

Chimie

QCM supplémentaires

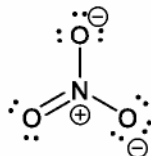
Séance n° 2

CORRIGE

Question 1 :

Etablissement de la structure de Lewis de l'ion NO_3^- :

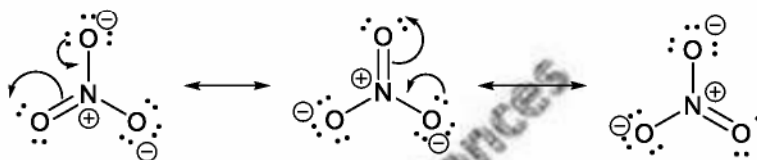
L'atome d'azote possède 5 électrons de valence et l'atome d'oxygène en possède 6. On peut écrire la structure de Lewis suivante :



A) Faux : Au sein de l'ion NO_3^- , les atomes d'azote et d'oxygène respectent la règle de l'octet. Ils possèdent donc chacun **8 électrons** dans leur couche de valence.

B) Faux : Afin que l'atome d'azote respecte la **règle de l'octet**, celui-ci porte forcément une charge positive.

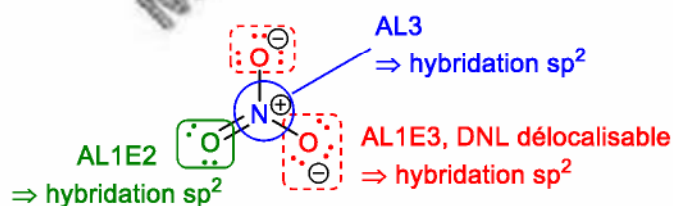
C) Vrai : On a les formes mésomères suivantes équivalentes :



Les liaisons NO sont donc de longueur équivalente.

D) Faux : Au sein de l'ion NO_3^- , l'atome d'azote est de type AL3. Il présente donc une géométrie **trigonale plan**.

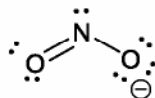
E) Vrai : On a les hybridations suivantes :



Question 2 :

Etablissement de la structure de Lewis de l'ion NO_2^- :

L'atome d'azote possède 5 électrons de valence et l'atome d'oxygène en possède 6. On peut écrire la structure de Lewis suivante :



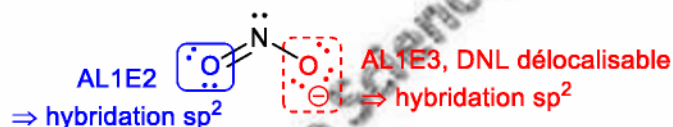
A) Faux : Au sein de l'ion NO_2^- , l'atome d'azote est de type AL2E1. Il est de géométrie **trigonale plane**.

B) Vrai

C) Vrai : Les deux formes mésomères suivantes sont **équivalentes** : les atomes d'oxygène sont donc équivalents.



D) Vrai : On a les hybridations suivantes :



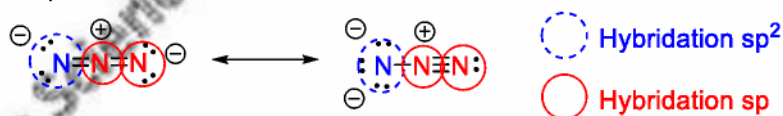
E) Faux : Les liaisons entre N et O sont intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double. Elles sont donc de longueur comprise entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double. Une liaison simple étant plus longue qu'une liaison double, elles sont donc de **longueur supérieure à 1,21 Å**.

Question 3 :

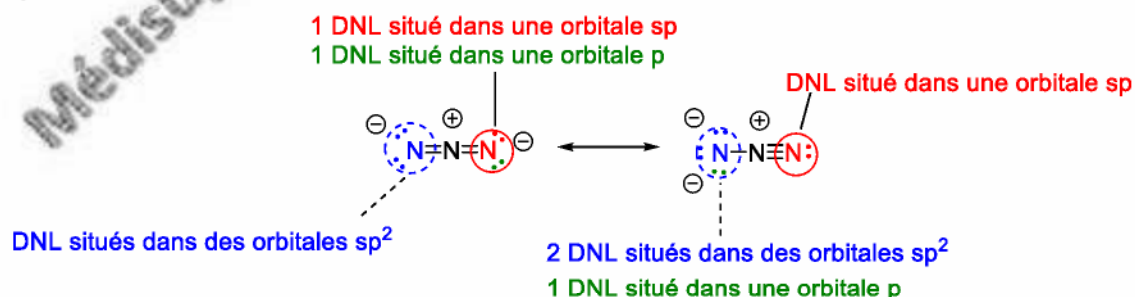
A) Vrai, B) Vrai et C) Vrai : On peut écrire les structures de Lewis suivantes :



D) Vrai : On a les hybridations suivantes :



E) Faux



Question 4 :

A) Faux : Les doubles liaisons ne sont pas séparées par une liaison simple : il n'y a **pas** d'enchaînement $\pi-\sigma-\pi$.

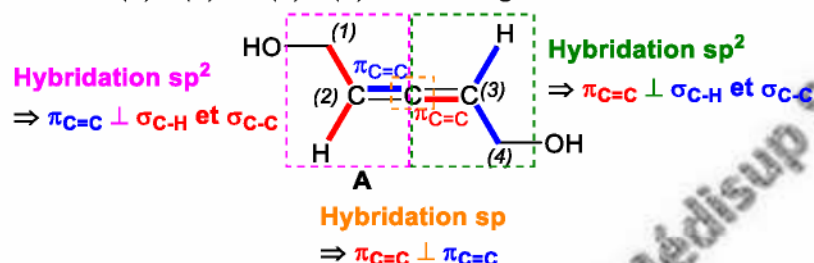
B) Vrai : L'atome de carbone **C(a)** est de type AL2 : il est hybridé sp . Les deux atomes de carbone **C(2)** et **C(3)** sont de type AL3. Ils sont hybridés sp^2 .

C) Vrai : L'atome de carbone C(a) est hybridé sp . Les deux orbitales π de C(2)=C(a) et C(a)=C(3) sont donc orthogonales entre elles.

