

Avril 2020
Dept. pharmacie

Corrigé type de la série 4:
Thermo et cinétique

EXERCICE QCM

1 = Oui, une fonction d'état comme l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'énergie de Gibbs G , est un variable qui dépend uniquement des états initial et final de système au cours d'évaluation.
La pression et le volume, et la température sont des fonctions d'états.

Attention, q et w ne sont pas des fonctions d'état, elles dépendent du chemin suivi lors de la transformation.

2 = A pression constante, on parle d'une énergie totale qui s'appelle l'enthalpie H [chaleur échangée ou absorbée à une pression constante, mais si on veut exprimer une partie d'énergie utilisable, on peut parler de l'énergie de Gibbs par exemple!! donc la réponse est fausse.

3- Là aussi il faut faire attention!!!

un système réversible $A \rightleftharpoons B$ est un système qui passe d'un état initial A à état final B par une succession de plusieurs états intermédiaires qui sont peu différents mais pas infiniment différents de telle sorte que le système peut revenir à l'état précédent A!!, autrement dit, si les états intermédiaires sont infiniment différents, dans ce cas on parle pas d'un système réversible!!!

4- Ou, d'après le principe I de la thermodynamique l'énergie interne d'un système est constante, elle égale $Q+W$: l'énergie est conservée? en particulier, dans un système réversible!!!

5- Non, un état d'équilibre est un état particulier réversible

6- Ou, d'après le premier principe de la thermodynamique la chaleur dégagée ou absorbée lors d'un processus est proportionnelle à sa variation de température

$$Q = n C_p \Delta T: C \text{ est la quantité de chaleur}$$

nécessaire à fournir à une ~~gramme~~ substance pour augmenter sa température de 1 degré: (ou 1K)

C : s'exprime en J/K

exp: H_2O possède une capacité $C_p = 4.18 \text{ J/K.g}$.

c.a.d pour élever la température d'un: 1g de l'eau il faut donner 4.18 joule ou bien 1cal

On peut s'exprimer C_p aussi par J/mol.K

pour H_2O : $C_p = 75 \text{ J/K.mol}$.

7 = oui, le 2^{ème} principe de la Thermodynamique énonce: qu'un système s'évalue spontanément implique que son désordre augmente ($\Delta S > 0$)

8 = oui, par convention si $\Delta H > 0$ implique que le système en évolution (réaction chimique par exemple) absorbe une quantité de chaleur comptée positivement, et lors d'un dégagement cette valeur est comptée négativement $\Delta H < 0$

9 = oui, en fait la spontanéité d'une réaction est liée à la fois à l'enthalpie ΔH et à l'entropie ΔS : le lien est déterminé par une fonction

l'état déterminée par Gibbs :

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

si $\Delta G < 0$, le système évolue spontanément

si $\Delta G = 0$ -- est en équilibre

si $\Delta G > 0$ le système ne s'évolue pas spontanément
sous les conditions de la transformation

10. La définition de l'entropie est une fonction
d'état (chaleur emmagasinée dans un corps)
liée à l'ordre ou le désordre des molécules

Considérons un corps chimique par exemple :

Lors de la transformation, on constate qu'il y a un
échange de chaleur due à la variation

de cet ordre ou désordre, mais à une température

fixée, non variable : cette définition est exprimée

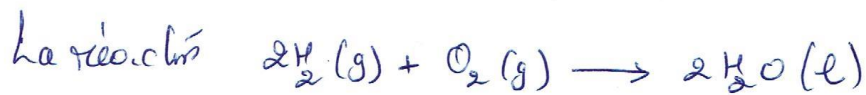
comme $\boxed{S = \frac{\delta Q}{T}}$: Q n'est pas une fonction
d'état
T est constante.

11. La spontanéité est liée à $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

si $\Delta S > 0$, il faut voir la température parce que
l'entropie est endothermique, donc c'est faux.

C.a.d, il faut travailler à des Températures élevées
pour que ΔG soit < 0 : $(\Delta H - T\Delta S) < 0$.

