

# TUTORAT CHIMIE

## Année 2009-2010

### *Notions élémentaires de thermochimie*

Fiche préparée par Alexandre LÉBOUCHER (PCEM2 Montpellier).

Les notions de thermochimie abordées pendant le cours de chimie organique et qui seront revues au 2<sup>ème</sup> quadrimestre sont assez restreintes, mais néanmoins une compréhension claire et précise (dans la limite du cours, celui-ci étant trop simplifié pour réellement « comprendre ») de celle-ci est indispensable pour mieux appréhender la biochimie du corps humain : nécessité d'enzymes couplée à l'ATP ou non... Le corps humain pouvant être assimilé à un système chimique soumis à des constantes physiques peu variables ( $T^{\circ}=310K$ ).

Cette fiche a pour vocation de couvrir l'ensemble de ce que vous devez savoir en PCEM1 sur la thermodynamique en chimie/biochimie. Gardez la donc bien au chaud pour le 2<sup>ème</sup> quadrimestre ! N'oubliez pas que la compréhension est un véritable « plus » qui peut vous permettre de limiter l'apprentissage par cœur.

#### FAISABILITE D'UNE REACTION : Facteur thermodynamique $\Delta G$

La faisabilité d'une réaction est définie par  $\Delta G$ , qui correspond à la variation d'enthalpie libre ou autrement dit la variation d'énergie à pression constante (bien se souvenir que chaleur = énergie).

- Un  $\Delta G$  **positif** correspond à de l'énergie absorbée par la réaction, de l'énergie est donc soustraite au milieu réactionnel. La réaction est dite endergonique.
- Un  $\Delta G$  **négatif** correspond à de l'énergie cédée par la réaction, de l'énergie est donc libérée vers le milieu réactionnel. La réaction est dite exergonique.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que  $\Delta G$  soit **négatif**.

Une *réaction A* ayant un  $\Delta G$  **positif** n'est pas réalisable isolément (nécessite de l'énergie), mais peut être couplée à une autre *réaction B* ayant un  $\Delta G$  **négatif** (qui relâche donc de l'énergie). Si l'énergie fournie par cette réaction est suffisante pour subvenir aux besoins de la *réaction A*, alors cette dernière sera réalisable couplée.

*Exemple :* Une réaction dans le corps humain ayant son  $\Delta G > 0$  peut être couplée à l'hydrolyse de l'ATP en ADP+Pi ayant un  $\Delta G$  fortement négatif.



#### REMARQUES :

- On définit le  $\Delta G^{\circ}$  comme la variation d'enthalpie libre dans les conditions standards : c'est-à-dire  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C} = 298\text{K}$  et concentration équimolaire des réactifs,  $\Delta G^{\circ}$  est **expérimental** et ne correspond pas à ce qu'on observe dans le corps humain (les valeurs de concentration et de température étant bien différentes).  $\Delta G^{\circ}$  et  $\Delta G$  sont **liés par une relation**. (cf plus loin)
- Unité de  $\Delta G$  : kJ/mol (Pas à retenir)

## DETERMINATION DU SIGNE DE $\Delta G^\circ$

### a) Rappel de cours

On donne la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Avec :

- $\Delta G^\circ$  = Variation d'enthalpie libre dans les conditions standards
- $\Delta H^\circ$  = Variation d'enthalpie (chaleur) de la réaction (en kJ).
- $T^\circ$  = Température (en Kelvin). Toujours positif et égal à 298K pour  $\Delta G^\circ$ .
- $\Delta S^\circ$  = Variation d'entropie (désordre)

$\Delta H^\circ$  est la **variation d'enthalpie** associée à la réaction. Il ne tient pas compte du milieu réactionnel (température, désordre) contrairement à  $\Delta G^\circ$ .

Il peut être estimé par calorimétrie ou en utilisant les tables des énergies de liaisons. Retenir que si  $\Delta H^\circ$  est **négatif**, alors la réaction est exothermique (libération d'énergie sous forme de chaleur). Si  $\Delta H^\circ$  est **positif**, alors la réaction est endothermique (elle absorbe de la chaleur)

$\Delta S^\circ$  est la variation d'entropie du système. On peut assimiler l'entropie au « désordre » : Un système thermodynamique ayant toujours tendance à évoluer vers plus de désordre.

*Pour bien comprendre cette notion, on peut comparer un système thermodynamique à un œuf, hautement organisé. Il est très facile de casser cet œuf (le désorganiser), alors que le reconstruire une fois cassé demanderait énormément de travail et d'énergie (le réorganiser). Globalement, il est toujours plus facile de casser que de construire.*

$\Delta S^\circ$  correspond à un facteur probabilité. Les données numériques n'étant pas facilement accessibles, on peut l'estimer en considérant le nombre de molécules avant et après la réaction :

Si  $A+B \longrightarrow C$ , on tend vers un système plus ordonné (on construit : anabolisme).  $\Delta S^\circ$  est **négatif**.