L'atome de carbone C(2) est hybridé sp^2 . Par conséquent, les orbitales σ de C(1)-C(2) et de C(2)-H sont orthogonales à l'orbitale π de C(2)=C(a).

De même, l'atome de carbone C(3) étant hybridé sp^2 , les orbitales σ de C(3)-C(4) et de C(3)-H sont orthogonales à l'orbitale π de C(a)=C(3).

Finalement, les liaisons C(1)-C(2) et C(3)-C(4) sont orthogonales entre elles :



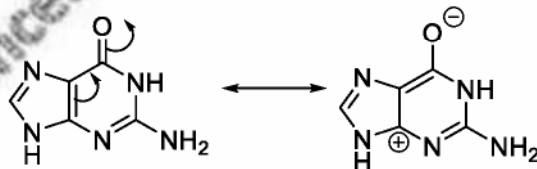
D) Faux : Comme les liaisons C(1)-C(2) et C(3)-C(4) sont orthogonales entre elles, le composé **A** ne présente **pas de centre de symétrie**.

E) Vrai : La triple liaison est constituée de deux orbitales π orthogonales entre elles.

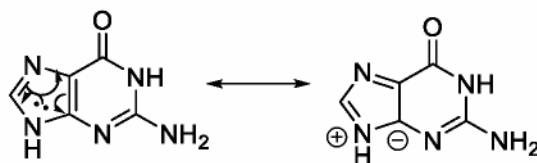
Question 5 :

A) Vrai : Il existe un enchaînement π - σ - π .

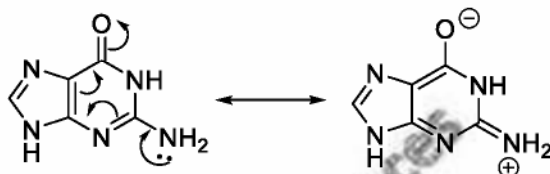
B) Vrai : On a la forme mésomère suivante :



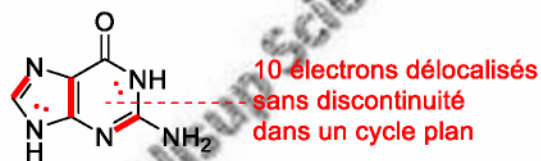
C) Vrai : On a la forme mésomère suivante :



D) Vrai : On a la forme mésomère suivante :

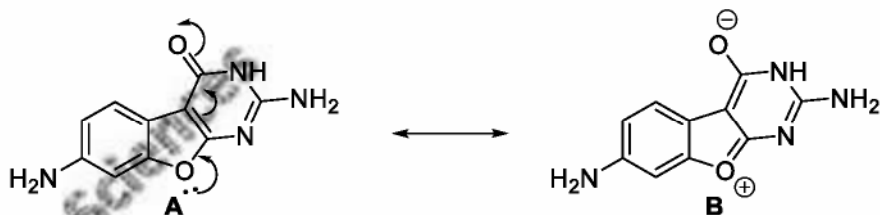


E) Faux : L'aromaticité implique:

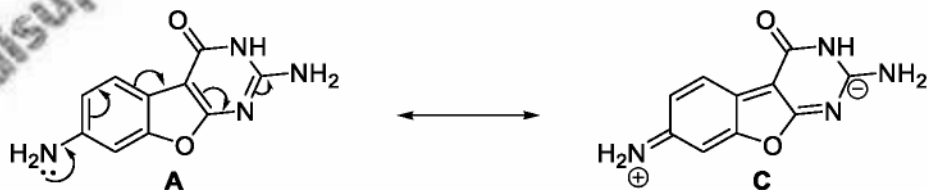


Question 6 :

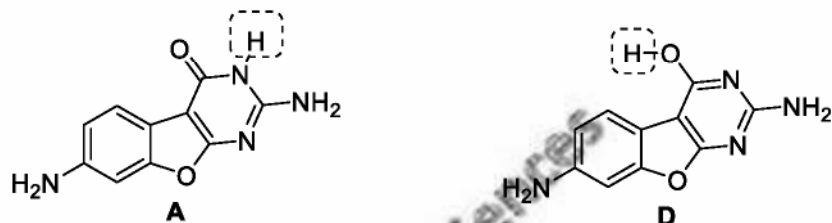
A) Vrai : On a :



B) Vrai : On a :



C) Faux : Un atome d'hydrogène a été déplacé. Il ne s'agit pas d'une forme mésomère.

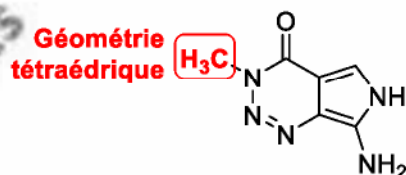


D) Faux : La charge globale est différente entre les deux molécules. Il ne s'agit pas d'une forme mésomère.

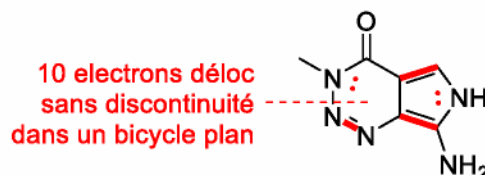
E) Faux : L'atome d'oxygène et d'azote sont tous les deux **mésomères donneurs**. La forme mésomère n'est pas correcte.

Question 7 :

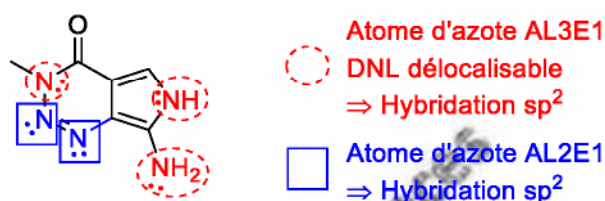
A) Faux : La molécule présente un groupement CH_3 qui présente une géométrie tétraédrique. Tous les atomes ne sont donc **pas dans le même plan**.