EXERCICE 1:



l'enthalpie standard de cette réaction est:

$$\Delta H^\circ = -\frac{570}{2} \text{ kJ/mol} = -285 \text{ kJ/mol.}$$

pour 100 g d' H_2O : nombre de mole = $\frac{100}{18}$

donc la chaleur dégagée est
 $-285 \times \frac{100}{18} = -1583 \text{ kJ.}$

donc la réponse B est correcte.

EXERCICE 2

Lors d'une réaction chimique, il y a une variation
de l'énergie interne ou sous forme de chaleur
et non d'un travail w : donc la proposition
me est vraie:

la réaction est bien endothermique parce que

la chaleur est absorbée: $Q > 0$.

donc la proposition e est juste.

Ces 350 kJ correspondent à la variation de l'énergie interne qui est dans le cas égale à la variation

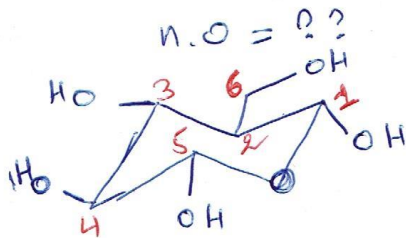
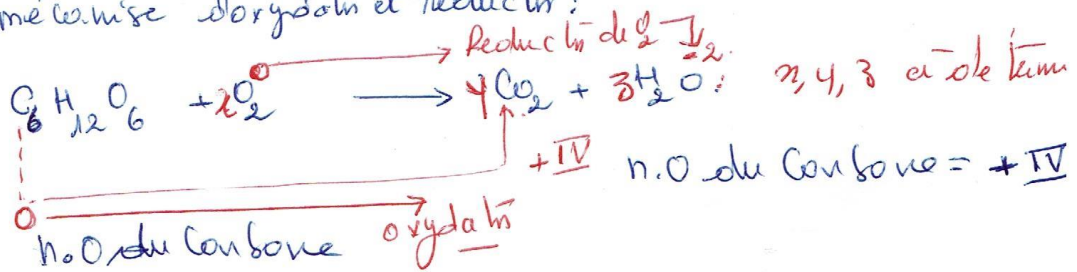
$$\text{d'ENTHALPIE} = \Delta u = Q + W \quad / \quad W = 0$$

$$\text{dmc} : \Delta H = Q = \Delta H.$$

Donc le choix C est juste.

EXERCICE 3

La réaction d'oxydation du glucose se fait selon un mécanisme d'oxydation et réduction :



glucose

$$\text{dmc} \sum \text{n.o} = 0$$

glucose

il faut calculer le nombre d'oxydation pour chaque carbone.

$$C_1 = \text{nombre d'oxydation} = +\text{II} - \text{I} = +\text{I}$$

$$C_2 = -\text{I}$$

$$C_3 = -\text{I} + \text{I} = 0$$

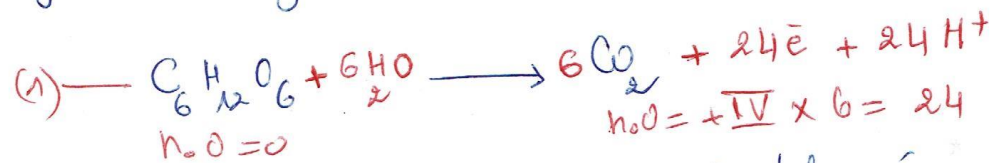
$$C_4 = -\text{I} + \text{I} = 0$$

$$C_5 = +\text{II} - \text{I} = +\text{I}$$

$$C_6 = -\text{II} + \text{I} = -\text{I}$$

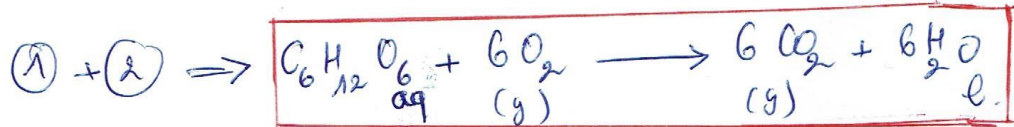
pour équilibrer les deux réactions redox, on écrit les deux demi-réactions:

