

Fiche de présentation 2.5.a

Classe : Terminale	Enseignement : Chimie-biochimie-sciences du vivant
---------------------------	---

THEME du programme : 2 - Les systèmes vivants échangent de la matière et de l'énergie	Sous-thème : 2-5
--	------------------

Enthalpie libre standard de réaction.

Extrait du BOEN

Type de ressource

- *Complément scientifique à destination des enseignants*

Résumé du contenu de la ressource (et conditions de mise en œuvre si besoin)

Mots clés de recherche : thermodynamique chimique, enthalpie libre standard de réaction, constante d'équilibre, déplacements d'équilibre, évolution spontanée

Provenance : Académie de Montpellier

Adresse du site académique : <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr> , SVT ?, Biotechnologie ?

Enthalpie libre standard de réaction

Généralités de Thermodynamique.

Réversibilité/Irréversibilité.

La **réversibilité** d'une transformation, ou son irréversibilité, sont des notions propres à la thermodynamique. Pour éviter toute confusion, il convient alors d'employer le terme **renversable** pour désigner une réaction chimique pouvant se produire dans deux sens opposés.

Une **transformation est réversible** si elle peut être effectuée point par point dans un sens ou dans l'autre. Autrement dit, on peut passer de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B, ou de B à A en empruntant exactement le même chemin. Pour cela, le chemin emprunté doit être une succession d'états d'équilibre. A chaque instant, on est donc capable de connaître les valeurs des variables du système, car le système est en équilibre avec l'extérieur.

Une **transformation irréversible** est alors une transformation au cours de laquelle le système n'est pas en équilibre. On peut donc noter d'emblée que toute transformation est irréversible, puisque sans cela il n'y aurait pas d'évolution ! Induire un déséquilibre est nécessaire pour mener à bien la transformation.

On distingue les transformations quasi-statiques des transformations réversibles :

- au cours d'une transformation quasi-statique, l'évolution est si lente qu'on peut considérer à tout instant que le système est à l'équilibre interne. C'est-à-dire qu'à chaque instant ses variables intensives (T,P, concentrations, ...) sont définies et connues.
- si de plus la transformation est réversible, alors le système est en équilibre, à tout instant, avec l'extérieur.

Exemple analogique : on emploie souvent, pour faire la distinction, l'exemple d'un lac de rétention que l'on viderait en ouvrant un robinet : dans le lac, le niveau d'eau est uniforme. Le système semble à l'équilibre. Pourtant au niveau du robinet il n'y a pas d'équilibre, et cette partie du système montre que la transformation n'est pas réversible car l'équilibre n'est pas établi avec l'extérieur.

Exemple physique : si on voulait faire chauffer un système de manière réversible, il faudrait que la source de chaleur en contact avec le système soit à tout instant à la même température que ce système. Cela ne permettrait évidemment pas la transformation, mais on peut se rapprocher de la réversibilité en réalisant cette opération le plus lentement possible.

La réaction chimique.

La réaction chimique est fondamentalement un phénomène **irréversible** : si l'on envisage d'inverser une réaction, ce ne sera jamais par le même chemin : on va par exemple placer en excès un des produits de la réaction, donc changer la composition, ou réaliser une électrolyse, donc modifier la façon dont les échanges d'énergie ont eu lieu.

Une réaction dont on peut, en modifiant les conditions, modifier l'avancement, dans un sens ou un autre, sera appelée "renversable", et non "réversible", terme qu'on réservera aux transformations thermodynamiques. Ceci pour bien insister sur le fait que toute transformation au cours de laquelle il se produit une réaction chimique est irréversible.

Irréversibilité et information.

L'irréversibilité est associée à une perte d'information sur le déroulement de la transformation : si le système n'est pas à l'équilibre, on ne peut connaître la valeur de ses variables d'état.

L'irréversibilité d'une transformation peut se déterminer en se posant la question suivante : connaît-on tout au long de la transformation la valeur de toutes les variables du système ? Si non, la transformation est irréversible.

Exemples : au cours d'une réaction chimique exothermique et assez rapide, on ne connaît pas la valeur de la température au cours de la transformation, tout simplement parce que définir la température du système n'a pas de sens : elle n'est pas uniforme ! Il en est de même pour la pression ou les concentrations.