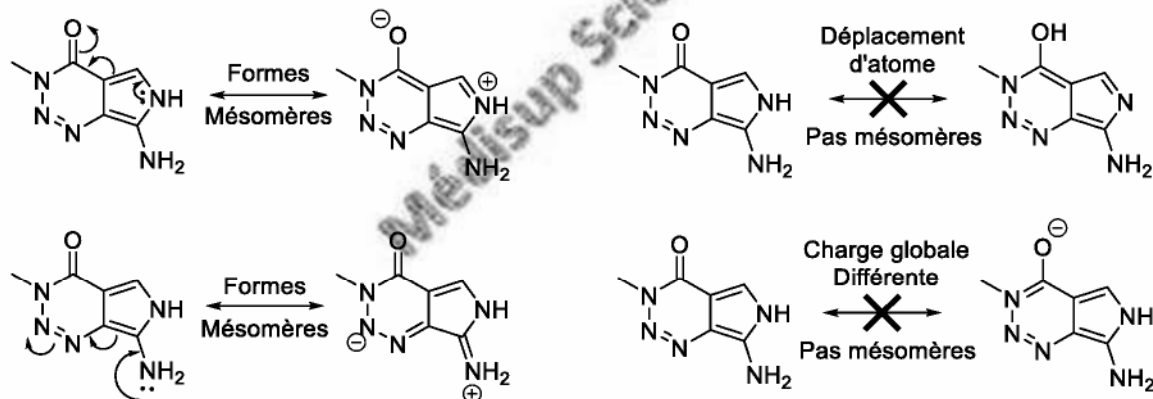
B) Vrai : Le bicyclic est plan et comporte 10 électrons délocalisés sans discontinuité.



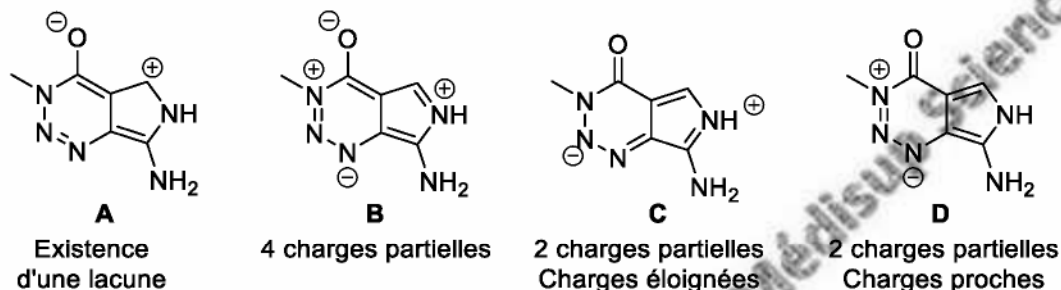
C) Vrai : On a les hybridations suivantes :



D) Faux : On a :



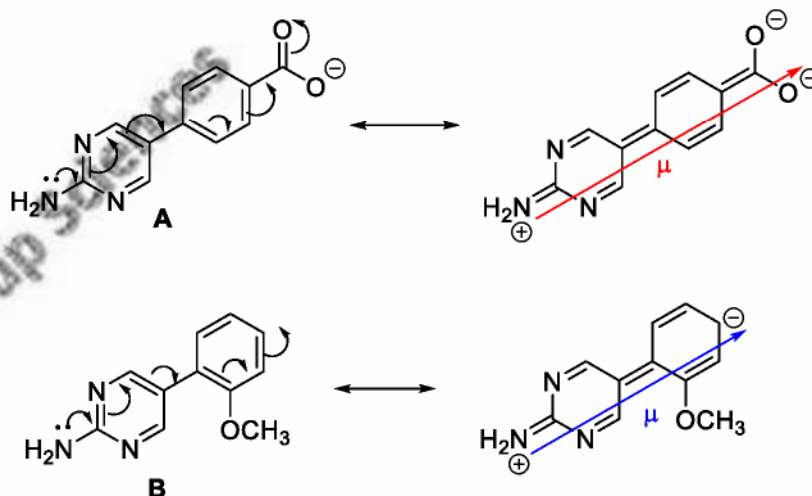
E) Faux : On a :



L'ordre de représentativité croissant est donc : $\text{A} < \text{B} < \text{D} < \text{C}$

Question 8 :

A) Vrai, B) Faux et C) Vrai : On peut écrire les formes mésomères suivantes :



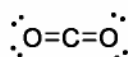
La délocalisation implique plus d'électrons dans le composé **A** que dans le composé **B**. L'énergie de résonance est donc plus importante pour le composé **A**.

D) Faux : Il est **impossible de délocaliser** la charge négative du composé **A** en raison d'une alternance $\sigma-\sigma$.

E) Faux

Question 9 :

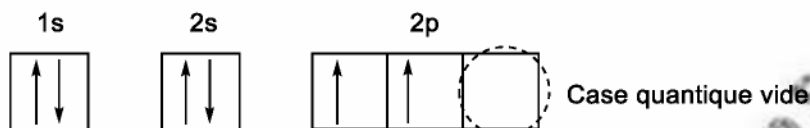
A) Vrai : La structure de Lewis de CO_2 est :



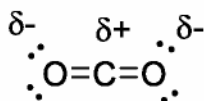
L'atome de carbone est de type AL2.

B) Faux : La molécule est de type AL2. Il s'agit d'une géométrie **linéaire**.

C) Vrai : Le numéro atomique du carbone est $Z = 6$. Sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^2$. On a donc les cases quantiques suivantes :



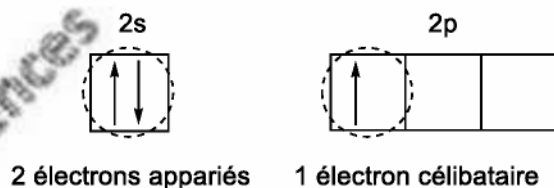
D) Faux : L'atome d'oxygène est **plus électronégatif** que l'atome de carbone. On a donc :



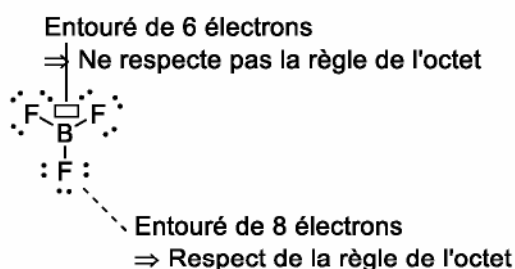
E) Faux : En raison de la géométrie linéaire de CO_2 , la molécule est **apolaire**. De même, CS_2 est de géométrie linéaire et son moment dipolaire est nul.

