CHAPITREIII

Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système

* 1. - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système 4.1- Enthalpie libre G : Fonction de Gibbs

**Critère d’évolution d’un système :** **Si**  **0**

***Comment associer à l’évaluation de l’énergie échangée le critère de spontanéité de la réaction ?***

**dS =** **Se +** **Si =** **Q/T** + **Si**

Q – TdS = - TSi

**Pour une *transformation thermomécanique* (****W’ = 0) à P Cte :** **Q= dQP = dH**

**= - T****Si**

**Energie d** **– TdS**

**Critère de spontanéité**

**Fonction d’état, en J ou kJ (énergie)**

###### dG = dH – TdS - SdT

**= - T****Si**

**Enthalpie libre : G = H -TS**

**à T Cte**

**Si = 0**

**Transformation thermomécanique *réversible* : dG = 0 Transformation thermomécanique *irréversible* : dG < 0 Pas de transformation thermomécanique telle que dG > 0**

**Si > 0**

**Si < 0**

**I.*4 - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système***

4.2- Variation d’enthalpie libre pour une transformation générale

**1er principe : dU =** **Q - PdV +** **W’ 2ème principe : dS =** **Q/T +** **Si (** **0)**

***à P et T Ctes***

**dG = d(H-TS) = d(U + PV –TS)**

**H = U + PV et G = H –TS**

À P et T Cte :

**= dU +PdV +VdP –TdS –SdT = +** **Q- PdV +** **W’ +PdV–** **Q- T****Si**

**dG =** **W’ - T****Si**

**Transformation réversible : dG =** **W’**

**Transformation irréversible : dG <** **W’**

**Si** **W’ < 0**  **dG <** **W’ < 0 soit |dG| > |** **W’|**

 **l’énergie** **W’ cédée au milieu extérieur est inférieure à la diminution d’enthalpie libre du système en raison de la perte due à la création d’entropie interne** **Si’**

**Si** **W’ > 0 et dG <** **W’ > 0 dG <** **W’**

 **l’augmentation de l’enthalpie libre du système est inférieure à l’énergie reçue du milieu extérieur en raison de la perte due à la création d’entropie interne**

***L’énergie échangée avec le milieu extérieur n’est pas quantitativement convertie en enthalpie libre***

**Pour une transformation générale d’un système à T et P = Cte, La variation d’énergie interne du système est :**

**dU =** **W +** **Q= -PdV +** **W’ +** **Q or :** **W’ = dG + T****Si**



**dU =** **Q – PdV + dG + T****Si**

**Variation**

**d’énergie interne**

**Energie**

**thermique échangée**

**Travail**

**contre les forces de pression**

**Variation Energie**

**d’enthalpie dissipée pour libre du la création**

**système d’entropie**

 Énergie chimique

4.3- Potentiel chimique µi

***a*A + *b*B *c*C + *d*D**

G = f(P,T,**ni**) dGT,P = G dT + G dP +  G dni

àT et P Ctes

*ni = nombre de moles de i*

T P,ni P T,ni i ni T,P,njni

dGT,P

###   G 

dni

*Effet sur G de la*

dGT,P  i dni

i

i ni





 ni n j

*variation de la composition*

Potentiel chimique :

**Effet sur G de la transformation d’une mole de i**

###### µi =

**= µi° + RT.Ln*a*i**

**nj****ni**

**Activité de i (sans dimension)**

**G**

**ni**

**Potentiel chimique standard**

i représente la quantité d’énergie qui peut être utilisée lors de la transformation chimique d’1 mole de constituant i, hormis l’énergie thermique et mécanique

***4 - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système***

**µi = µi° + RT.Lnai**

**ai =** ***i* Yi**

**Yref**

**Variable d’état exprimant la composition du système *(concentration ci , fraction molaire xi , pression partielle pi )***

