

Date: 16 nov., 2015      CHM 2532      NOM \_\_\_\_\_

Durée: 80 min      Examen mi-session      #étud. \_\_\_\_\_

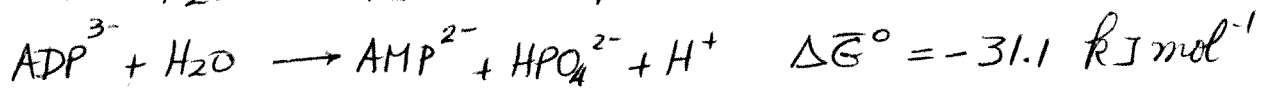
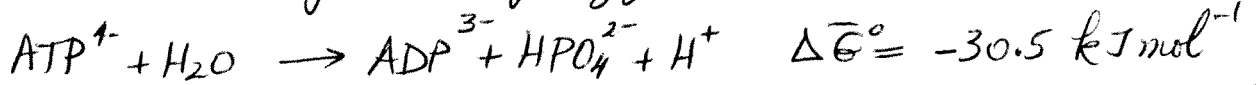
Pages 6

*Il est interdit de se servir de téléphones cellulaires, de dispositifs électroniques non autorisés ou de notes de cours (à moins qu'il s'agisse d'un examen à livre ouvert). Les téléphones et les dispositifs doivent être fermés et rangés dans votre sac : vous ne pouvez pas les laisser dans vos poches ou sur votre personne. Sinon, on pourrait vous demander de quitter l'examen immédiatement et des allégations de fraude scolaire pourraient être déposées dont le résultat pourrait être un 0 (zéro) pour l'examen.*

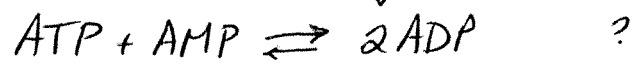
*En apposant votre signature, vous reconnaissez vous être assuré de respecter l'énoncé ci-dessus.*

Signature \_\_\_\_\_

① À 310 K,  $\Delta\bar{G}^\circ$  pour les hydrolyses de ATP et de ADP sont



a) Quelle est la valeur de  $\Delta\bar{G}^\circ$  pour le processus couplé



3 Celle-ci est la différence entre les deux équations ci-haut

$\therefore \Delta\bar{G}^\circ = -30.5 - (-31.1) = 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

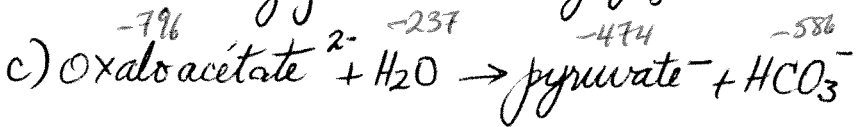
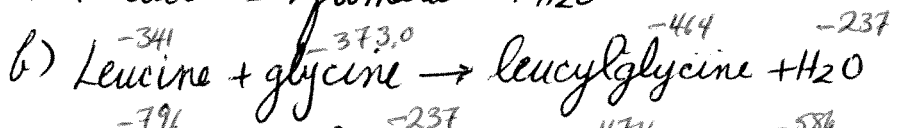
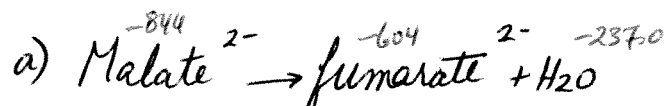
b) Quelle est la valeur de  $\Delta\bar{G}^\circ$  (biochimique) pour ce processus?

Il n'y a pas d'électrons - ni consommés, ni libérés

$\therefore n=0$

$\therefore \Delta\bar{G}^{\circ'} = \Delta\bar{G}^\circ = 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

② Utilisant le tableau ci-dessous, déterminer lesquelles des réactions suivantes se produisent spontanément si les espèces se trouvent dans leurs états standard à 25°C (sauf si indiqué contrairement)



$\Delta\bar{G}^\circ_{(a)} = +3.0 > 0$  non-spontané

$\Delta\bar{G}^\circ_{(b)} = +13.0 > 0$  non-spontané

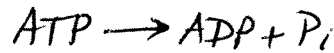
$\Delta\bar{G}^\circ_{(c)} = -27.0 < 0$  : spontané

$\Delta\bar{G}^\circ_{(d)} > 0$  : non-spontané

espèce	$\Delta\bar{G}_f^\circ$ (kJoule/mol)
malate <sup>2-</sup>	-844
fumarate <sup>2-</sup>	-604
oxaloacétate <sup>2-</sup>	-796
pyruvate <sup>-</sup>	-474
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586
leucine	-341
glycine	-373
leucylglycine	-464
eau	-237

4

- ③ Sous certaines conditions les concentrations intercellulaires d'équilibre de ADP et de  $P_i$  sont  $3 \text{ mmol dm}^{-3}$  et  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  respectivement. Supposant que  $\Delta \bar{G}^\circ = -30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'hydrolyse de ATP à 310 K