Question 10 :

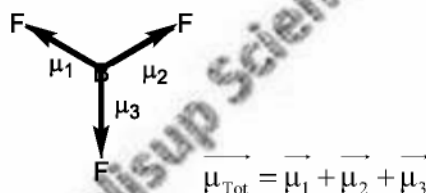
A) Vrai : Le numéro atomique du bore est $Z = 5$. Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^1$. On a donc les cases quantiques de valence suivantes :



B) Faux : La structure de Lewis de BF_3 est :



C) Vrai : La molécule est de géométrie trigonale plane, avec des angles de 120° . Le moment dipolaire de la molécule est donc nul.



D) Faux : L'atome de fluor est **plus électronégatif** que l'atome de bore. Le moment dipolaire d'une liaison B-F est **orienté vers l'atome de fluor**.

E) Vrai : L'atome de bore est plus électronégatif que l'atome d'aluminium. La liaison B-F est donc moins polarisée que la liaison Al-F.

Question 11 :

A) Faux : La structure de Lewis de NH_3 est :



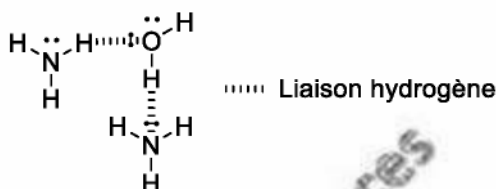
L'atome d'azote est de type AL3E1 . La molécule est de **géométrie tétraédrique** et tous les atomes ne sont pas dans le même plan.

B) Faux : La structure de Lewis de H_2O est :



L'atome d'oxygène est de type AL2E2 . La molécule est de géométrie tétraédrique. En raison de la présence de deux doublets non liants, les angles sont **inférieurs à $109^\circ 30'$** .

C) Vrai : On peut avoir les liaisons hydrogène suivantes :



D) Faux : Il n'est **pas possible** d'établir de liaisons hydrogène avec HCl .

E) Vrai

Question 12 :

A) Vrai : Dans l'eau à pH 8, la cadavérine est chargée positivement, alors qu'elle est neutre dans l'eau à pH 12. Or, l'eau solubilise encore mieux les espèces ionisées que les espèces neutres. Par conséquent, la cadavérine est plus soluble dans l'eau à pH 8 qu'à pH 12.

B) Faux : L'analogue de la cadavérine est une espèce apolaire, car elle n'est constituée que d'atomes de carbone et d'hydrogène. Or, une espèce apolaire est **plus soluble dans un solvant apolaire** que dans un solvant polaire.

C) Vrai : La cadavérine est une espèce polaire, puisqu'elle comporte des groupements polaires avec NH_2 ou NH_3^+ . Elle est donc plus soluble dans un solvant polaire, alors que l'analogue de la cadavérine, apolaire, est plus soluble dans un solvant apolaire.

D) Faux : A pH = 8, la cadavérine est protonée. Par conséquent, l'atome d'azote est chargé positivement. Il ne possède **pas de doublet non liant** : il ne **peut pas être accepteur** de liaison hydrogène.

E) Vrai : A pH = 12, la cadavérine n'est pas protonée. Par conséquent, l'atome d'azote possède un doublet non liant : il peut être accepteur de liaison hydrogène.

Question 13 :

A) Vrai

B) Faux : L'effet mésomère correspond à une polarisation du **système π** .

C) Faux : L'effet inductif se transmet de proche en proche, mais il s'atténue rapidement avec la distance.

D) Vrai

E) Vrai

Question 14 :

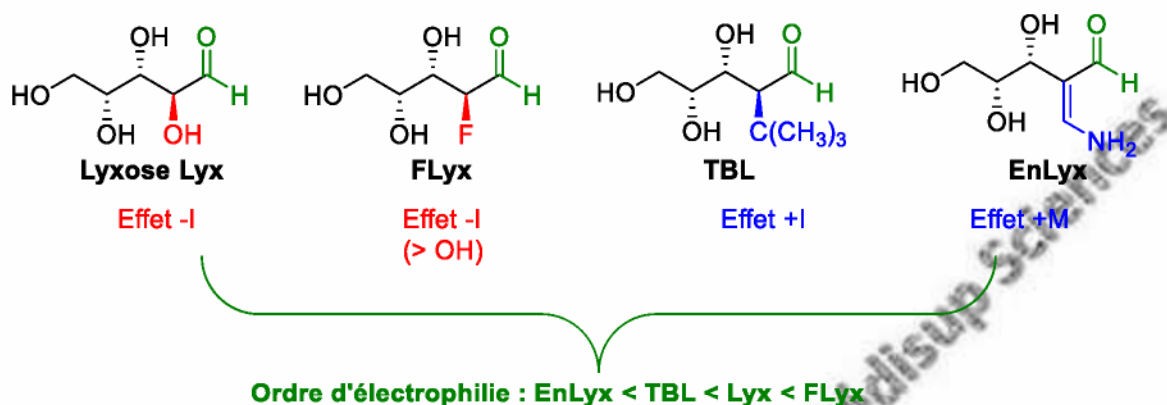
A) Vrai

B) Faux : Au sein d'EnLyx, l'atome d'azote exerce un **effet mésomère donneur** sur l'atome de carbone C(1).

C) Faux : On peut écrire la forme mésomère suivante :



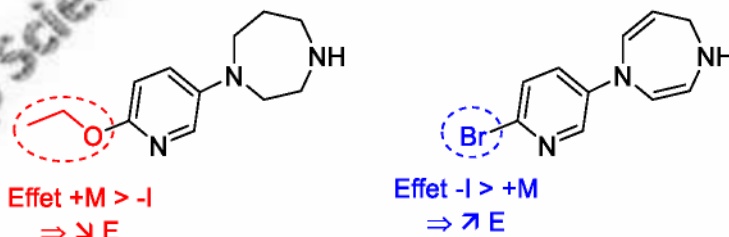
D) Vrai et E. Faux : L'électrophilie est augmentée par les effets inductifs attracteurs et par les effets mésomères accepteurs. Pour les différents composés, on a :



Question 15 :

A) Faux : Dans le cas d'un halogène, l'effet inductif est plus important que l'effet mésomère. Ainsi, pour le composé **10**, c'est l'**effet inductif attracteur** qui **augmente l'électrophilie** de l'atome de carbone C(a).

