CHAPITREIV

Etats Stationnaires

***(Systèmes dont la composition ne varie pas avec le temps)***

1. Etats Stationnaires

***(systèmes dont la composition ne varie pas avec le temps)***

* 1. **, [B] , [C] , [D] restent Ctes avec le temps**

**Etat stationnaire d’équilibre**

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

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

**rG = 0**

***système fermé***



**Etat stationnaire de NON équilibre**

***a*A**

**+**

***b*B**

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

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

***c*C**

**+**

***d*D**

**rG**

 **0**

**W’**  **0**

***système ouvert***

***Il entre autant de A et de B qu’il s’en transforme***

***Il sort autant de C et de D qu’il s’en forme***

II.1 - Equilibre chimique (rGT = 0)

***1.1 - Loi d’action de masse***

**Soit une réaction *renversable* dans un système fermé à T et P Ctes :**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

[C]*c*.[D]*d*

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



 **G =**  **G° + RT.Ln**

**r T r T**

A l’équilibre : rGT = 0

**K**

[C]*c* .[D]*d*

**T**

= Cte d’équilibre (sans dimension)

**rG°T =**

**- RT.Ln**

**eq eq**

**= Cte à T donnée**

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

***à l’équilibre***

**eq eq**

* ***KT ne dépend que de la température***

**rG°T = - RT LnKT**

* ***KT est indépendant des conditions initiales***
  + ***KT est grand***  ***l’équilibre très déplacé vers la droite***
* ***KT mesurable***  ***détermination de*** ***rG°***

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

Le signe de rG indique le sens de réaction spontanée

**rG =** **rG° + RT Ln**

**=**  **RT LnKT + RT Ln**

**= RT Ln** **/KT**

Donc :

*  < KT  rG < 0 : sens gche/drte (sens (1)) jusqu’à rG= 0

**soit**   **jusqu’à**  **= KT**

*  > KT  rG > 0 : sens drte / gche (sens (2)) jusqu’à rG= 0

**soit**   **jusqu’à**  **= KT**

*  **= KT**  **rG = 0 : équilibre chimique**

**II.*1 - Equilibre chimique (******rGT = 0)***

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Ex. 1 :** | **RCO2H** | **+** | **R’OH** | 4 | **RCO2R’** | **+** | **H2O** |
| **[i]t0** | **1** |  | **1** |  | **0** |  | **0** |
| **[i]teq** | **0,33** |  | **0,33** |  | **0,67** |  | **0,67** |

**à t0 :**

*i* 

0 *x*0 1*x*1

Sens 1

 0

**rG=** **rG° + RTLn****i = -**  **< 0**

**À l’équil. :** *K*

0,67 *x*0,67

0,33 *x*0,33



 4,12

**Ex. 2 : A** 4 **B**

**[i]t0 10-3 10-5**

K = 6

**Quel sens spontané ?**

*i* 

[ *B*]*i*

[ *A*]*i*

 105

103

 102  *K*

=> Sens 1

**rG=** **rG° + RTLn****i = - RTLnK + RT Ln****i = -16 kJ.mol-1 => Sens 1**

***Cas d’une réaction impliquant H+ dans l’eau comme solvant , à pH constant :***

**O**



***1***

**+ H3O+**

**H3C**

**+ NADH**

**H**

**CH3**

**-CH2**

**-OH + NAD+ + H2O**

**[EtOH][NAD+]**



***2***

**aH O**

**rGT =** **rG°T + RT Ln**

**rGT =**

**rG°T - RT Ln[H3O+]**

**rG°’T, pH**

**2**

**[CH3CHO][NADH][H3O+]**

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

+ RT Ln

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

’pH

***A l’équilibre :***

**[EtOH]eq [NAD+]eq**

**[CH3CHO]**

**eq**

**[NADH]**

**eq**

**Cte**

**rGT = 0**

**rG°’T, pH = - RT Ln**

**K’T,pH**

**d’équilibre apparente**

**K’T,pH = KT x [H3O+] = KT x 10-pH à pH = 7**  **K’T = KT x 10-7**

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

**rG°’ = - RT LnK’T**

**II.*1.2 - Lois du déplacement de l’équilibre***

***Perturbation***

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**{[A]eq1, [B]eq1, [C]eq1, [D]eq1} {[A]eq2, [B]eq2, [C]eq2, [D]eq2}**

Principe de Le Châtelier :

Tout système à l’équilibre soumis à une perturbation évolue de façon à modérer cette perturbation.

Le système réagit dans le sens qui réduit cette perturbation jusqu’à atteindre un nouvel état d’équilibre.