1) oxydation du glucose en CO_2



dnc $\Delta n_{\text{O}} = 24 - 0 = 24 \text{ e}^-$ échangés

2) réduction de O_2 en H_2O



2) La chaleur dégagée pour cette réaction sera calculée en appliquant la loi de HESS

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ (\text{Produits}) - \sum \Delta H_f^\circ (\text{Réactifs})$$

Donc: $\Delta H_r^\circ = 6 \times \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 6 \times \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O} - [\Delta H_f^\circ \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \Delta H_f^\circ \text{O}_2]$

dnc: $\Delta H_r^\circ = 6 \times (-393,5) + 6 \times (-285,6) - [-1293 + 0]$ (corps pur)

$$\Delta H_r^\circ = -2781,6 \text{ kJ/mol} / \text{pour } 5\text{g: } n_{\text{mol}} = \frac{5}{180} = 0,0278 \text{ mol}$$

$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow$ donc la réaction est exothermique.

dnc $\Delta H_r^\circ (5\text{g}) = -2781,6 \times 0,0278 = -77,3 \text{ kJ}$

-7-

3] L'ENTHALPIE libre ΔG_r° se calcule par l'expression: $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$.

il faut calculer ΔS_r° par Loi de HESS.

$$\Delta S^\circ = \sum \Delta S_p^\circ - \sum \Delta S_R^\circ$$

$$\Delta S^\circ = 6 \times \Delta S_{CO_2}^\circ + 6 \times \Delta S_{H_2O}^\circ - [\Delta S_{glucose}^\circ + \Delta S_{O_2}^\circ]$$

A.N.: $\Delta S_r^\circ = 6 \times 213,7 + 6 \times 70 - [212 + 205]$.

$$\Delta S_r^\circ = 260,2 \text{ J/mol}$$

alnc $\Delta G_r^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$
 $= -2781,6 - 310 \times 0,260,2$

$$\Delta G_r^\circ = -2862,3 \text{ kJ/mol}$$

pour 5g de glucose: $\Delta G^\circ = -2862,3 \times 0,0278$

$$\Delta G^\circ = -79,5 \text{ kJ}$$

4] Dans le plasma sanguin:

pour prédire le sens de la réaction il faut calculer la constante K de la réaction et le quotient de cette réaction:

si $Q < K$ la réaction d'oxydation du glucose est avancée

si $Q > K$ la réaction n'est pas avancée.

a) Calcul de la constante k de la réaction :

à partir de ΔG_r^0 : $\Delta G_r^0 = -RT \ln k$.

$$\Rightarrow \ln k = \frac{\Delta G_r^0}{-RT} = \frac{2862,3 \times 10^3 \text{ J/mole}}{8,31 \times 310 \text{ J/mole}}$$

$$\Rightarrow \ln k = 1110 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow k = e^{1110}$$

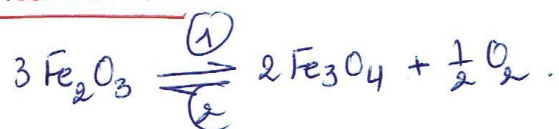
b) le quotient de la réaction

$$Q = \frac{[CO_2]^6 [H_2O]_l^6}{[glucose] [O_2]^6} = \frac{(4,2 \times 10^{-5})^6}{(2,5 \cdot 10^{-6})^6 \times 5,55 \times 10^{-3}} \quad [H_2O]_l = 1$$

$$[glucose] = \frac{1g}{180} = 5,55 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$Q = 4 \times 10^9$ On constate que $Q \ll k$
comme la réaction est spontanée ds le
sens d'oxydation du glucose.