Dans le cas d'un atome d'oxygène, l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif. Ainsi, l'**effet mésomère donneur diminue l'électrophilie** de l'atome de carbone C(a).



B) Faux : Au sein du composé **11**, les atomes de fluor et d'azote N(1) sont tous deux **mésomères donneurs**. Par conséquent, il est **impossible d'écrire une forme mésomère** les impliquant **simultanément**.

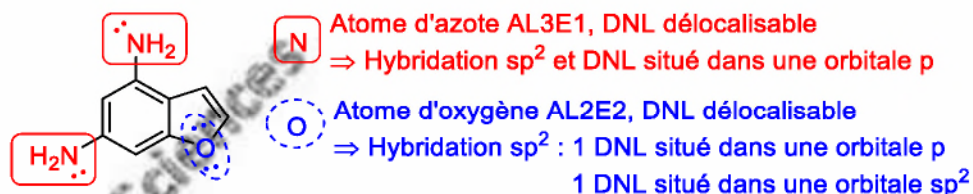
C) Vrai : L'atome de fluor présente un **effet inductif attracteur plus important** que l'atome de brome. Par conséquent, la polarisation de la liaison C(a)–H est **plus importante** dans le composé **11** que dans le composé **10**.

D) Vrai : Le doublet non liant de l'atome d'azote N(1) est **délocalisé**, à la différence de celui de l'atome d'azote N(2). Par conséquent, l'atome d'azote N(1) est **moins basique** que l'atome d'azote N(2).

E) Vrai

Question 16 :

A) Vrai : On a :

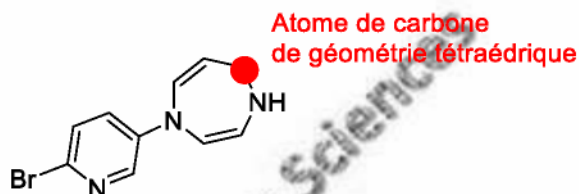


Le composé comporte donc **3 doublets non liants délocalisables** et **4 doubles liaisons délocalisables**, ce qui correspond à $3 \times 2 + 4 \times 2 = 14$ électrons délocalisables.

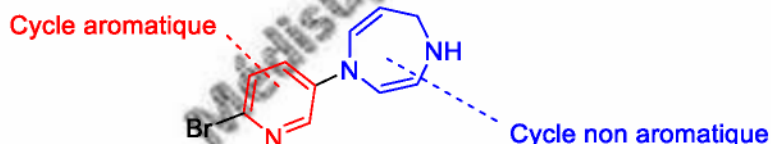
B) Faux : L'aromaticité du composé comporte **10 électrons délocalisables**.

C) Vrai : Tous les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule sont hybridés sp^2 et de **géométrie trigonale plane**. La molécule est donc **plane**.

D) Faux : La présence d'un **atome de carbone** de géométrie **tétraédrique** conduit à une molécule non totalement plane :

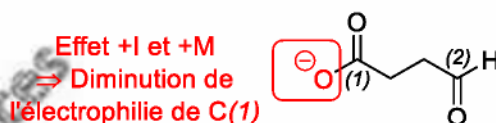


E) Faux : Un seul des deux cycles est **aromatique** :

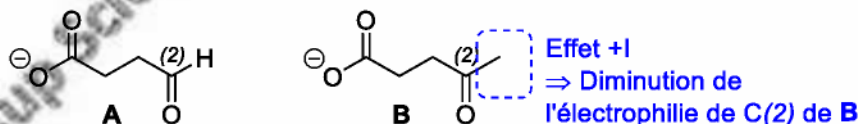


Question 17 :

A) Faux :



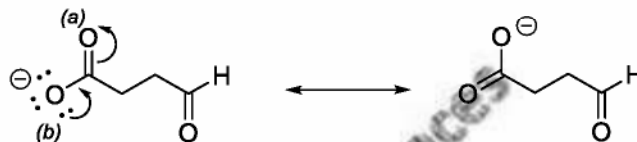
B) Vrai :



C) Faux :



D) Vrai : On peut écrire les **formes mésomères équivalentes** suivantes :



Les formes mésomères étant équivalentes, les **atomes d'oxygène** sont équivalents.

E) Faux : Les atomes d'oxygène sont équivalents : ils possèdent donc la **même réactivité**, et donc la **même nucléophilie**.

Question 18 :

A) Vrai : Le doublet non liant de l'atome d'azote **N(1)** n'est **pas délocalisable** alors que celui de l'atome d'azote **N(2)** l'est. L'atome d'azote **N(1)** est donc **plus basique** que l'atome d'azote **N(2)**.

B) Faux : Au sein de la nitrogiroline, le groupement NO_2 exerce un effet mésomère accepteur et un effet inductif attracteur alors qu'au sein de la giroline, le groupement NH_2 exerce un effet mésomère donneur prépondérant. L'atome d'azote **N(1)** de la nitrogiroline est donc **moins basique** que celui de la giroline.

C) Faux : Au sein de la giroline, c'est l'**effet mésomère donneur** du groupement NH_2 qui est **prépondérant**, et qui contrôle l'augmentation du pK_a entre la giroline et la deazagirolle.

D) Vrai : Au sein de la nitrogiroline, l'effet mésomère accepteur du groupement NO_2 est prépondérant par rapport à son effet inductif attracteur. La différence de pK_a entre la deazagirolle et la nitrogiroline s'explique donc bien principalement par l'effet mésomère accepteur du groupement NO_2 .

