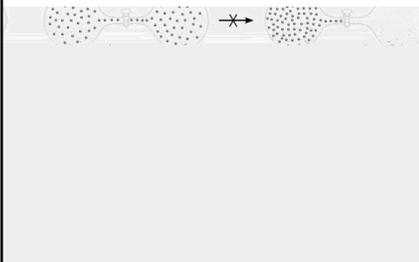


La thermodynamique II

Les processus spontanés



(b)

- on veut savoir si une réaction va se produire ou non, i.e., on veut savoir si la réaction est spontanée ou non-spontanée
- on sait que processus (a) est spontané, i.e., il se produira naturellement
- on sait que le processus (b) est non-spontané, i.e., il ne se produira pas naturellement
- on veut une méthode générale afin de prédire si une réaction sera spontanée ou non-spontanée

Les processus spontanés

- quelques exemples de processus spontanés:
 - dans une chute, l'eau tombe toujours, elle ne remonte jamais
 - un cube de sucre se dissout dans le café, mais le sucre dissout ne reprend pas la forme du cube
 - au-dessus de 0°C, la glace fond mais l'eau ne gèle pas
 - la chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud
 - le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer
- N.B. une réaction spontanée n'est pas nécessairement rapide

Les processus spontanés

- la spontanéité n'est pas une question énergétique
 - ex.; dans la figure (a) sur la deuxième page, l'énergie du gaz ne change pas lors de l'expansion dans le vide (l'énergie cinétique ne varie pas si la température est fixe)
 - ex.; lors d'un transfert de chaleur d'un objet chaud, C, à un objet froid, F, l'énergie de C tombe, l'énergie de F monte, et l'énergie de l'univers ne change pas (le premier principe de la thermodynamique)

L'entropie

- l'entropie (S) est une grandeur qui mesure directement le désordre d'un système
- plus le désordre est grand dans un système, plus son entropie sera grande
- l'entropie et la probabilité sont reliées
 - ex.; dans la figure sur la deuxième page, la probabilité de trouver toutes les (disons 100) molécules de gaz sur le même côté est $(1/2)^{100} = 8 \times 10^{-31}$
 - un système ordonné (basse entropie) est peu probable
 - un système désordonné (haute entropie) est très probable

L'entropie

- une autre définition d'entropie vient du travail de Carnot

$$\Delta S = Q / T$$

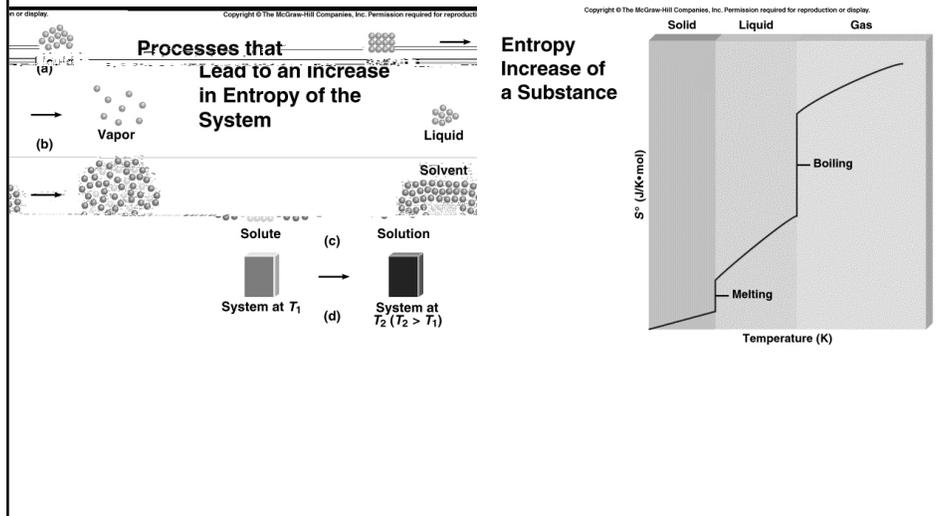
où ΔS est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur, Q, à une température T

- les unités pour l'entropie sont J/K
- le troisième principe de la thermodynamique (on ne touchera pas ce principe dans le cours) nous permet d'avoir une entropie absolue S° pour chaque composé (à comparer avec l'enthalpie où chaque composé a un ΔH_f° qui est relatif à un standard)

L'entropie

- en accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que
 - $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$
i.e., le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz
 - ex.; $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$
i.e., le diamant a moins de désordre que le graphite
 - pour une réaction où le désordre augmente, $\Delta S > 0$
 - pour une réaction où le désordre diminue, $\Delta S < 0$
 - la valeur de ΔS est indépendante de la trajectoire choisie, i.e., S est une fonction d'état (raisonnable car la différence dans le désordre des points initial et final ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