**Coefficient d’activité f(interactions moléculaires)**

 **= 1 pour un corps pur dans sa phase**

  **1 pour les solutions diluées**

**Etat standard**

**Pour un gaz parfait: µi = µi° + RT.LnPi**

**(Yref = Pref = 1 atm et donc ai = Pi/1)**

***Pression partielle***

**Pour un solvant : µs = µs°**

**(Yi = fraction molaire : xs= ns/(ni + ns)**  **1 et Yref = 1 et donc ai = 1)**

***Solution très diluée***

**Pour un soluté : µi = µi° + RT.Ln[i]**

**(Yref = [i]ref = 1 mol.L-1 et donc ai = [i]/1)**

**Pour un solide a = 1 et donc µ = µ°**

***Rmq* : à l’état standard, Yi = Yi° = Yref, donc ai = 1 et µi = µi°**

**I.*4 - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système***

4.4- Variation de G par unité d’avancement d’une réaction

1. ***Avancement de la réaction :***  **(ksi)**

***a*A + *b*B *c*C + *d*D**

t0 n0A n0B n0C n0D

t nA nB nC nD

 **est**

**n - *a*** **n**

* ***b*** **n0C+ *c*** **n0D+ *d***

**tel que**: **0A 0B**

**Rmq** : i) *a, b, c* et *d* sont des coefficients stœchiométriques ***sans dimension***

* 1.  s’exprime en **mole**  **unité d’avancement = 1 mole**
  2.  = 1 correspond à la transformation de :

*a* moles de A et *b* moles de B en *c* moles C et *d* moles de D

* 1. Pour une variation infinitésimale de  :

dnA = - *a*d  dnB = - *b*d  dnC = *c*d  dnD = *d*d

**d** **= avancement élémentaire** de la réaction

**I.*4 - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système***

4.4- b) Variation de G par unité d’avancement

**G =**  **(T, P,** **)**

to

t

***a*A + *b*B**

noA noB

noA- *a* noB- *b*

***c*C + *d*D**

noC noD noC **+** *c* noD **+** *d*

**dG =** µi dni

**=** µ dn + µ dn + µ dn + µ dn

A A B B C C D D

(Rappel : µi = µi° + RT.Ln *a*i )

**= (-** *a*µA **-** *b*µB **+** *c*µC **+** *d*µD )d 

G d

 T,P

**=**

**G**



T,P

(*c*µC **+** *d*µD) **-** (*a*µA **+** *b*µB)

**= [(***c*µ°C **+** *d*µ°D) **-** (*a*µ°A **+** *b*µ°B)] + RT (*c*LnaC + *d*LnaD - *a*LnaA – *b*LnaB )

 **G**

**r T,P**

**=**  **G°**

**r T**

+ RT.Ln a*d*D.a*c*C

a*a*

A B

.a*b*

**(kJ.mol-1)**

**Enthalpie libre de réaction**

G **: enthalpie libre standard de réaction (Cte à T fixée)**

 ξ T

***4 - Variation d’enthalpie libre associée à l’évolution d’un système***

**Cas des SOLUTIONS DILUEES**

***a*A + *b*B *c*C + *d*D**

**rGT,P =** **rG°T + RTLn**

**[C]*c*.[D]*d***  

**[A]*a*.[B]*b***

Variation de G par unité d’avancement (   c.a.d. pour la conversion de *a* mole de A, *b* mole de B…

* **rG=** G  **G**



Variation de G dans des conditions standard

P = 1 atm, T Cte,

[i] = 1 mol.L-1

* *arbitraire*
*  *conditions*

*biologiques*

**= RTLn** 

Terme des concentrations relatif à l’état considéré du système.

