



Chimie générale I pour sciences de la Vie

Exercices, série complémentaire 5, 2009-2010

Version 26.10.2010

Exercice I

- Prédisez le sens des réactions impliquant les réactifs ci-dessous ; les potentiels de **réduction** E^0_{red} sont donnés dans l'ordre d'apparition des réactifs :
 - $\text{Zn(s)} + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $-0,76 \text{ V} / 0 \text{ V}$
 - $\text{Fe(s)} + \text{Ag}^+(\text{aq})$ $-0,44 \text{ V (Fe}^{2+}), +0,77 \text{ V (Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) / +0,80 \text{ V}$
 - $\text{O}_2(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$ $+0,68 \text{ V (O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) / +0,94 \text{ V (NO}_3^-/\text{NO}_2^-)$
- Calculez les constantes d'équilibre pour les réactions ci-dessus.

Exercice II

Les concentrations de plusieurs ions à l'intérieur et à l'extérieur d'une cellule de mammifère sont données dans le tableau ci-dessous. Connaissant les potentiels redox standards pour chaque couple, calculez la différence de potentiel électrique associée à la différence de concentration entre les deux compartiments intra et extracellulaire. Déterminez le potentiel de membrane global.

Ion	$[\text{M}^{n+}]_{\text{intracellulaire}} / \text{mM}$	$[\text{M}^{n+}]_{\text{extracellulaire}} / \text{mM}$	
Na^+	10	145	$E^0_{red}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$
K^+	140	5	$E^0_{red}(\text{K}^+/\text{K}) = -2,93 \text{ V}$
Mg^{2+}	30	1	$E^0_{red}(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ V}$
Ca^{2+}	10^{-3}	4	$E^0_{red}(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2,87 \text{ V}$
H^+	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$E^0_{red}(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) = 0 \text{ V}$
Cl^-	4	110	$E^0_{red}(\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1,36 \text{ V}$

Réponse I

- $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
 - $2\text{Ag}^+ + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$ (un peu seulement: $\Delta E^0 = 0,03\text{ V}$!)
 - Pas de réaction car ce sont les deux formes oxydées qui sont en présence.
- $\Delta G_{eq}^o = -nF\Delta E_r^o$
 - $\Delta G_{eq}^o = -2 \times 96487 \times (0,76) = -146,7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (par mole de Zn^{2+}) et $K = \exp(-\Delta G_{eq}^o / RT) = 5,18 \times 10^{25}\text{ atm}\cdot\text{M}^{-1}$
 - $\Delta G_{eq}^o = -2 \times 96487 \times (0,80 + 0,44) = -239,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (par mole de Fe^{2+}) et $K = 8,83 \times 10^{41}\text{ M}^{-1}$
 $\Delta G_{eq}^o = -1 \times 96487 \times (0,80 - 0,77) = -2,89\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (par mole de Fe^{3+}) et $K = 3,21\text{ M}^{-1}$

Réponse II

A 25 °C, l'intérieur de la cellule aura un potentiel dû à la présence de sodium de :

$$\Delta E_r = \Delta E_r^o - \frac{0,06}{1} \times \log \frac{1}{145} - \left(\Delta E_r^o - \frac{0,06}{1} \times \log \frac{1}{10} \right) = -0,06 \times \log \frac{10}{145} = +70\text{ mV}$$

De même, pour le potassium :

$$\Delta E_r = \Delta E_r^o - \frac{0,06}{1} \times \log \frac{1}{5} - \left(\Delta E_r^o - \frac{0,06}{1} \times \log \frac{1}{140} \right) = -0,06 \times \log \frac{140}{5} = -87\text{ mV}$$

Pour le magnésium :

$$\Delta E_r = \Delta E_r^o - \frac{0,06}{2} \times \log \frac{1}{1} - \left(\Delta E_r^o - \frac{0,06}{2} \times \log \frac{30}{1} \right) = -0,03 \times \log \frac{30}{1} = -44\text{ mV}$$

Pour le calcium :

$$\Delta E_r = -0,03 \times \log \frac{10^{-3}}{4} = +108\text{ mV}$$

Pour H^+ , $\Delta E_r = 0$

Pour Cl^- :

$$\Delta E_r = -0,06 \times \log \frac{110}{4} = -86\text{ mV}$$

[Ce sont des valeurs typique pour des potentiels de membrane mais il y a lieu de remarquer que la température à l'intérieur de l'organisme est de 37 °C, et que ce calcul admet un état d'équilibre qui n'est jamais atteint dans un système vivant].

Le potentiel de membrane total est la résultante de la contribution partielle de chaque ion :

$$\Delta E_r = 70 - 87 - 44 + 108 + 0 - 86 = -39\text{ mV}$$

Notes

- Le gradient de potentiel change de signe lorsque les concentrations int/ext s'inversent
- Pour Cl^- , on prend $n = -1$ en raison de la charge négative (ou $n = 1$ avec inversion du rapport des concentrations)