L'entropie



L'entropie

- Exemple: Comment l'entropie du système change-t-elle dans chacun des processus suivants? (a) La condensation de la vapeur d'eau. (b) La cristallisation du saccharose. (c) Le réchauffement de l'hydrogène gazeux de 60°C à 80°C. (d) La sublimation de la glace sèche.
- Solution: (a) Le liquide produit a moins de désordre que le gaz, donc l'entropie diminue.
(b) Le cristal produit est plus ordonné que les molécules libres en solution, donc l'entropie diminue.
(c) Un gaz chaud a plus de désordre qu'un gaz froid, donc l'entropie augmente.
(d) Le gaz produit a plus de désordre que le solide, donc l'entropie augmente.

Le deuxième principe de la thermodynamique

- le deuxième principe de la thermodynamique:

L'entropie de l'univers augmente dans un processus spontané et reste inchangée dans un processus à l'équilibre.
- l'entropie de l'univers ne peut jamais diminuer

Le deuxième principe de la thermodynamique

- mathématiquement, le deuxième principe dit
 - processus spontané: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$
 - processus à l'équilibre: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$
- N.B. pour un processus spontané, le changement dans l'entropie du système, ΔS_{syst} , peut être négatif tant que le changement dans l'entropie de l'environnement, ΔS_{ext} , est suffisamment positif pour que le changement dans l'entropie de l'univers, ΔS_{univ} , soit positif
- si une réaction, telle qu'elle est écrite, a un ΔS_{univ} négatif, la réaction inverse se produira spontanément

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- sous les conditions standards, la variation d'entropie standard pour la réaction: $a A + b B \longrightarrow c C + d D$ est donnée par

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = [c S^{\circ}(C) + d S^{\circ}(D)] - [a S^{\circ}(A) + b S^{\circ}(B)]$$

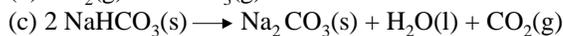
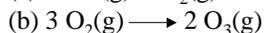
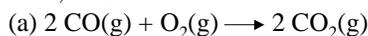
ou, en général,

$$\Delta S_{\text{réaction}}^{\circ} = \sum n S^{\circ}(\text{produits}) - \sum m S^{\circ}(\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficient stoechiométriques de la réaction

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- Exemple: Calculez les variations d'entropie standard des réactions suivantes, à 25°C:



$$S^\circ(\text{CO,g}) = 197.9 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_2,\text{g}) = 205.0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2,\text{g}) = 213.6 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{O}_3,\text{g}) = 237.6 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{NaHCO}_3,\text{s}) = 102.1 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3,\text{s}) = 136.0 \text{ J/K}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O,l}) = 69.9 \text{ J/K}$$

- Solution:

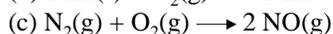
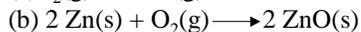
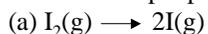
(a) $[(2)(213.6) - (2)(197.9) - (1)(205.0)] \text{ J/K} = -173.6 \text{ J/K}$

(b) $[(2)(237.6) - (3)(205.0)] \text{ J/K} = -139.8 \text{ J/K}$

(c) $[(1)(136.0) + (1)(69.9) + (1)(213.6) - (2)(102.1)] \text{ J/K} = +215.3 \text{ J/K}$

Le calcul de $\Delta S_{\text{réaction}}$

- Exemple: Expliquez, en termes qualitatifs, le signe attendu de la variation d'entropie pour chacun des processus suivants:



- Solution:

(a) $\Delta S > 0$ car le nombre de particules dans le gaz augmente

(b) $\Delta S < 0$ car on perd le désordre dans le gaz qui réagit pour former un solide

(c) $\Delta S \approx 0$ car on commence avec deux moles de gaz et on finit avec deux moles de gaz

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe nous dit que pour une réaction spontanée

$$\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- cependant, on veut juste se concentrer sur le système qu'on étudie
- Carnot a montré qu'à température constante, $\Delta S = Q/T$, donc

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

où Q est la chaleur qui rentre dans le système (donc -Q est la chaleur qui rentre dans l'environnement)

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe devient (remplaçant aussi ΔS_{syst} par ΔS)

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

- à pression constante, $Q = \Delta H$, donc

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

- on définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante

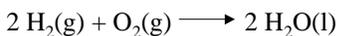
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