Au fond, l'irréversibilité traduit notre incapacité à décrire précisément les phénomènes microscopiques. On en est réduit à des considérations statistiques, d'où le rôle de l'entropie, qui mesure l'état de désordre du système.

Deuxième principe de la thermodynamique.

On peut définir pour un système une fonction d'état appelée entropie, notée S, extensive et additive, dont la variation au cours d'une transformation suit la loi suivante :

$$\Delta S = S_e + S_i \text{ où :}$$

$$S_e = \int \frac{\delta Q}{T_s}$$

• **S_e est l'entropie d'échange**, calculée comme où δQ désigne le transfert thermique reçu par le système, et T_s la température de la surface entre le système et l'extérieur, identifiée à la température extérieure. Ce terme se calcule à partir du moment où on connaît δQ , ce qui peut poser problème étant donné qu'il met en jeu des phénomènes microscopiques. Le premier principe permet de le calculer grâce au calcul du travail reçu.

- S_i est l'entropie créée par l'irréversibilité de la transformation. On ne peut calculer directement ce terme. Il mesure notre manque d'information sur l'évolution du système. On peut simplement dire qu'il est nul si la transformation est réversible, positif si elle est irréversible. Pour le calculer, on calcule la variation de S , en utilisant le fait que celle-ci est une fonction d'état (à condition de connaître cette fonction), et on calcule l'entropie d'échange.

Systemes.

Un **système fermé** n'échange pas de matière avec l'extérieur. Il peut cependant échanger de l'énergie.

Un **système ouvert** peut échanger matière et énergie.

Un **système isolé** n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

État standard.

L'**état standard, pour le chimiste** (et défini par l'IUPAC) est un état fictif du système dans lequel tous les constituants sont pris dans leur état standard. L'état standard d'un constituant dépend de sa nature :

- Gaz : gaz parfait pur sous la pression standard (1 bar).
- Liquide : liquide pur sous la pression standard (1 bar).
- Solide : solide pur sous la pression standard (1 bar).
- Solutés : soluté seul, molalité de 1 mol/kg (soit une mol/L dans l'eau), se comportant comme s'il était très dilué (son activité vaut $c/c^\circ=1$) sous la pression standard (1 bar).

L'état standard d'un constituant est donc souvent fictif (le modèle du gaz parfait ne marche pas à la pression de 1 bar). Il en est de même pour l'état standard du système.

Remarque : l'état standard, pour le chimiste, n'est pas défini par sa température. Il existe donc un état standard par température et les grandeurs standard sont dépendantes de la température.

L'utilité de l'état standard est de servir de référence dans les calculs et on trouvera ces grandeurs standard tabulées, souvent à 298K, avec les données nécessaires pour les recalculer à une autre température.

En bioénergétique, l'état standard est pris à 37°C, dans une solution de pH=7.

Pour distinguer les deux définitions de l'état standard, on utilise la notation $^\circ$ en chimie et $^{\circ\circ}$ en biologie.

Évolution spontanée d'un système en réaction chimique.

Critère d'évolution.

Un système en réaction chimique suit bien sûr le deuxième principe. On considère un système fermé, siège d'une unique réaction chimique. Les sources d'irréversibilité sont nombreuses : la réaction chimique provoque des échanges d'énergie qui, s'ils sont rapides, vont modifier de manière non uniforme et rapide la pression et la température. On est donc loin d'une situation d'équilibre.

Quand on écarte toutes ces sources d'irréversibilité, et qu'il ne reste que la réaction chimique, l'entropie créée est de la forme :

$$\delta S_i = A \times d\xi \text{ avec } \xi \text{ l'avancement de la réaction.}$$

A est appelée **affinité chimique**.

Cette expression reflète simplement qu'au premier ordre, l'entropie créée est proportionnelle à l'avancement.

Au cours d'une transformation spontanée, on a $\delta S_i > 0$ donc :

- Si $A > 0$ alors $d\xi > 0$: la réaction a lieu dans le sens direct.
- Si $A < 0$ alors $d\xi < 0$: la réaction a lieu dans le sens indirect.

Enthalpie libre et évolution spontanée.

L'enthalpie libre est une fonction d'état définie par $G = H - TS$

On peut montrer que, à température et pression constantes, dans un système fermé :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$\delta S_i = -dG = -\Delta_r G d\xi$ avec $\Delta_r G$ appelée enthalpie libre de réaction.