1.2a) Variation de K avec la température

***Perturbation :* T change**

**KT1**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**{[A]eq1, [B]eq1, [C]eq1, [D]eq1}**

**KT2**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**{[A]eq2, [B]eq2, [C]eq2, [D]eq2}**

***Selon Le Châtelier :***

* Une ⭧ de T déplace l’équilibre dans le sens qui consomme l’énergie thermique fournie = sens ENDOTHERMIQUE (rH° > 0)
* Une ⭨ de T déplace l’équilibre dans le sens EXOTHERMIQUE (rH° < 0)

**[C]*c***

**-**

**.[D]*d***

**rGT°**

**-** **rH° +T** **rS°**

**K = eq eq = e RT = e R T**

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

**eq eq**

Equation de van’t Hoff

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**rG°T = - RT.LnK =** **rH°T - T****rS°T**

**LnK =**

**-** **rH°T**

**RT**

**+**

**rST° R**

**dLnK**

**dT**

**=**

**rH°T**

**RT2**

**Expression**

**différentielle**

rH°T > 0 => K fonction croissante de T

rH°T < 0 => K fonction décroissante de T

 ***permet de calculer KT2 à partir de KT1 et de*** ***rH°T***

***Rmq : équation valable quand*** ***rH°T***  ***Cte (*** **rS°*T***  ***Cte) Ce qui est le cas pour les intervalles usuels des T°***

Utilisation de l’équation de van’t Hoff pour la détermination graphique de rH° et rS°

 **G°**

= - RTLnK =  H°

**– T** **S°**

LnK = -

**rH°**

**+** **rS°**

**r T r T r T R R**

**1**

**T**

**Ln *K***

*r*S

 *r*H

*R*

*R*

1

**Cas où** **rH° > 0** *T*

**(endothermique)**

**Ln *K***

*r*S

 *r*H

*R*

*R*

1

**Cas où** **rH° < 0** *T*

**(exothermique)**

1.2b) Variation de la composition d’un système à P et T Ctes

***Perturbation :* [i] change**

**KT**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**{[A]eq1, [B]eq1, [C]eq1, [D]eq1}**

***Ex.: Formation d'ester dans un solvant inerte***  **H2O**



***1***

**KT**

***a*A + *b*B** 4 ***c*C + *d*D**

**{[A]eq2, [B]eq2, [C]eq2, [D]eq2}**

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



***2***

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

***Selon Le Châtelier :***

**K = [AcOEt].[H2O]**

En variant l’une des quatre concentrations

les trois autres varient pour atteindre un nouvel état d’équilibre de même constante KT

**T [AcOH].[EtOH]**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ex. : Si [EtOH]** ⭧ |  | **sens 1 ([AcOEt] et [H2O]** ⭧ **, [AcOH] et [EtOH]** ⭨ **)** |
| **Si [H2O]** ⭨ |  | **sens 1 ([AcOEt] et [H2O]** ⭧ **, [AcOH] et [EtOH]** ⭨ **)** |

* 1. - Etat stationnaire de NON équilibre (système ouvert)

***a*A *c*C**

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

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

***b*B *d*D**

* + 1. **maintenues constantes par échange avec le milieu extérieur**

 **W’**  **0**  **dG =** **W’ - T****Si**  **0**

**rGT =** **rG°T + RT.Ln**

**[C]*c* [D]*d*** 

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

**rG**  **rG° + RT Ln**

cte cte

**[C]*c* [D]*d***

**[A]*a* [B]*b* =** 

 **KT =**

**[C]*c*eq [D]*d*eq**

**[A]*a*eq [B]*b***

**eq**

**= Cte**

**(KT pour la même réaction, n’est définie qu’en système fermé)**

* 1. - Echange d’énergie en milieu biologique et réactions couplées

**rGT =** **rG°T + RT Ln** **= + = RT Ln(****/K)**

**- RT LnK**

**RT Ln**

***Défini pour la réaction en système fermé***

***Pour l’état stationnaire considéré***

  **K**  **<< K**

**A B C**

**rG1**  **0** **rG2 << 0**

Ce système fonctionne « proche » de l’état d’équilibre

Ce système fonctionne

« loin » de l’état d’équilibre

Enzyme 1



**Enzyme 2**

**A B C**

Enzyme 1



**Enzyme 3**

**Etape bidirectionnelle Etape unidirectionnelle**

14

**Glucose Glucose-6-Phosphate Fructose-6-Phosphate**



***2***



***1***

ATP



***3***

ATP

**Fructose-1,6-diphosphate**

***4 + 5***

**2 (glycéraldéhyde-3-phosphate)**

2 Pi



***6***

**2 (1,3-diphosphoglycérate)**



***7***

**2 (3-phosphoglycérate)**



***8***

**2 (2-phosphoglycérate)**

**2 phosphoénolpyruvate 2 pyruvate**



***9***

ADP

ADP

2 NAD+



2 (NADH + H+)

2 ADP

2 ATP

2 ADP

***10***

2 ATP

**rG**

**- 40**

**~ 0**

**- 26**

**- 6**

**- 2**

**- 1**

**- 3**

**- 30**

**rG°’**

**- 20,7**

**+ 1,7**

**- 17,8 G**

**+ 23,8 L Y**

**C**

**2 x 6,3 O**

**L**

**2 x (- 20) Y S**

**2 x 4,2 E**

**2 x 2,1**

**2 x (- 27,4)**



***11***

**2 lactate**

2 (NADH + H+)