EXERCICE 4



ici, il faut aussi calculer ΔG° et dire dans quel sens la réaction aura lieu.

si le sens ①, donc l'oxyde Fe_2O_3 est (+) stable
si non, c'est Fe_3O_4 sera le (+) stable.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H^\circ(\text{P}) - \sum \Delta H^\circ(\text{R})$$
$$= 2\Delta H^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 3 \times \Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

$$\Delta H^\circ = 2 \times (-1160.) - 3 \times (-824,4)$$

$$\Delta H^\circ = 238,2 \text{ kJ/mol. } > 0.$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 238,2 \text{ kJ} - 298 \times 125,4 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ = 206 \times 10^5 \text{ J/mol. } > 0 \Rightarrow \text{le sens } \underline{\text{②}} \text{ est favorable}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \ln k \Rightarrow k = 7,8 \times 10^{-37} \ll \ll 0.$$

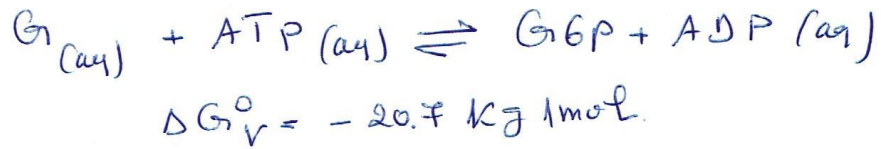
Ce confirme que la réaction

n'est pas spontanée ds le sens ①

donc Fe_2O_3 est plus stable thermodynamiquement

EXERCICE 5

La réaction de la glycolyse est la suivante



A] Le quotient de la réaction est donné par :

$$Q = \frac{[\text{G6P}][\text{ADP}]}{[\text{G}][\text{ATP}]} = \frac{2 \times 10^{-4} \times 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-3}}$$

$$Q = 0,0133$$

B] La constante K est calculée en appliquant l'éq

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{20,7 \times 10^3}{298 \times 8,314} \Rightarrow$$

$$K = 4268,3 \gg Q$$

C] La réaction se déroule selon le sens ①, le sens de la glycolyse. K est très élevée :

La valeur $\Delta G_r^\circ < 0$ indique aussi que la réaction évolue dans le sens ①

D] Pour que la réaction évoluera selon le sens ②, le quotient doit être $Q > K$

$$Q > K \Rightarrow \frac{[G_6P][ADP]}{[G][ATP]} > K$$

$$\Rightarrow \frac{[G_6P]}{[G]} > \frac{K [ATP]}{[ADP]}$$

$$\Rightarrow [G_6P] > K \frac{[ATP]}{[ADP]}$$

$$\Rightarrow [G_6P] > 4268,3 \times \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 3 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}}$$

$$[G_6P] > 90647$$

comme la concentration minimale de $[G_6P]$ doit être égale 9064 pour déplacer l'équilibre ds le sens \rightleftharpoons (sens inverse)

EXERCICE 6

La Cinétique chimique.

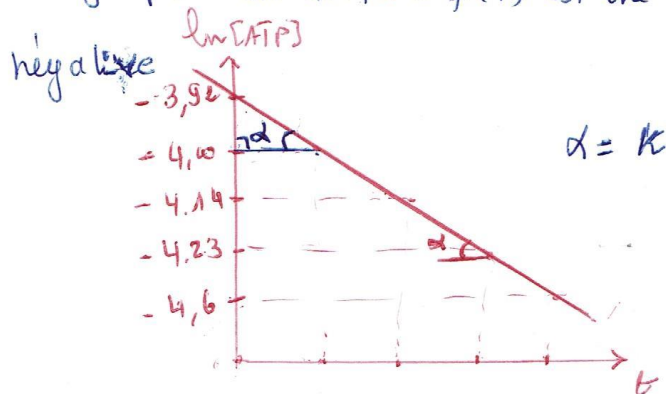
1 = pour vérifier l'ordre de la réaction d'hydrolyse d'ATP, il faut calculer d'abord $\ln [ATP]_0$.