Une transformation spontanée se caractérise donc par une évolution telle que $dG < 0$: le système évolue vers un minimum d'enthalpie libre.

À l'équilibre on n'a plus de création d'entropie donc $\Delta_r G = 0$.

Enthalpie libre standard de réaction.

L'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G^\circ$, est une valeur particulière prise par l'enthalpie libre de réaction, lorsque le système est à l'état standard. L'état standard est un état fictif dans lequel tous les constituants ont une activité égale à 1. On relie $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$ par :

$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$, où Q_r est le quotient réactionnel.

$\Delta_r G^\circ$ est la valeur prise par l'enthalpie libre standard de réaction à 37° C et à pH=7.

Condition d'équilibre.

La condition d'équilibre s'écrit donc : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_r$ soit encore $Q_r = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$

On appelle constante d'équilibre notée $K^\circ(T)$ la grandeur $K^\circ(T) = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT)$

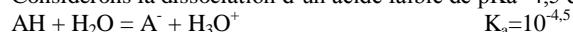
On a donc à l'équilibre $K^\circ(T) = Q_r$.

Remarque : il est possible que la condition d'équilibre ne soit jamais atteinte, par exemple lorsque l'un des réactif vient à manquer.

Exemples et applications.

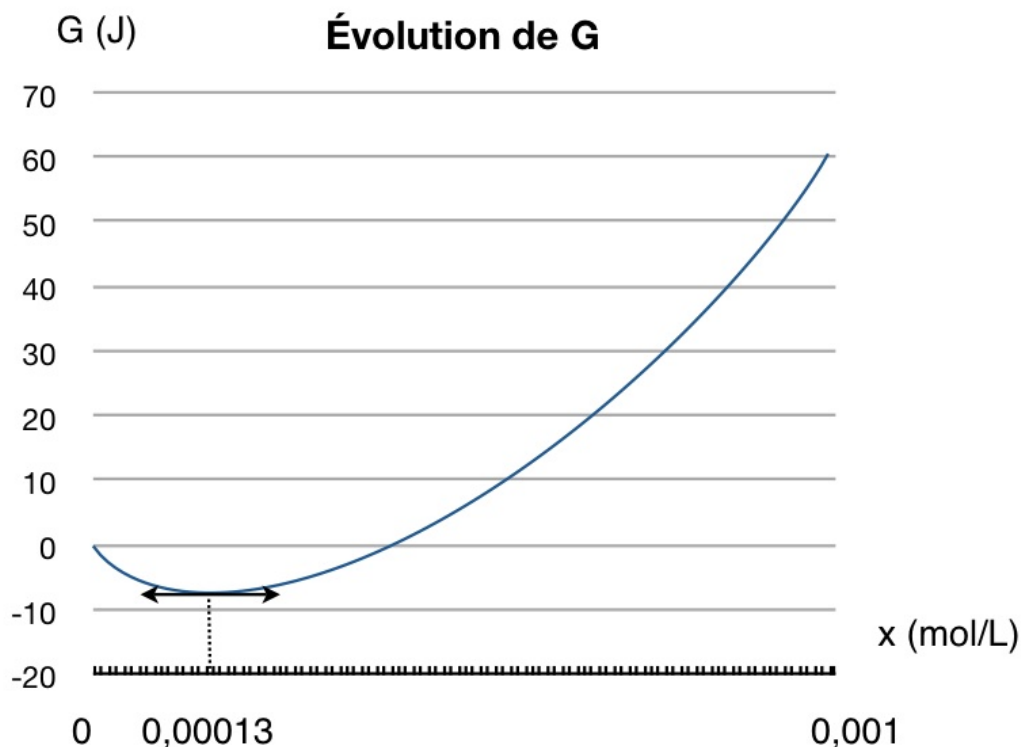
Dissociation d'un acide faible.

Considérons la dissociation d'un acide faible de $pK_a=4,5$ dans l'eau :



Avec comme conditions initiales : $[AH]=0,001$ mol/L, $[A^-]=[H_3O^+]=0$ mol/L.

Le tracé de G en fonction de x, avancement volumique, donne :



Le minimum de G correspond à $\Delta_r G=0$ ou $K^\circ=Q_r$.

Note : la courbe tracée utilise l'intégration de $\Delta_r G$ en fonction de x. La valeur initiale de G a été fixée arbitrairement à 0 pour faciliter le tracé.