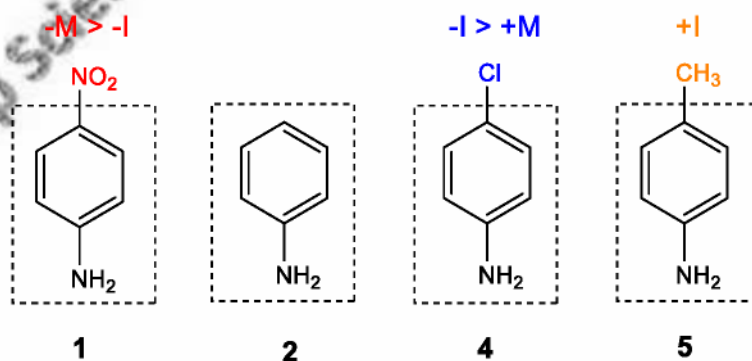
E) Faux : Le groupement OH n'est **pas conjugué**, ni avec le groupement Cl dans la giroline, ni avec le groupement NH_2 dans l'aminogirolle. Ce n'est donc pas un effet mésomère qui permet d'expliquer la différence de pK_a .

Question 19 :

Réponse A :

Le **doublet non liant** de l'atome d'azote du composé **3** n'est **pas délocalisable**. Le composé **3** est donc le **composé le plus basique**.

Pour les composés **1, 2, 4** et **5**, on a les effets inductifs et mésomères suivants :



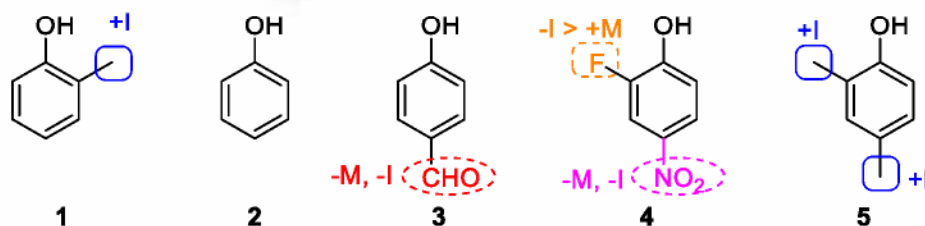
Les effets mésomères l'emportent sur les effets inductifs, sauf dans le cas des halogènes. Or, les effets attracteurs et accepteurs augmentent la polarisation des liaisons $\text{N}^+\text{-H}$ des formes acides correspondantes. Par conséquent, ils diminuent le pK_a des différents composés. On a donc l'ordre croissant des pK_a suivant :

$$1 < 4 < 2 < 5 < 3$$

Question 20 :

Réponse C :

On a les effets inductifs et mésomères suivants :



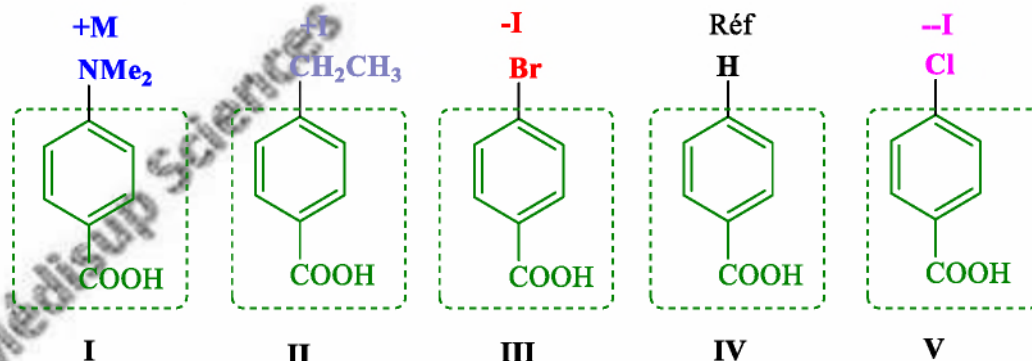
Or, des **effets attracteurs** (mésomères ou inductifs) **augmentent l'acidité des phénols**, donc **diminuent leur pK_a** . Par conséquent, on a l'ordre des pK_a suivants :

$$4 < 3 < 2 < 1 < 5$$

Question n°21 :

Réponse D :

On a les effets inductifs et mésomères suivants sur les différents composés :



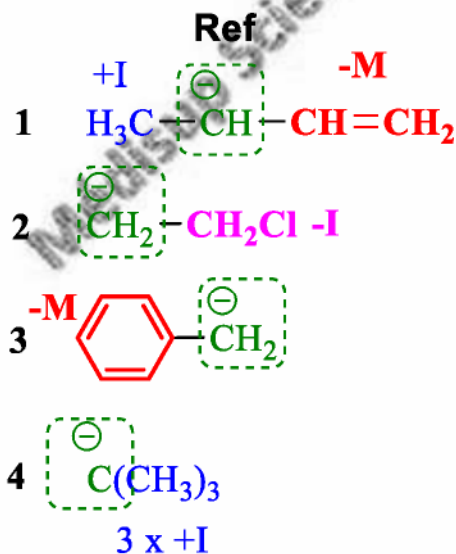
L'acidité augmente en cas de présence de groupements attrapeurs. Par conséquent, on a l'ordre d'acidité croissant suivant :



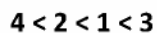
Question n°22 :

Réponse E :

On a les effets inductifs et mésomères suivants sur les différents composés :



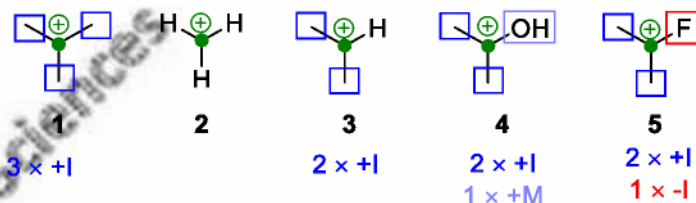
Un carbanion est d'autant plus stabilisé qu'il y a de groupements attrapeurs. Par conséquent, on a l'ordre de stabilité croissant suivant :



Question 23 :

Réponse B :

On a les effets inductifs et mésomères suivants sur les différents composés :



Un carbocation est d'autant plus stabilisé qu'il y a de groupements donneurs. Par conséquent, on a l'ordre de stabilité croissant suivant :

$$5 < 2 < 3 < 1 < 4$$

Question 24 :

A) Vrai

B) Faux : La concentration est une variable d'état **intensive**.