2 NAD+

**~ 0 2 x (- 25,1)**

15

***Profil énergétique de la glycolyse***

**OH CO2**



**O + 2 ADP + 2 Pi**

**HO**

**HO OH**

**OH**

**2 H OH**

**CH3**

**+ 2 ATP + 2 H2O**

**rG, kJ.mol-1**

**0**

**D-glucose lactate**

**Etat stationnaire dans le globule rouge humain.**



**-40 1**

**•**

**50**

**2 •**

**-26 3**

**-2**

**-1**

**4+5 6+7 8 -3**

**rG=** **rG°’ + RT Ln** **’**

**rG = - 108 kJ. mol-1**

**100**

**•-6 •**

**• • 9**

**•**

**-30 10**

**11**

**•**

**Glucose**

16

**G6P**

**F6P**

**FDP**

**G3P**

**3PG**

**2PG**

**PEP**

**PYR**

**LAC**

**G (kJ.mol-1)**

**rG°’**

**- 13,8**

**N**

**E - 16,7**

**O G**

Pi

H2O



Pi



H2O

**Glucose**

***1' 1***



**Glucose-6-Phosphate**



***2***

**Fructose-6-Phosphate**



***3***

ATP

***3'***

**Fructose-1,6-diphosphate**

***4 + 5***

ATP

ADP

ADP

**rG**

**- 40**

**~ 0**

**- 26**

**- 6**

**rG°’**

**- 20,7**

**+ 1,7**

**- 17,8 G**

**+ 23,8 L Y**

**L U C O G E N**

**E 2 x 4,2**



**S**

2 GTP

**E**

***10''***

**2 (glycéraldéhyde-3-phosphate)**

2 Pi



***6***

**2 (1,3-diphosphoglycérate)**



***7***

**2 (3-phosphoglycérate)**



***8***

**2 (2-phosphoglycérate)**

2 GDP



***9***

**2 phosphoénolpyruvate**



2 NAD+

2 (NADH + H+) **- 2**



2 ADP

**- 1**

2 ATP

**- 3**

2 ADP

**C**

**2 x 6,3 O**

**L**

**2 x (- 20) Y S**

**2 x 4,2 E**

**2 x 2,1**

**2-oxaloacétate** 2 CO2

**- 2 x 2,1**

***10***

**2 pyruvate**



***11***

**- 30**

2 ATP

**2 x (- 27,4)**

2 (ADP + Pi)

**2 lactate**

***10'***

2 ATP

2 (NADH + H+)

2 NAD+

**~ 0 2 x (- 25,1)**

## Principe des réactions couplées :

**Considérons 2 réactions :**

* **l’une (1) endergonique :** **rG1 > 0**
* **l’autre (2) exergonique :** **rG2 < 0**

**G étant une fonction d’état, on peut faire le bilan :**

* **réaction (3) = (1) + (2) : dG3 = dG1 + dG2**

**Et donc, si (1) et (2) ont même vitesse :** **rG3 =** **rG1 +** **rG2**

**La réaction (3) sera *spontanée thermodynamiquement* si et seulement si :**

**rG3 =** **rG1 +** **rG2 < 0**

 **l’énergie fournie par (2) permet la réalisation de (1)**

**On dit alors que les réactions (1) et (2) sont *couplées***

**Attention : il s’agit d’un couplage thermodynamique. La réaction (3) ne pourra avoir lieu que *s’il existe un chemin réactionnel*. Celui-ci est nécessairement différent de (1) + (2) puisque la réaction (1) n’est pas thermodynamiquement spontanée !**

## Les réactions couplées : illustration

***(1)***

**O C**

**R OH**

**+ H2N-R'**

**O C**

**R NHR'**

**+ H2O** **rG1°' = + 21 kJ.mol-1**

***(2)* ATP + H O** 4 **ADP + Pi** **rG2°’ = - 34,5 kJ.mol-1**

**2**

***(1')***

**O**

**C** +

**R OH**

**O**

**O P O O**



-



-



**O**

**C**

**R**

**O**

**O P**

**O** -

-

**O**

1. **O**
2. **O P O Ad**



**O**

**R**

**C O**

**O**

**P O** -

-

**O**

**O O**



-



-

**O**

+ **ADP**

**O**



-

**rG1'°' < 0**

***(2')***

**+ H2N-R'**

**C**

**R NHR'**

+ **HO P O**

**O**



-

**rG2'°' < 0**

**O**

**C**

**R OH**

**+ H2N-R'**

**+ ATP**

**O**

**C**

**R NHR'**

**+ ADP + Pi**

**rG°’ = - 13,5 kJ.mol-1**