Enthalpie libre standard de réaction et prédiction de réaction.

$\Delta_r G^\circ$ ne permet pas a priori de prédire l'évolution du système, c'est $\Delta_r G$ qui joue ce rôle. Cependant, si $\Delta_r G^\circ$ est très négatif, il est probable que $\Delta_r G$ le soit aussi ; si $\Delta_r G^\circ$ est très positif, il est probable que $\Delta_r G$ le soit aussi. Un raisonnement sur $\Delta_r G^\circ$ a alors de grandes chances de

donner une bonne prédiction. Notons que ce type de raisonnement est identique à celui qui consiste à affirmer que si une constante d'équilibre est grande la réaction se fait dans le sens direct, si elle est très petite dans le sens indirect.

$\Delta_r G^\circ$	Type	$K^\circ(T)$	$d\xi$	Sens
$\ll 0$	exergonique	$\gg 1$	> 0	direct
$\gg 0$	endergonique	$\ll 1$	< 0	indirect

Que signifie $\Delta_r G^\circ \ll 0$? On a coutume de dire qu'une réaction de type $A + B = C + D$, avec une constante d'équilibre de 10^4 peut être considérée comme quantitative. À température ambiante, cela veut dire que : $\Delta_r G^\circ < -RT \ln(10000)$ soit environ -23 kJ/mol . Une telle valeur peut donc être considérée comme déjà élevée.

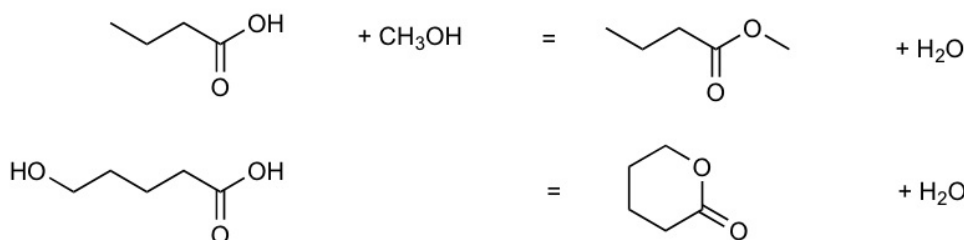
Quels facteurs favorisent la réaction ?

Une réaction se déroule si elle permet de diminuer l'enthalpie libre du système, c'est-à-dire si $\Delta_r G^\circ$ est très négatif. Or $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$. On en déduit donc deux possibilités :

- $\Delta_r H^\circ \ll 0$: la réaction est très exothermique. La réaction est favorisée car les produits formés sont stables et leur formation libère de l'énergie.
- $\Delta_r S^\circ \gg 0$: la réaction est favorisée car sa réalisation augmente le désordre du système.

Réaction d'estérification.

Comparons les réactions d'estérification et de lactonisation suivantes :

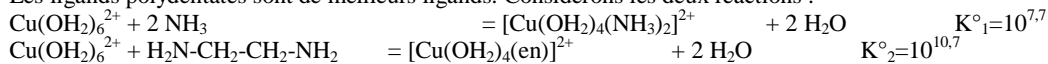


Lors de ces deux réactions, les liaisons créées et détruites sont identiques : liaisons OH de l'alcool remplacée par OC dans l'ester, liaison CO de l'acide remplacée par HO dans l'eau. L'enthalpie standard de réaction est donc la même dans les deux réactions. Le fait que les liaisons formées soient identiques aux liaisons cassées explique d'ailleurs que l'enthalpie standard de réaction soit quasiment nulle (réaction athermique) et donc que l'équilibre soit peu sensible à une variation de température.

La constante d'équilibre de la réaction de lactonisation est plus élevée en raison du terme entropique. Dans le deuxième cas, en effet, la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de molécules, donc du désordre du système. On a donc une augmentation de l'entropie, et $\Delta_r S^\circ > 0$.

Réactions de complexation.

Les ligands polydentates sont de meilleurs ligands. Considérons les deux réactions :



L'éthylènediamine, notée en, est un ligand bidentate qui est capable de se lier par ses deux atomes d'azote au métal.

Dans les deux cas, on enlève deux liaisons Cu-O et on les remplace par des liaisons Cu-N. L'éthylènediamine forme un cycle à 5 atomes avec le cuivre, ce qui engendre peu de tension de cycle. Les deux réactions mettent donc en jeu la même variation d'énergie, environ 54 kJ/mol .