Si  $A \longrightarrow B+C$ , on tend vers le désordre (on casse : catabolisme).  $\Delta S^\circ$  est **positif**.

Si  $A+B \longrightarrow C+D$ ,  $\Delta S^\circ$  sera **proche de 0**.

$\Longleftrightarrow \Delta G^\circ$  peut donc être vu comme un  $\Delta H^\circ$  tenant compte du milieu réactionnel  $T\Delta S^\circ$

### b) Détermination du signe de $\Delta G^\circ$

Pour qu'une réaction soit réalisable dans les conditions standards on doit arriver à un  $\Delta G^\circ$  **négatif** au final et ce peu importe le moyen.

- Si la réaction est fortement exothermique,  $\Delta H^\circ$  est **fortement négatif**. Même si  $\Delta S^\circ$  était négatif (Deux signes moins s'annulant, on additionnera  $+|T\Delta S^\circ|$ ), on n'arrivera jamais quelle que soit la température à « compenser »  $\Delta H^\circ$ .  $\Delta G^\circ$  sera négatif quelles que soit la température et l'entropie, la réaction sera toujours faisable en conditions standards.
- Si la réaction est faiblement exothermique  $\Delta H^\circ$  est **faiblement négatif**, alors la réaction a tout intérêt à avoir un  $\Delta S^\circ$  **positif**. Si celui-ci est négatif, et si la température est importante (298K = forte température !), alors le  $T\Delta S^\circ$  peut devenir supérieur à  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  devient alors positif.
- Si la réaction est endothermique, alors  $\Delta H^\circ$  est **positif**. Ces réactions sont toujours difficiles, puisqu'elles sont dépendantes du milieu réactionnel. Le seul espoir pour que la réaction soit faisable est que  $T\Delta S^\circ$  soit supérieur en valeur absolue à  $\Delta H^\circ$  (forte température), et encore faut-il qu'on le soustrait pour essayer de passer en dessous de 0 ! *Le signe de  $\Delta S^\circ$  doit donc être obligatoirement positif, sinon la réaction est infaisable (on additionnerait  $T\Delta S^\circ$  à un  $\Delta H^\circ$  déjà positif !)*

## FAISABILITE D'UNE SOLUTION : Facteur cinétique $\Delta G_a$

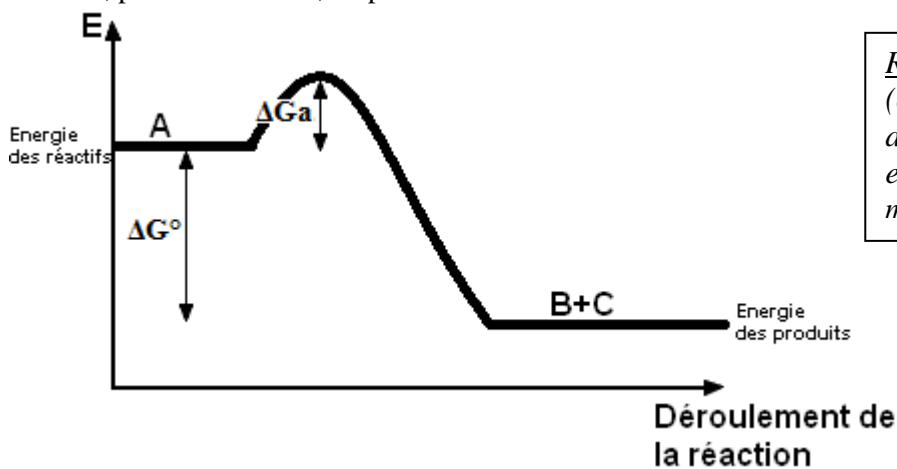
En fait, il existe un autre facteur que le signe de  $\Delta G^\circ$  qui va déterminer la faisabilité ou non d'une réaction en condition standards : Il s'agit de la vitesse, ou aspect cinétique de la réaction.

En solution, les molécules sont naturellement agitées (agitation thermique), le zéro absolu ( $-273^\circ\text{C}=0\text{K}$ ) correspondant à l'absence totale de mouvement. Plus la température est élevée, plus les molécules vont être agitées et plus elles vont acquérir de l'énergie cinétique (liée à la vitesse).

