

**TD 7**

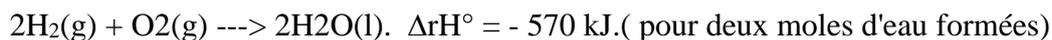
**Thermodynamique et cinétique chimique**

**QCM**

1. La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi
2. L'énergie totale à pression constant correspond à l'enthalpie G
3. Un état réversible est un système qui passe de E initial à E final par une infinité d'état intermédiaire infiniment différent d'états d'équilibre successifs.
4. Lorsque l'énergie correspond à  $U = W+Q$ , alors nous sommes dans une transformation réversible.
5. Un état d'équilibre est un cas particulier de transformation irréversible
6.  $C_p$ , soit la capacité calorifique à pression constante, est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever la température d'un degré.
7. Au cours d'une transformation spontanée l'entropie du système ne peut pas diminuer.
8. L'Enthalpie H caractérise un phénomène exothermique ou endothermique.
9. L'enthalpie libre G caractérise un phénomène spontané ou non spontané.
10. Grâce au 2nd principe,  $S = \delta Q_{\text{rév}} / T$ , à T variable.
11. Si  $H > 0$  et  $S > 0$ , nous sommes dans une transformation endothermique, avec une entropie qui augmente, et donc dans une transformation spontanée pour toute température.

**EXERCICE 1**

Quelle est l'énergie thermique libérée lors de la formation de 100 g d'eau liquide à 298 K sous pression atmosphérique selon la réaction explosive :



- A.  $-1583 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- B.  $-570 \text{ kJ}$ .
- C.  $+1583 \text{ kJ}$
- D.  $-1583 \text{ kJ}$ .
- E.  $-2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**EXERCICE 2**

Soit une réaction se déroulant à l'air libre. Elle absorbe une chaleur de 350 kJ.

- A. Le travail mécanique est nul.
  - B. Cette réaction est endothermique.
  - C. Ces 350 kJ correspondent à la variation d'enthalpie de la réaction.
- A) a V, b V, c V    B) a V, b V, c F    C) a F, b V, c F    D) a F, b V, c V    E) a F, b F, c F

**EXERCICE 3**

Le glucose joue un rôle de carburant pour certaines cellules, en fournissant l'énergie nécessaire à leur survie, et à leur fonctionnement. La combustion complète à 298 K du glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$  en présence de dioxygène a pour seuls produits  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ .

1. Ecrire l'équation de la réaction ?
2. Quelle est la chaleur dégagée à 298 K par la combustion de 5,0 g de glucose dans les conditions standards ? La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?  
Données :  $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ = -285,6 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta H^\circ = -1293 \text{ KJ/mol}$
3. En admettant que les enthalpies et entropies de réaction sont indépendantes de la température, calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 310 K ( température du métabolisme humain) :  $S^\circ \text{ CO}_2 = 213,7 \text{ J/K}$ ,  $S^\circ \text{ H}_2\text{O} = 70 \text{ J/K}$ ,  $S^\circ \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 212 \text{ J/K}$ ,  $S^\circ \text{ O}_2 = 205 \text{ J/K}$ .
4. Dans le plasma sanguin, la concentration du glucose est de l'ordre de 1,0 g / L. En admettant que lors de la réaction, les activités de l'oxygène et du gaz carbonique dissous dans le plasma sont respectivement  $a(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 10^{-6}$  et  $a(\text{CO}_2) = 4,2 \cdot 10^{-5}$ , dans quel sens évolue la réaction ?

#### EXERCICE 4

On considère la réaction suivante :  $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ .

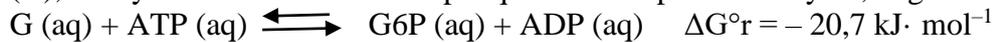
A 298 K l'entropie standard de la réaction est  $\Delta_r S^\circ = +125,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Les enthalpies de formation des deux oxydes ferrique et magnétique sont respectivement  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,4 \text{ J mol}^{-1}$  et  $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1116,0 \text{ J mol}^{-1}$

Déterminer lequel de ces deux oxydes est le plus stable thermodynamiquement à 298 K et sous une pression d'  $\text{O}_2$  pur de 1 bar.

#### EXERCICE 5

On étudie ici la première étape de la glycolyse, une réaction métabolique du glucose (G), catalysée dans les cellules hépatiques du foie par une enzyme, la glucokinase :



Données pour tout le problème :  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

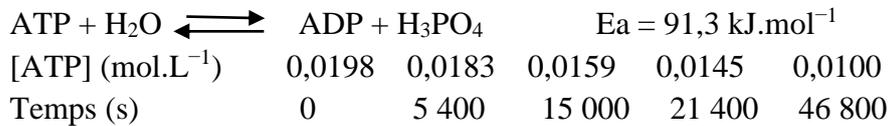
Dans la cellule hépatique, les concentrations stationnaires des métabolites sont :

$[\text{G}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{G6P}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ;  $[\text{ATP}] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ;  $[\text{ADP}] = 10^{-3} \text{ M}$ .

- A. Calculer le quotient réactionnel Q dans les conditions stationnaires
- B.  $T = 298 \text{ K}$  et  $\text{pH} = 7,0$ , calculer la valeur de la constante d'équilibre K. Comment pourrait-on la mesurer en pratique ?
- C. Indiquer, en le justifiant, le sens spontané de cette réaction, dans l'état stationnaire de non-équilibre.
- D. En admettant que les concentrations d'ATP (aq), de glucose G (aq) et d'ADP (aq) ne varient pas significativement, quelle devrait être la concentration minimale de G6P (aq) pour que la réaction évolue dans le sens inverse ?

**EXERCICE 6 Cinétique chimique**

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse en solution aqueuse acide de l'adénosine triphosphate (ATP), à 50,5 °C :



Quelle(s) est (sont) la (les) proposition(s) correcte(s)?

- A. La réaction est d'ordre 1 et  $k_{50,5} = 1,46.10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- B. La réaction est d'ordre 2 et  $k_{50,5} = 8,79.10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- C. A 40°C,  $k_{40} = 4,67.10^{-6} \text{ s}^{-1}$
- D. A 40°C,  $k_{40} = 2,81.10^{-4} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- E. Dans une cinétique d'ordre 0, la constante k est indépendante de la concentration initiale.

**EXERCICE 7**

Soit un médicament présenté sous deux formes pharmaceutiques : préparation injectable (A) et comprimé (B). (A) est administré par voie intraveineuse directe à la dose de 350 mg. L'équation qui traduit les variations de la concentration en fonction du temps est de la forme  $C(t) = 6 e^{-0,25t}$  (6 en mg.L<sup>-1</sup>, et temps en h)

(B) est administré par voie orale à la dose de 500 mg. L'équation qui traduit les variations de la concentration en fonction du temps est de la forme:

$$C(t) = -5.2 e^{-1.5t} + 5 e^{-0.26t} \quad (5 \text{ en en mg.L}^{-1})$$

Calculer les demi-vies plasmatiques du médicament présenté sous les formes pharmaceutiques (A) et (B).