$[ATP]_t$	0,0198	0,0183	0,0159	0,0145	0,01
temps t	0	5400	15000	21400	46800
$\ln [ATP]$	-3,92	-4,00	-4,14	-4,23	-4,6

La cinétique d'ordre 1 est vérifiée par l'équation

$$\ln [ATP] = \ln [ATP]_0 - kt \quad / a=1$$

Le graphe $\ln [ATP] = f(t)$ est une droite de pente



Calculons k : Constante de vitesse:

entre t_0 et t_1 : $\ln [ATP]_0 - \ln [ATP] = kt$

$$\Delta t = t_1 - 0 = t_1$$

$$\text{dnc } k = \frac{\ln [ATP]_0 - \ln [ATP]}{t_1} = \frac{-3,92 + 4}{5400} = 1,48 \cdot 10^{-5}$$

Entre t_2 et t_1 :

$$k_2 = \frac{\ln [ATP]_2 - \ln [ATP]_1}{t_2 - t_1} = \frac{-4 + 4.14}{15000 - 5400} =$$

$$k_2 = 1,46 \times 10^{-5}$$

Entre t_3 et t_2 : $k = \frac{\ln [ATP]_3 - \ln [ATP]_2}{t_3 - t_2} = \frac{4,23 - 4,14}{21400 - 15000}$

$$k = 1,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Si on prend la moyenne de tous ces valeurs on tombe

de une valeur $1,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

donc la cinétique de cette réaction est bien d'ordre 1

+ Pour calculer la nouvelle k_2 , il faut appliquer

l'équation d'ARRHENIUS (Entre T_1 et T_2)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), T_2 = 40^\circ\text{C}, T_1 = 50,5$$

$$k_1 = 1,46 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$T_2 = 40 + 273, T_1 = 50,5 + 2$$

$$T_2 = 313 \text{ K}, T_1 = 323,$$

A.N: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{91,3 \times 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{323,5} - \frac{1}{313} \right) = -1,14$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{+1,14}$$

$$= 3,12$$

$$k_2 = \frac{k_1}{3,12} = \frac{1,46 \times 10^{-5}}{3,12} = 4,67 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Donc la proposition est juste

Pour une réaction d'ordre 0, la vitesse de la réaction reste constante et elle est indépendante de la concentration du réactif, l'ordre 0 est très fréquent des réactions biochimique catalysées par des enzymes: $v = k_0$ avec la vitesse

EXERCICE 7

La loi cinétique du produit A est

$$C(t) = 6 \times e^{-0,25t} \quad / \quad C \text{ est g/mol} \\ t \text{ est en h.}$$

Calcul du temps de demi-vie de chaque médicament

Pour A: la concentration du médicament A à un moment donné t suit la loi: $[C] = [C_0] e^{-kt}$

et sa cinétique est d'ordre 1.

La demi-vie $t_{1/2}$: temps nécessaire pour consommer

la moitié du médicament: $[C] = \frac{C_0}{2}$.

$$\text{dnc } \frac{[C_0]}{2} = [C_0] e^{-kt_{1/2}} \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

$$\Rightarrow \ln 2 = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{k}$$

$$k = 0,25 \text{ h}^{-1} \quad \text{dmc} \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{0,25} = 2,77 \text{ h.}$$

Soit 2h 46min et 18s.

Tjr la variation de la concentration du médicament

B suit une variation exponentielle

de type: $[C] = [A_0] e^{-kt}$

$$C = -5,2 e^{-1,5t} + \underline{\underline{5 e^{-0,26t}}}$$

[expression bi-exponent.

$$k = 0,26 \text{ h}^{-1}$$

$$[C] = 5 \text{ g/lml}$$

1,5 présente la constante d'absorption du médicament

le Temps de demi-vie est calculé Tjr en

$$\text{utilisant l'expression: } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0,26}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 2,66 \text{ h}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 2 \text{ h } 39 \text{ min } 55 \text{ s.}$$