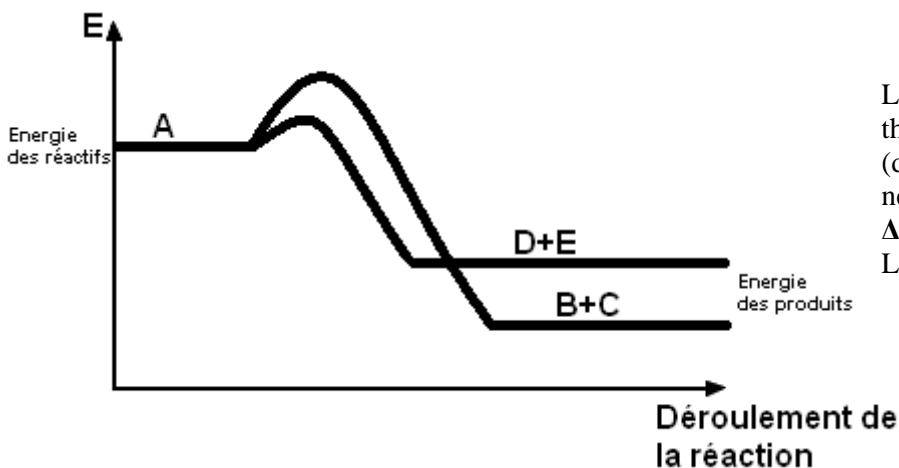
Pour qu'une réaction se fasse du point de vue moléculaire, il faut d'abord que les molécules s'entrechoquent avec une certaine orientation, et avec une énergie cinétique suffisante pour que l'étirement des liaisons se fasse (*Pas à savoir : si ces conditions sont remplies on parle de « choc efficace », en solution tous les chocs ne sont pas efficaces, c'est pour cela que la température accélère la réaction en fournissant plus d'énergie cinétique aux molécules*). **Cette énergie d'activation est notée  $\Delta G_a$ .**

Donc, même si le résultat final de la réaction est une libération d'énergie vers le milieu, il y a quand même eu nécessité de fournir au préalable un peu d'énergie ( $\Delta G_a$  de signe positif).

Ainsi, pour  $A \longrightarrow B+C$ , on peut avoir :



Prenons maintenant le cas où le catabolisme du composé A peut amener soit à B+C, soit à D+E, selon le schéma réactionnel suivant :



Si la température n'est pas assez forte pour couvrir le  $\Delta G_a$  de  $A \longrightarrow B+C$ , mais assez pour couvrir le  $\Delta G_a$  de  $A \longrightarrow D+E$ , alors on obtient majoritairement ou exclusivement D+E.

- La réaction est dite « **contrôle cinétique** » (C'est le facteur cinétique  $\Delta G_a$  qui est prédominant dans le choix de la réaction)

Si la température est assez forte, alors on obtient uniquement le composé le plus stable thermodynamiquement.

- La réaction est dite « **contrôle thermodynamique** » (C'est le facteur thermodynamique  $\Delta G$  qui est prédominant dans le choix de la réaction)

## LIEN ENTRE $\Delta G^\circ$ et $\Delta G$ (Vu au 2<sup>ème</sup> quad lors du cours sur les glucides)

*Bien que cette partie est vue au 2<sup>ème</sup> quadrimestre, il peut être intéressant pour les primants d'y jeter un œil sans apprendre par cœur pour avoir une vue d'ensemble.*

Une réaction ayant un  $\Delta G^\circ$  positif peut être tout à fait réalisable dans les conditions cellulaires, où **ce n'est pas  $\Delta G^\circ$  qui prime mais  $\Delta G$ .**

$\Delta G$  et  $\Delta G^\circ$  sont reliés par la relation suivante qui permet de passer des conditions standards aux conditions réelles :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(K)$$

Avec :

- $\Delta G$  = Variation d'enthalpie libre dans les conditions voulues
- $\Delta G^\circ$  = Variation d'enthalpie libre dans les conditions standards, déterminée par  $\Delta H^\circ - 298\Delta S^\circ$
- $R$  = Constante des gaz parfaits = 8,3 J/mol/K
- $T^\circ$  = Température (en Kelvin !!).

Et pour une réaction  $\alpha.A + \beta.B \longrightarrow \gamma.C + \delta.D$ , avec  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  des coefficients stœchiométriques.

$$K = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

$\Delta G$  est donc dépendant de la température du milieu, et de la concentration des réactifs et produit.

REMARQUE +++ : On peut très bien considérer la réaction en sens inverse, et à ce moment là on obtient une autre valeur de  $\Delta G$  (Car on a modifié à la fois  $K$  et  $\Delta S^\circ$  !).

- **Si  $\Delta G^\circ$  est fortement négatif dans un sens**,  $\Delta G$  sera positif dans l'autre sens même si on fait varier la concentration et donc  $K$ , alors la réaction ne sera pas réversible (En biochimie : les étapes dites « d'engagement » dans une voie métabolique donnée)
- **Si  $\Delta G^\circ$  est faiblement négatif dans un sens (proche de 0)**, alors peut-être qu'en faisant varier les concentrations produits/réactifs on peut arriver à faire « basculer » le signe de  $\Delta G$  et ainsi inverser le sens de la réaction !

Ne pas oublier aussi que le couplage réactionnel peut permettre de réaliser une réaction qui n'a pas son  $\Delta G < 0$  !!

En espérant que cette fiche vous aura aidé à mieux synthétiser et comprendre ce que vous saviez sur la thermochimie, l'équipe du tutorat chimie reste à votre disposition pour répondre à toutes vos questions !!