La fonction de Gibbs

- G, la fonction de Gibbs, est une fonction d'état
- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes
 - si $\Delta G < 0$: la réaction est spontanée
 - si $\Delta G > 0$: la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
 - si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre
- on peut prédire si une réaction est spontanée ou non-spontanée en considérant seulement le système

L'enthalpie libre

- la valeur de ΔG correspond à l'énergie disponible ("libre") pour faire un travail, i.e., si une réaction a une valeur pour ΔG de -100 kJ, on peut faire un maximum de 100 kJ de travail
- considère la combustion de l'hydrogène à une pression de 1 atm et 298 K



$$\Delta H = -571.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -327.2 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = -474.2 \text{ kJ}$$

- on libère 571.6 kJ de chaleur (énergie) lors de la combustion à pression constante mais la limite théorique pour la conversion de cette chaleur en travail est seulement 474.2 kJ

L'enthalpie libre

- pourquoi ne peut-on pas avoir une efficacité de 100% et convertir en travail toute cette énergie sous forme de chaleur?
- N.B. l'entropie du système a diminuée par 327.2 J/K, donc l'entropie de l'environnement doit augmenter par un *minimum* de 327.2 J/K
- la seule façon d'augmenter l'entropie de l'environnement est de transférer la chaleur du système à l'environnement (encore, Q dans la formule ci-dessous est la chaleur qui entre dans le système, donc -Q est la chaleur qui entre dans l'environnement)

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q}{T}$$
$$+ 327.2 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -\frac{Q}{298.15\text{K}} \quad \therefore \quad Q = -97.5\text{kJ}$$

L'enthalpie libre

- dans notre exemple, 97.5 kJ de chaleur doit absolument rester dans l'environnement afin de respecter le deuxième principe
- donc, des 571.6 kJ de chaleur dégagés par la réaction, seulement (571.6 - 97.5 =) 474.1 kJ sont disponibles ("libres") pour faire du travail
- l'enthalpie "libre" est donc -474.1 kJ (le système fait du travail, donc le signe est négatif)
 - la différence de 0.1 kJ entre cette valeur et la valeur de ΔG au début est due à des erreurs d'arrondissement

Les variations d'enthalpie libre standard

- tout comme on a un ΔH° , on a un ΔG° , i.e., la variation d'enthalpie libre standard où les réactifs à l'état standard sont convertis en produits sous les conditions standards (pression = 1 atm, concentrations = 1 M)
- pour la réaction $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ = [c \Delta G_f^\circ(C) + d \Delta G_f^\circ(D)] - [a \Delta G_f^\circ(A) + b \Delta G_f^\circ(B)]$$

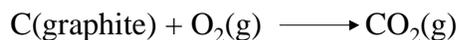
ou de façon plus générale

$$\Delta G^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{produits}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{réactifs})$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques

L'enthalpie libre standard de formation

- l'enthalpie libre standard de formation, ΔG_f° , d'un composé est la variation d'enthalpie libre qui se produit quand une mole d'un composé est synthétisée à partir de ses éléments à leur état standard
- par définition, ΔG_f° d'un élément dans son état standard est zéro
- ex.: la valeur de $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g})$ est la valeur de ΔG° pour la réaction



Les variations d'enthalpie libre standard

- Exemple: Calculez les variations d'enthalpie libre standard des réactions suivantes, à 25°C: (a) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{HBr}(\text{g})$
(b) $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta G_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{Br}_2, \text{l}) = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{HBr}, \text{g}) = -53.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -32.9 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.2 \text{ kJ}$$

- Solution:
(a) $\Delta G^\circ = [(2)(-53.2) - (1)(0) - (1)(0)] \text{ kJ} = -106.4 \text{ kJ}$
(b) $\Delta G^\circ = [(4)(-394.4) + (6)(-237.2) - (1)(-32.9) - (1)(0)] \text{ kJ} = -2967.9 \text{ kJ}$

La température et les réactions chimiques

- la variation dans l'enthalpie libre est donnée par $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- si ΔH est négatif et ΔS est positif, ΔG est toujours négatif et la réaction se produit spontanément à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est négatif, ΔG est toujours positif et la réaction est spontanée dans le sens opposé à toutes les températures
- si ΔH est positif et ΔS est positif la réaction se produit spontanément à température élevée, mais à basse température, la réaction est spontanée dans le sens opposé
- si ΔH est négatif et ΔS est négatif, la réaction se produit spontanément à basse température, mais à température élevée, la réaction est spontanée dans le sens opposé

La température et les réactions chimiques

- avec les valeurs exactes de ΔH° et ΔS° , on peut prédire la température où ΔG° change de signe, i.e., la température où la réaction devient spontanée (ou non-spontanée) sous les conditions standards