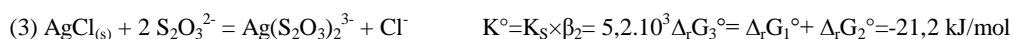
Pourquoi la formation du second est-elle plus favorable? Parce que lors de cette réaction, le nombre total de molécules augmente, donc le désordre et l'entropie du système vont augmenter. La réaction est favorisée entropiquement. On parle d'**effet chélate**.

Déplacements d'équilibre.

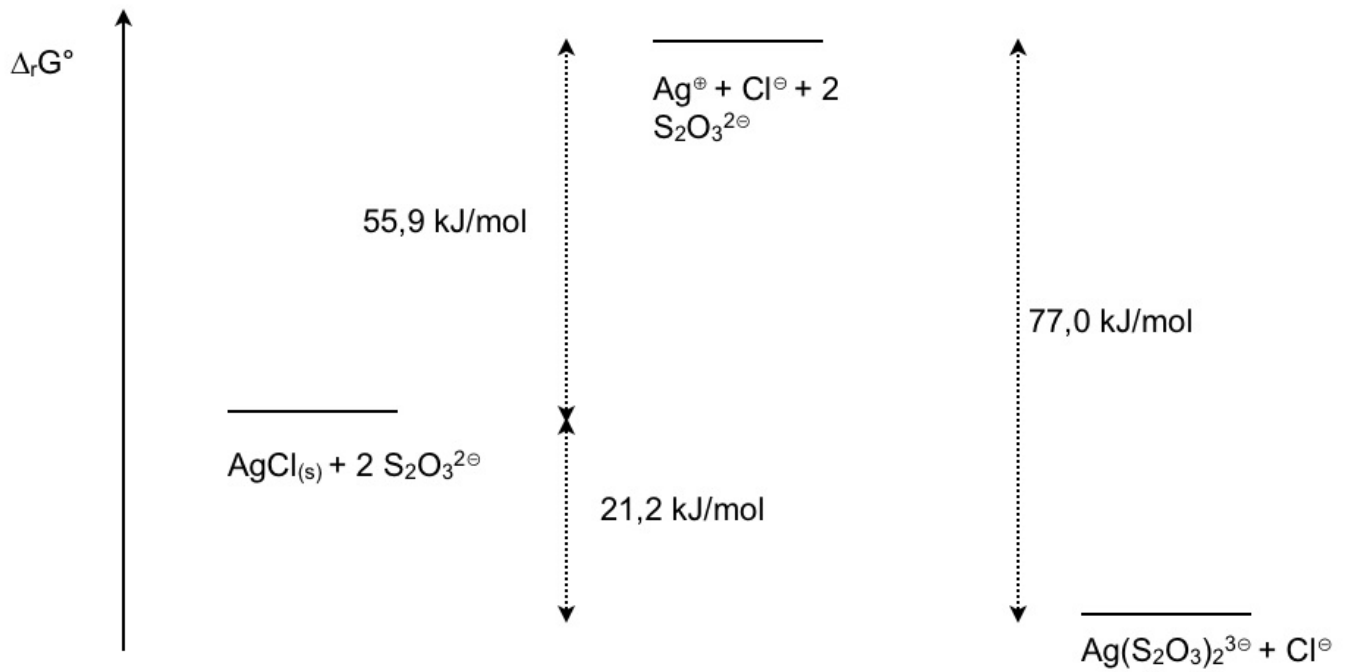
Considérons les réactions :



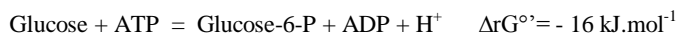
Le précipité de chlorure d'argent peut être dissous en présence d'ions thiosulfate, car la réaction de dissolution est favorisée :



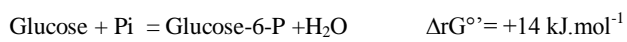
Ce qui peut être résumé sur le diagramme suivant :



En biologie, on observe le même type de phénomène dans de nombreuses étapes du métabolisme. Ainsi, la réaction de phosphorylation du glucose :



est favorisée. Elle peut être décomposée en deux réactions :



Son "moteur" est donc la transformation de l'ATP en ADP.