***dépend de***  ***indépendant de*** 

**(H) G**



 **G=**  **H- T** **S**

**A B r r r**

dH  ΔrHdξ

dG  Δr Gdξ

**rH~ Cte**

*Système fermé à P = 1 atm et T fixée*

*(transfo. thermoméca.)*

**G**

**dG < 0 pour d**  **> 0**

***Réaction A vers B spontanée (exergonique) jusqu’à*** ***rG = 0 (équilibre)***

**rG< 0**

**rG> 0**

**rG= 0**

**dG < 0 pour d**  **< 0**

***Réaction A vers B impossible (endergonique), mais réaction B vers A spontanée jusqu’à l’équilibre***

0 **éq** 1 

**rG < 0 évolution spontanée sens 1 jusqu’à l’équilibre**

**rG > 0 évolution spontanée sens 2 jusqu’à l’équilibre**

**rG = 0 équilibre**

***A l’équilibre, le système a atteint un état de minimum d’enthalpie libre dont il ne peut sortir spontanément, c.a.d. sans apport d’énergie extérieure.***

***4.5- Variation d’enthalpie libre standard d’une réaction***

***a) Cas d’une réaction en solution aqueuse (H2O est solvant et/ou réactif)***

**CH3-CO2-CH2-CH3 + H2O CH3CO2H + CH3-CH2OH**



***1***

***2***

**(AcOEt) (Eau) (AcOH) (EtOH)**

 **G =**  **G°**

**+ RT.Ln**

**aAcOH.aEtOH En solution aqueuse DILUEE :**

**r T,P r T**

**a .a**

**a**  **[i] et a**  **1**

**Cte** 

 ***variable***

**AcOEt**

**H2O i**

**H2O**

**rGT,P =** **rG°T + RT.Ln**

**[AcOH].[EtOH] [AcOEt] .1**

**Dans les conditions standard, P = 1 atm, T fixée**

**et [AcOH] = [EtOH] = [AcOEt] = 1 mol.L-1**

 **rGT =** **rG°T**

***4.5-b) Réaction à pH fixé (solution aqueuse diluée à* pH = -log[H3O+] = Cte)**

**H3C**

**H H**

**C O** +

**H**

**O H**

**H2N**

**+**

**N R**

+ **H2O**

**O**

**C** +

**H3C H**

**O H H**

**H2N**

**N R**

+ **H3O+**

**EtOH NAD+ CH3CHO NADH**

 **G =**  **G°**

**+ RT.Ln [CH3CHO][NADH].[H3O+]**

**r T,P r T**

**[EtOH].[NAD+].a**

**H20**

 **G =**  **G° + RT.Ln[H**

**O+]**

**+ RT.Ln**

**r T,P r T 3**

**Cte =** **rG°’pH**

**[CH3CHO][NADH] [EtOH].[NAD+]**

***Variable =*** **’pH**

***Conditions standard à pH fixé ( [i] = 1 mol.L-1)***

**rG=** **G°’pH + RT Ln****’pH**

**rG°’pH**

**=** **r**

**G° + RT Ln[H**

**3O+]**

***Lnx = 2,3 logx pH = - log [H3O+]***

RT.Ln[H3O+] = 2,3RT.log[H3O+]

**=** **rG° - 2,3 RT pH**

**rG°’pH**

**= - 2,3RT pH**

***Cte à pH donné***

***dépend de l’équation bilan de la réaction***

***a*A + *b*B**

4

***c*C + *d*D + *n*H3O+**

***a*A + *b*B + *n*H3O+** 4

 **rG°’pH =** **rG° - 2,3RT *n*pH**

***c*C + *d*D**  **rG°’pH =** **rG° + 2,3RT *n*pH**

***Conditions standard biologiques :*** **rG°’ =** **rG°’pH=7**

***pH = 7 , P = 1 atm , T = 298K , [i] = 1 mol.L-1***

***Attention : conditions standard bio.***  ***conditions cellulaires***

4.5- c) Calcul de rG° pour une réaction chimique

***a*A + *b*B**

**rG°1 = ?**

***c*C + *d*D**

*  **G°** **fG°(Produits)**



**f (Réactifs)**

**{Cgraph, H2(g), O2(g), N2(g), ...}**

**(corps simples)**

**rG°1 =** **fG°(Produits)**

**-**

**fG°(Réactifs)**

*Rmq* : il existe des tables de fG° (ou fG°’); fG°(élts simples) = 0

rG° (ou rG°’) peuvent être déterminées expérimentalement… Par ailleurs,

**rG° =** **rH° -T****rS°**