- ex.: pour la réaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [(-635.6) + (-393.5)] \text{ kJ} - [-1206.9] \text{ kJ} \\ &= +177.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= [\Delta S^\circ(\text{CaO},\text{s}) + \Delta S^\circ(\text{CO}_2,\text{g})] - [\Delta S^\circ(\text{CaCO}_3,\text{s})] \\ &= [39.8 + 213.6] \text{ J/K} - [92.9] \text{ J/K} \\ &= +160.5 \text{ J/K}\end{aligned}$$

La température et les réactions chimiques

- pour notre exemple, à 25°C,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = (+177\,800 \text{ J}) - (298.15 \text{ K})(160.5 \text{ J/K}) \\ \Delta G^\circ &= +130\,000 \text{ J} = 130.0 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- la réaction n'est pas spontanée à 25°C
- on veut trouver la température où ΔG° devient égal à zéro

$$\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 0 \quad \therefore \quad T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

- dans notre exemple, $T = (177\,800 \text{ J}) / (160.5 \text{ J/K}) = 1108 \text{ K}$ ou 835°C

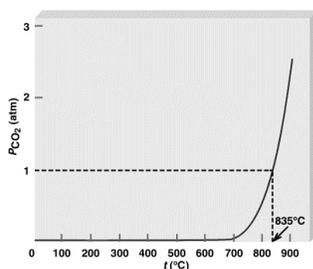
La température et les réactions chimiques

- dans notre exemple:
 - la réaction est spontanée ($\Delta G^{\circ} < 0$) sous les conditions standards au-dessus de 835°C
 - la réaction est non-spontanée ($\Delta G^{\circ} > 0$) sous les conditions standards en-dessous de 835°C

N.B. on parle ci-haut seulement de la spontanéité sous les conditions standards, i.e., lorsque le $\text{CO}_2(\text{g})$ est présent à une pression de 1 atm

La température et les réactions chimiques

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.
Equilibrium Pressure of CO_2 from the Decomposition of CaCO_3



- dans notre exemple, le $\text{CO}_2(\text{g})$ a toujours une certaine pression
- à 835°C, où $\Delta G^{\circ} = 0$, la pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ égale 1 atm
- N.B. la formule $T = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$ est seulement valide si les variations d'enthalpie et d'entropie ne varient pas avec la température
 - une bonne *approximation*

Les changements de phase

- lors d'une transition de phase, on a un équilibre entre les deux phases, donc

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad \therefore \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

- ex.: pour la fusion de l'eau, $\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{6010 \text{ J/mol}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- ex.: pour l'ébullition de l'eau, $\Delta H = 40.79 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta S = \frac{40790 \text{ J/mol}}{373.15 \text{ K}} = 109.3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

- N.B. pour la congélation et la condensation, ΔS égal -22.0 J/(K mol) et -109.3 J/(K mol) , respectivement

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- N.B. ΔG° est la variation d'enthalpie libre standard, i.e., la variation lorsqu'on commence avec les réactifs à l'état standard (ex.: gaz à 1 atm et solutés à 1 mol/L (ou M)) et on finit également avec les produits à l'état standard
- on est souvent intéressé à des situations autres que les conditions standards
- quand les conditions ne sont pas standard, on utilise ΔG

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la relation entre ΔG et ΔG° est $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
où R est la constante de gaz dans les unités SI (8.3145 J/(K mol)), T est la température absolue, et Q est le quotient réactionnel
- le quotient réactionnel pour la réaction $b B + c C \longrightarrow d D + e E$ est donné par

$$Q = \frac{(a_D)^d (a_E)^e}{(a_B)^b (a_C)^c}$$

où $a_x = 1$ si X est un solide ou un liquide
= P_x (en atm) si X est un gaz
= $[X]$ (en mol/L) si X est un soluté

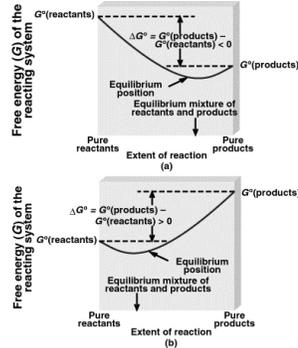
L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- pour des conditions arbitraires $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- il est donc possible de pousser une réaction à se produire spontanément (dans n'importe quelle direction) en jouant avec la valeur de Q
 - ex.; si ΔG° est positif, on peut rendre $Q \ll 1$ afin que $RT \ln Q$ est très négatif et $\Delta G < 0$
- un équilibre s'établit entre la réaction et la réaction opposée lorsque $RT \ln Q = -\Delta G^\circ$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