C) Faux : Les variables d'état **extensives** sont additives et définies sur l'ensemble du système.

D) Faux : De manière générale, l'énergie thermique n'est pas une fonction d'état.

E) Faux

Dans un système isolé, une transformation est accompagnée d'une variation d'entropie **positive**.

Question 25 :

A) Vrai : On a :

$$K_{(3)} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_3}{RT}\right) = \exp\left(\frac{8}{2,5}\right) = \exp(3,2) = 25$$

B) Faux : Lorsque la réaction est réalisée dans les conditions standard, les **concentrations initiales des réactifs et des produits est égale à 1 mol.L⁻¹**. On a donc le tableau d'avancement suivant :

	1 + 2 ⇌ 3 + H₂O			
Etat initial	1	1	1	1
Equilibre	1 - x	1 - x	1 + x	1 + x

$$K = \frac{[3]_{\text{éq}}[H_2O]_{\text{éq}}}{[1]_{\text{éq}}[2]_{\text{éq}}} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \Leftrightarrow \frac{1+x}{1-x} = \sqrt{K}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{\sqrt{K}-1}{\sqrt{K}+1} = \frac{\sqrt{25}-1}{\sqrt{25}+1} = \frac{5-1}{5+1} = \frac{4}{6} = 0,67$$

$$[3]_{\text{éq}} = 1+x = 1,67 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [1]_{\text{éq}} = [2]_{\text{éq}} = 1-x = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$$

C) Faux : L'eau étant le **solvant**, sa concentration n'apparaît pas dans l'écriture de la constante d'équilibre car son **activité vaut 1**. On a donc :

$$K = \frac{[3]_{\text{éq}}}{[1]_{\text{éq}}[2]_{\text{éq}}}$$

D) Vrai : Lorsque la réaction est menée dans l'eau, on peut dresser le tableau d'avancement suivant :

	1 + 2 ⇌ 3 + H₂O			
Etat initial	1	1	1	/
Equilibre	1 - x	1 - x	1+x	/

On a :

$$K = \frac{[3]_{\text{éq}}}{[1]_{\text{éq}}[2]_{\text{éq}}} = \frac{1+x}{(1-x)^2} \Leftrightarrow K \times x^2 - (2K+1)x + K - 1 = 0 \Leftrightarrow 25 \times x^2 - 51x + 24 = 0$$

$$\text{Le déterminant vaut : } \Delta = 51^2 - 4 \times 25 \times 24 = 2601 - 2400 = 201$$

On a donc :

$$x = \frac{51 - \sqrt{201}}{50} = \frac{51 - 14}{50} = 0,74$$

$$[3]_{\text{éq}} = 1,74 \text{ mol.L}^{-1} = 1,8 \pm 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [1]_{\text{éq}} = [2]_{\text{éq}} = 1-x = 0,26 \text{ mol.L}^{-1} = 0,2 \pm 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

E) Faux

Lorsque la réaction est réalisée dans les proportions stoechiométriques à partir de 1 mole de **1** dans l'eau, on peut écrire le tableau d'avancement suivant :

	1 + 2 ⇌ 3 + H₂O			
Etat initial	1	1	0	/
Equilibre	1 - x	1 - x	x	/

On a :

$$K = \frac{[3]_{\text{eq}}}{[1]_{\text{eq}}[2]_{\text{eq}}} = \frac{x}{(1-x)^2} \Leftrightarrow K \times x^2 - (2K+1)x + K = 0 \Leftrightarrow 25x^2 - 51x + 25 = 0$$

Le déterminant vaut : $\Delta = 51^2 - 4 \times 25 \times 25 = 2601 - 2500 = 101$

On a donc :

$$x = \frac{51 - \sqrt{101}}{50} = \frac{41}{50} = 0,82$$

$$[3]_{\text{eq}} = 0,82 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[1]_{\text{eq}} = [2]_{\text{eq}} = 1 - x = 0,18 \text{ mol.L}^{-1}$$

Question 26 :

A) Faux : On a les tableaux d'avancement suivants pour les réactions (7) et (8) :

	L-SAC	+	NAD ⁺	+	H ₂ O	→	Glu	+	Hex	+	H ⁺	+	NADH
Etat initial	1.10 ⁻⁶		20.10 ⁻⁶		/		0		0		Fixé		0
Après (7)	0		19.10 ⁻⁶		/		1.10 ⁻⁶		1.10 ⁻⁶		Fixé		1.10 ⁻⁶

	Hex	+	NAD ⁺	+	H ₂ O	→	AmAd	+	2 H ⁺	+	NADH
Etat initial	1.10 ⁻⁶		19.10 ⁻⁶		/		1.10 ⁻⁶		Fixé		1.10 ⁻⁶
Après (8)	0,2.10 ⁻⁶		18,2.10 ⁻⁶		/		1,8.10 ⁻⁶		Fixé		1,8.10 ⁻⁶

A l'équilibre, on a donc $[NADH] = 1,8.10^{-6} \text{ M}$ et $[Hex] = 0,2.10^{-6} \text{ M}$

B) Vrai

C) Faux : On a :

$$K_{(8)} = \frac{[AmAd]_{\text{eq}} \cdot [NADH]_{\text{eq}} \cdot [H^+]_{\text{eq}}^2}{[Hex]_{\text{eq}} \cdot [NAD^+]_{\text{eq}}} = \frac{1,8.10^{-6} \times 1,8.10^{-6} \times 1.10^{-7 \times 2}}{0,2.10^{-6} \times 18,2.10^{-6}} = \frac{81.10^{-14}}{91} \approx 0,9.10^{-14}$$

D) Vrai : On a :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{0,8.10^{-6}}{1.10^{-6}} = 80\%$$

E) Faux : La **constante d'équilibre** d'une réaction **ne dépend que de la température**. Une augmentation de la concentration initiale en réactif ne conduit pas à une modification de la constante d'équilibre.

