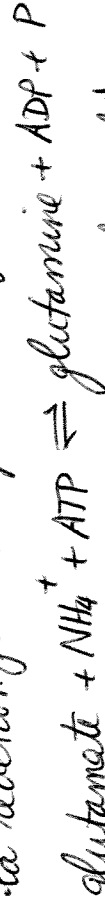
Non, car  $\Delta G^\circ > 0$

b) L'enzyme, glutamine synthétase, permet l'accouplement de cette réaction avec l'hydrolyse spontanée de ATP



pour laquelle  $\Delta G^\circ = -30.96 \text{ kJ mol}^{-1}$

Écrire la réaction pour la synthèse de glutamine catalysée, et calculer  $\Delta G^\circ$



$$\Delta G^\circ = 15.69 - 30.96 = -15.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Pour la condition suivante:

$$[\text{glutamate}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{ATP}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{glutamine}] = 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{ADP}] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{P}] = 10^{-4} \text{ M}$$

Calculer  $\Delta G$ , et déduire si la réaction catalysée est spontanée à  $25^\circ\text{C}$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{[\text{glutamine}][\text{ADP}][\text{P}]}{[\text{glutamate}][\text{NH}_4^+][\text{ATP}]} \right) = -15270 + 8.31 \times 29815 \ln \left( \frac{10^{-4} \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4}}{10^{-2} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$= -26.68 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \quad \therefore \text{spontanée}$$

6

⑦ Un inhibiteur, Q, est lié à une enzyme, E. Le processus est



La constante d'équilibre est 1800 à 25°C, et 3450 à 40°C.

Calculer les valeurs de  $\Delta \bar{H}^\circ$  et de  $\Delta \bar{S}^\circ$ .

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln\left(\frac{3450}{1800}\right) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{8.314} \left( \frac{1}{313.15} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$\Delta \bar{H}^\circ = 33.67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{G}_{298}^\circ = -RT \ln K = -8.31 \times 298.15 \cdot \ln 1800 = -18.57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{H}^\circ - T\Delta \bar{S}^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}^\circ &= (\Delta \bar{H}^\circ - \Delta \bar{G}_{298}^\circ) / T \\ &= (33.67 + 18.57) / 298.15 \\ &= 175.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

6

7.

8) Les cellules bactériennes placées dans une série de solutions de NaCl à différentes concentrations se rétrécissent dans des solutions plus concentrées que 0.7% (en poids), et elles gonflent dans les solutions moins concentrées que 0.7%. Une solution de 0.7% NaCl gèle à  $-0.446^\circ\text{C}$ . Estimer la pression osmotique du cytoplasme des cellules. ( $K_f$  pour l'eau =  $1.86^\circ\text{molal}^{-1}$ ;  $M_{\text{NaCl}} = 58.44\text{ g mol}^{-1}$ ).  $T = 25^\circ\text{C}$ .

$$\Delta T = -i K_f m_{\text{NaCl}}$$

$$0.7\% \text{ NaCl} \Rightarrow 0.7\text{ g NaCl} / 100\text{ g H}_2\text{O}$$

$$= 7\text{ g} / \text{kg H}_2\text{O}$$

$$= \frac{7}{58.44} \text{ mol kg}^{-1} = 0.120 \text{ molal}$$

Contrôle

5

$$\left. \begin{array}{l} i = 2 \\ \text{Contrôle} \end{array} \right\}$$

$$\Delta T = -2 \times 1.86 \times 0.120 = -0.446^\circ\text{C} \quad \text{OK}$$

$$[\text{NaCl}] \approx 0.12 \text{ mol L}^{-1} = 0.12 \text{ mol} \times 10^3 \text{ m}^{-3} = 120 \text{ mol m}^{-3} = 0.12 \text{ M}$$

$$\Pi = RT [\text{sol}] = RT \times 2 [\text{NaCl}]$$

$$= 8.314 \times 298.15 \times 2 \times 120 \quad 3 \text{ mol K}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol m}^{-3}$$

$$= 594917 \text{ Pa}$$

$$= 5.87 \text{ atm}$$

$$\text{Alternativement, } \Pi = 0.08206 \text{ atm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 2 \times 0.120 \text{ mol L}^{-1} \\ = 5.87 \text{ atm}$$

Données utiles

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 1.987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Formules utiles

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

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

$$\Delta U = q + w$$

$$w = -p \Delta V$$

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln(T_2/T_1)$$

$$\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$$

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

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln Q$$

$$G = H - TS$$

$$\ln(K_2/K_1) = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta \bar{H}^\circ}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^\circ}{R}$$

$$\Delta T_f = -i K_f m_B$$

$$\Pi = iRT [B]$$

À mémoriser

3 lois de la thermodynamique

la loi de Hess

$$PV = nRT$$

formule pour  $\bar{C}_v$  d'un gaz

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