



Chimie générale I pour sciences de la Vie

Exercices, série complémentaire 3, 2009-2010

Exercice I

On étudie la réaction d'estérification de l'acide formique dans un solvant organique, selon l'équation ci-dessous. Trois expériences sont réalisées, dans les conditions initiales suivantes ($T = 25^\circ\text{C}$):

	HCO_2H	$+$	CH_3OH	\rightleftharpoons	HCO_2CH_3	$+$	H_2O
Réaction 1	0,6 M		0,6 M		1,4 M		1,4 M
Réaction 2	2,0 M		0,6 M		1,4 M		1,4 M
Réaction 3	0,1 M		0,4 M		1,4 M		1,4 M

On n'observe aucune modification des concentrations dans la 1^{ère} réaction, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres réactions.

- Quelle est la constante d'équilibre K de cette réaction d'estérification ainsi que le ΔG_r° ?
- Prévoir le sens d'évolution de la réaction n° 2, en calculant les quotients réactionnels Q et les variations d'enthalpie libre ΔG_r . Quelles sont les concentrations finales.
- Prévoir le sens d'évolution de la réaction n° 3, en calculant les quotients réactionnels Q et les variations d'enthalpie libre ΔG_r . Quelles sont les concentrations finales.

Exercice II

L'hydrolyse d'adénosine diphosphate ADP (1 M) en adénosine triphosphate ATP et adénosine monophosphate AMP intervient en milieu aqueux ($\text{pH} = 7$) selon l'équation ci-dessous :



- A l'équilibre et à 37°C , il reste 20% d'ADP n'ayant pas réagi. Calculer la constante d'équilibre K_l ainsi que la valeur de ΔG_{eq1} .
- Déterminer ΔG_{eq2} correspondant à l'équilibre inverse.
- Calculer les concentrations à l'équilibre après adjonction de 0,1 M d'ATP.

Réponse I :

a) Réaction 1 à l'équilibre $K = \frac{[\text{HCO}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_2\text{H}][\text{H}_3\text{COH}]} = \frac{1,4^2}{0,6^2} = 5,44.$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -4,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b) Réaction 2 : $Q = \frac{1,4^2}{0,6 \times 2,0} = 1,63 < K$ donc évolution de gauche à droite

$$\Delta G_r = \Delta G^\circ + RT \ln Q = -2,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

$$K = \frac{(1,4+x)^2}{(2-x)(0,6-x)} \rightarrow x = 0,29$$

$$[\text{HCO}_2\text{CH}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,69 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 1,71 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,31 \text{ M}$$

c) Réaction 3 : $Q = \frac{1,4^2}{0,1 \times 1,4} = 49 > K$ donc évolution de droite à gauche

$$\Delta G_r = +5,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

$$K = \frac{(1,4-x)^2}{(0,1+x)(0,4+x)} \rightarrow x = 0,26$$

$$[\text{HCO}_2\text{CH}_3] = [\text{H}_2\text{O}] = 1,14 \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = 0,36 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,66 \text{ M}$$

Réponse II : a) A l'équilibre, $[\text{ADP}]_{\text{eq}} = 0,2 \text{ M}$

$$[\text{ATP}]_{\text{eq}} = [\text{AMP}]_{\text{eq}} = ([\text{ADP}]_0 - [\text{ADP}]_{\text{eq}})/2 = (1 - 0,2)/2 = 0,4 \text{ M}$$

$$K_1 = \frac{[\text{ATP}][\text{AMP}]}{[\text{ADP}]^2} = \frac{0,4^2}{0,2^2} = 4$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K_r = -310 \times 8,31 \cdot 10^{-3} \times 1,386 = -3,57 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

b); $K_2 = 1/K_1 = 0,25$ et $\Delta G_{r2} = -\Delta G_{r1}$

c) $K_1 = \frac{[\text{ATP}][\text{AMP}]}{[\text{ADP}]^2} = \frac{x(x+0,1)}{(1-2x)^2} \rightarrow x = 0,39$

$$[\text{AMP}] = 0,39 ; [\text{ATP}] = 0,49 \text{ et } [\text{ADP}] = 0,22$$