- a) Calculer  $[\text{ATP}]_{eq}$  à 310 K

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

$$= e^{+30500 / 310 \times 8.314}$$

$$= (1.3 \times 10^5)$$

$$1.3 \times 10^5 = \frac{[\text{ADP}][P_i]}{[\text{ATP}]_{eq}} = \frac{(3 \times 10^{-3}) \times (1 \times 10^{-3})}{[\text{ATP}]_{eq}}$$

$$\therefore [\text{ATP}]_{eq} = \frac{3 \times 10^{-6}}{1.3 \times 10^5} = (2.3 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3})$$

- b) Quelle est la valeur de  $\Delta \bar{G}$  correspondant à la partie a) ?

La cellule est à l'équilibre  $\therefore (\Delta \bar{G} = 0)$

- c) Est-ce que ça serait possible d'accomplir du travail non-PV (la biosynthèse, le transport des métabolites dans le contresens des gradients de concentration) sous ces conditions ?

(Non) car  $\Delta \bar{G} = 0$

- d) En fait actuel on a trouvé que  $[\text{ATP}]$  est de  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Quelle est la valeur de  $\Delta \bar{G}$  ?

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^\circ + RT \ln \frac{[\text{ADP}][P_i]}{[\text{ATP}]} = -30.5 + \frac{8.31 \times 310}{1000} \ln \left( \frac{3 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} \right)$$

$$= -30.5 - 20.9$$

$$= (-51.4 \text{ kJ mol}^{-1})$$

④ La constante d'équilibre pour l'attache de phosphate à l'aldolase à 298 K est de 540. La valeur de l'enthalpie de la réaction est de  $-87.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calculer la valeur de  $K_{eq}$  à 310 K supposant que  $\Delta\bar{H}^\circ$  et  $\Delta\bar{S}^\circ$  sont constantes.

$$\ln K_2 = \frac{\Delta\bar{H}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta\bar{S}^\circ}{R}$$

$$\ln K_1 = \frac{\Delta\bar{H}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta\bar{S}^\circ}{R}$$

4

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\Delta\bar{H}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{car } \Delta\bar{H}^\circ \text{ et } \Delta\bar{S}^\circ \text{ sont constantes}$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{540}\right) = \frac{+87800}{8.374} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{540}\right) = -1.372$$

$$\frac{K_2}{540} = 0.254$$

$$K_2 = 137$$

5) Une solution aqueuse contient 0.1 M en  $\text{CaCl}_2$ . La constante cryoscopique,  $K_f$ , pour l'eau est de  $1.86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$ .

a) Quelle est la température de fusion de cette solution

$i=3$

$$\Delta T_f = -i K_f m_B \approx -3 \times 1.86 \times 0.1 = -0.558^\circ$$

$T_f = -0.56^\circ\text{C}$

b) Calculer la pression osmotique à 298 K.

$$\Pi = iRT[\text{CaCl}_2]$$

$$= 3 \times (0.08206 \text{ Lat mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298 \text{ K}) \times (0.1 \text{ mol L}^{-1})$$

$= 7.33 \text{ atm}$

c) Calculer la force ionique

$$C_+ = 0.1 \text{ M} \quad Z_+ = 2$$

$$C_- = 0.2 \text{ M} \quad Z_- = -1$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.1 \times 2^2 + 0.2 \times 1^2) = 0.3 \text{ M}$$

d) Est-ce que le potentiel chimique est supérieur ou inférieur à celui de l'eau pure ?

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A < \mu_A^\circ$$

$\therefore \mu_A$  (inférieur) à  $\mu_A^\circ$

e) Calculer  $\gamma_{\pm}$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.51 \times (2 \times 1) \sqrt{0.3}$$

$$= -0.559$$

$\gamma_{\pm} = 0.276$

$\rightarrow [\text{Ag}^+] \approx 0$   
dans la solution ci-haute

f) Est-ce que la solubilité de  $\text{AgCl}$  est supérieure ou inférieure à celle de l'eau pure

$$K_s^\circ = \gamma_{\pm}^2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$\rightarrow 0.2 \text{ M ici} \gg [\text{Ag}^+]$   
 $\rightarrow [\text{Ag}^+] \text{ dans l'eau pure}$

$\therefore [\text{Ag}^+]_{\text{ici}} < [\text{Ag}^+]_{\text{eau pure}}$

Formules utiles

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.0821 \text{ Latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} \\ 0.1 \text{ M} \approx 0.1 \text{ molal} \\ \text{mmol} = 10^{-3} \text{ mol} \end{array} \right.$$

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

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

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

$$\Delta \bar{G}^\circ = \Delta \bar{G}^{\circ'} + 40 n \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

$$\Pi = \nu RT [B] = i RT [B]$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$K_s^\circ = \gamma_{\pm}^2 [Ag^+] [Cl^-]$$

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

$$a_A = \gamma_A X_A$$