

Chimie générale I pour sciences de la Vie

Réponses, série 7, 2009-2010

1. La concentration en NO étant constante (essais 1-3), la vitesse de réaction double lorsque $[H_2]$ double et triple lorsque $[H_2]$ triple. La réaction est donc de premier ordre par rapport à H_2 .

La concentration en H_2 étant constante (essais 3-5), la vitesse de réaction augmente d'un facteur 4 lorsque $[NO]$ double et d'un facteur 9 lorsque $[NO]$ triple. La réaction est donc de deuxième ordre par rapport à NO.

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k[NO]^2[H_2]$$

L'ordre total de réaction est 3; $k = 0,15 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

2. En utilisant la forme logarithmique de l'équation d'Arrhenius: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right) = \frac{586 \times 10^3}{8,31} \left(\frac{310 - 293}{310 \times 293}\right) = 13,19$$

$$\text{d'où } \frac{k_2}{k_1} = \exp(13,19) = 5,39 \times 10^5$$

$$\text{or } \frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}(2)} \times \frac{t_{1/2}(1)}{\ln 2} = \frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} \quad \text{d'où } t_{1/2}(2) = \frac{4 \times 3600}{5,39 \times 10^5} = 0,027 \text{ s}$$

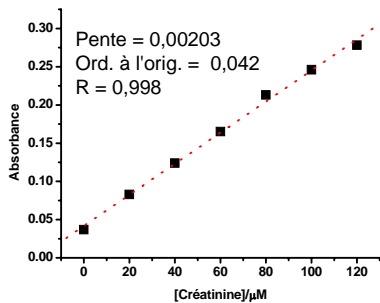
3.
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2}\right)$$

$$\text{d'où } E_a = R \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1}\right) = 8,31 \times 10^{-3} \times \ln 40 \times \frac{298 \times 277}{298 - 277} = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. Les dosages des enzymes se font dans des conditions telles que la quantité de produit formée est proportionnelle à la concentration de l'enzyme. Si l'échantillon inconnu produit un changement de 0,036 unité alors que l'étalon produit un changement de 0,135 unité, l'activité de l'enzyme dans l'échantillon inconnu est $(0,036/0,135) \cdot 100 = 27\%$ de celle de l'étalon.

[En général, les concentrations sont exprimées en unités internationales d'enzyme, une unité d'enzyme étant la quantité qui transforme 1 micromole de substrat par minute dans des conditions standard].

5. Le graphe absorbance/concentration donne



Le coefficient d'absorption molaire vaut $0,00203/10^{-6} = 2030 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Une solution d'absorbance 0,261 correspond à une concentration de créatinine de $(0,261-0,042)/0,00203 = 107,9 \text{ } \mu\text{M}$.

6. Il faut d'abord calculer la fraction de lumière absorbée :

$$A = \epsilon bc = 1,5 \times 10^4 \times 1 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{cm}\cdot\text{M} = 0,015.$$

La transmission de l'échantillon vaut donc $T = 10^{-A} = 0,966$, donc l'échantillon luminescent absorbe 3,4 % de la lumière d'excitation. Il en émet une fraction $0,034 \times 0,08 = 0,00272 = 0,27 \%$ seulement !

QCM A

B

QCM K'

-- ++