Question 27 :

A) Faux et B) Vrai : HCl, H₂S et Cl₂ sont des gaz alors que S est un solide. On a donc :

$$K_{(a)} = \frac{p(\text{HCl})_{\text{éq}}^2}{p(\text{H}_2\text{S})_{\text{éq}} \cdot p(\text{Cl}_2)_{\text{éq}}}$$

C) Faux et D) Vrai : O₂, C₂H₄ et CO₂ sont des gaz et H₂O est le solvant :

$$K_{(b)} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{éq}} \cdot p(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{éq}}^3}{[\text{CGL}]_{\text{éq}} \cdot p(\text{O}_2)_{\text{éq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{éq}}}$$

E) Vrai : Lorsque H₂O n'est pas le solvant :

$$K_{(b)} = \frac{p(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{éq}} \cdot p(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{éq}}^3 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{CGL}]_{\text{éq}} \cdot p(\text{O}_2)_{\text{éq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{éq}}}$$

Question 28 :

A) Faux et B) Vrai : On a :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{15}{2,5}\right) = \exp(-6) = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

C) Faux : Lorsque la réaction est menée dans les **conditions standard** à pH = 4, alors les **concentrations initiales** des réactifs et des produits (hormis H⁺) est égale à **1 mol.L⁻¹**. Dans ces conditions, on a le tableau d'avancement suivant :

	Malate + NAD ⁺ ⇌ Oxaloacétate + H ⁺ + NADH				
Etat initial	1	1	1	Fixé	1
Equilibre	1 - x	1 - x	1 + x	Fixé	1 + x

A l'équilibre, on a :

$$K = \frac{[\text{Oxaloacétate}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{NADH}]_{\text{éq}}}{[\text{Malate}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NAD}^+]_{\text{éq}}} = \frac{(1+x) \cdot 10^{-4} \cdot (1+x)}{(1-x) \cdot (1-x)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} = K \cdot 10^4 \Leftrightarrow \frac{1+x}{1-x} = \sqrt{K \cdot 10^4}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{\sqrt{K \cdot 10^4} - 1}{\sqrt{K \cdot 10^4} + 1} = \frac{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4} - 1}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4} + 1} = \frac{5-1}{5+1} = \frac{2}{3}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Oxaloacétate}]_{\text{éq}} = 1 + x = 1,67 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{Malate}]_{\text{éq}} = 1 - x = 0,33 \text{ mol.L}^{-1}$$

D) Vrai : Dans ces conditions, on a le tableau d'avancement suivant :

	Malate + NAD ⁺ ⇌ Oxaloacétate + H ⁺ + NADH				
Etat initial	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	0	Fixé	0
Equilibre	10 ⁻⁴ - x	10 ⁻⁴ - x	x	Fixé	x

A l'équilibre, on a :

$$K = \frac{[\text{Oxaloacétate}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{NADH}]_{\text{éq}}}{[\text{Malate}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NAD}^+]_{\text{éq}}} = \frac{x \cdot 10^{-4} \cdot 1 + x}{(10^{-4} - x) \cdot (10^{-4} - x)}$$

$$\Leftrightarrow \frac{x^2}{(10^{-4} - x)^2} = K \cdot 10^4 \Leftrightarrow \frac{x}{10^{-4} - x} = \sqrt{K \cdot 10^4}$$

$$\Leftrightarrow x = \frac{10^{-4} \cdot \sqrt{K \cdot 10^4}}{\sqrt{K \cdot 10^4} + 1} = \frac{10^{-4} \cdot \sqrt{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^4} + 1} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{5 + 1} = 0,84 \cdot 10^{-4}$$

$$\Leftrightarrow [\text{Oxaloacétate}]_{\text{éq}} = x = 0,84 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

E) Faux : Le **taux de conversion** correspond au **rapport** entre la **quantité de réactif limitant ayant réagi** sur la **quantité de réactif limitant initial**. On a donc :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{n_{\text{Malate, réagi}}}{n_{\text{Malate, initial}}} = \frac{x}{10^{-4}} = 84\%$$

Question 29 :

A) Vrai : On a le tableau d'avancement suivant :

	CGL	+	NADH	+	NH ₄ ⁺	+	H ⁺	→	GLU	+	NAD ⁺	+	H ₂ O
Etat initial	4.10 ⁻⁵		2.10 ⁻²		10 ⁻¹		Fixé pH 6		1.10 ⁻⁵		4.10 ⁻⁶		/
Equilibre	4.10 ⁻⁵ - x		2.10 ⁻² - x		10 ⁻¹ - x		Fixé		1.10 ⁻⁵ + x		4.10 ⁻⁶ + x		/

Lorsque l'équilibre est atteint, le taux de conversion vaut 75%. Or, le taux de conversion correspond au rapport entre la quantité de réactif limitant ayant réagi sur la quantité de réactif limitant initial. Le réactif limitant étant CGL, l'avancement maximal x vérifie donc :

$$x = 75\% \times 4.10^{-5} = 3.10^{-5}$$

A l'équilibre, on a donc les concentrations suivantes :

$$[\text{CGL}] = 1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{NADH}] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{NH}_4^+] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{GLU}] = 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{NAD}^+] = 3.4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

B) Vrai : La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[\text{GLU}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NAD}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CGL}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NADH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{éq}}} = \frac{4.10^{-5} \times 3.4.10^{-5}}{1.10^{-5} \times 2.10^{-2} \times 10^{-1} \times 10^{-6}} = 6.8.10^4$$

C) Faux : A l'état initial, le quotient de réaction vaut :

$$\Gamma = \frac{[\text{GLU}] \cdot [\text{NAD}^+]}{[\text{CGL}] \cdot [\text{NADH}] \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}^+]} = \frac{1.10^{-5} \times 4.10^{-6}}{4.10^{-5} \times 2.10^{-2} \times 10^{-1} \times 10^{-6}} = 500$$

D) Faux : L'enthalpie libre de la réaction vérifie :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Gamma = -RT \ln K + RT \ln \Gamma$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G = -2,5 \times \ln 6.8.10^4 + 2,5 \times \ln 500 = -2,5 \times 11 + 2,5 \times 6 = -12,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

E) Faux : La constante d'équilibre ne dépend que de la température. Elle n'est pas modifiée si on augmente la concentration initiale en CGL.