Plots of Free Energy of a Reacting System Versus the Extent of the Reaction

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



- à l'équilibre, $\Delta G = 0$, et $Q = K$, donc

$$\Delta G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

- si ΔG° est négatif, $K > 1$ et les produits dominent à l'équilibre
- si ΔG° est positif, $K < 1$ et les réactifs dominent à l'équilibre

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- la formule $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ est une des équations les plus importantes en chimie car elle relie ΔG° et la constante d'équilibre
- pour des réactions où soient les réactifs soient les produits dominant à l'équilibre, on peut utiliser ΔG° pour calculer K

– ex.; pour la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longleftrightarrow 2 \text{NO}(\text{g})$

$K = 4.0 \times 10^{-31}$ à 25°C, et il n'est donc pas pratique de mesurer P_{NO} dans une telle situation (car elle est très très petite) donc on utilise ΔG° pour déterminer K, et ensuite, P_{NO}

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: Calculez la constante d'équilibre de la réaction suivante, à 25°C: $2 \text{O}_3(\text{g}) \longleftrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$

- Solution: $\Delta G_f^\circ(\text{O}_3, \text{g}) = +163.4 \text{ kJ}$

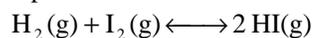
$$\Delta G^\circ = [(3)(0) - (2)(163.4)] \text{ kJ} = -326.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \therefore \ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-326800 \text{ J}) / (8.3145 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(298.15 \text{ K})} = e^{131.83} = 1.79 \times 10^{57}$$

L'enthalpie libre et l'équilibre chimique

- Exemple: La valeur de ΔG° pour la réaction



est de 2.60 kJ à 25°C. Au cours d'une expérience, les pressions initiales sont $P_{\text{H}_2} = 4.26 \text{ atm}$, $P_{\text{I}_2} = 0.024 \text{ atm}$, et $P_{\text{HI}} = 0.23 \text{ atm}$. Calculez ΔG pour la réaction et prédisez le sens de la réaction.

- Solution:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = \left[2600 + (8.3145)(298.15) \ln \frac{(0.23)^2}{(4.26)(0.024)} \right] \text{ J} = 970 \text{ J} = 0.97 \text{ kJ}$$

donc le HI(g) se décomposera spontanément pour reformer le H₂(g) et I₂(g)

L'équation de van't Hoff

- on peut déterminer les valeurs de ΔH° et ΔS° à partir des constantes d'équilibre (K_1 et K_2) à deux différentes températures (T_1 et T_2 , respectivement)

$$\Delta H^\circ - T_1 \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

$$\ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

L'équation de van't Hoff

- prenant la différence,
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{-\Delta H^\circ}{RT_2} - \frac{-\Delta H^\circ}{RT_1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- l'équation ci-dessus est l'équation de van't Hoff
- une fois qu'on connaît ΔH° (à partir de l'équation de van't Hoff) et ΔG° (à partir de $\Delta G^\circ = -RT \ln K$), on peut calculer ΔS° (où T est la température qui correspond à la valeur de ΔG° qu'on utilise)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \therefore \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

L'équation de van't Hoff

- Exemple: Pour la réaction $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \longleftrightarrow \text{ClF}(\text{g})$

$K = 9.3 \times 10^9$ à 298 K et 3.3×10^7 à 398 K. (a) Calculez ΔG° à 298 K pour cette réaction. (b) Calculez les valeurs de ΔH° et ΔS° .

- Solution: (a) $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8.3145)(298) \ln(9.3 \times 10^9)$ J
 $= -56\,900$ J = -56.9 kJ

(b)

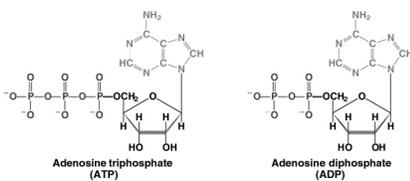
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \therefore \Delta H^\circ = \frac{-R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = \frac{-(8.3145) \ln \frac{3.3 \times 10^7}{9.3 \times 10^9}}{\left(\frac{1}{398} - \frac{1}{298} \right)} \text{ J} = -55\,600 \text{ J} = -55.6 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \therefore \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{[(-55\,600) - (-56\,900)] \text{ J}}{298 \text{ K}} = +4.4 \text{ J/K}$$

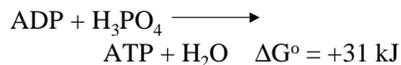
La thermodynamique dans les systèmes vivants

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Structure of ATP and ADP in Ionized Forms



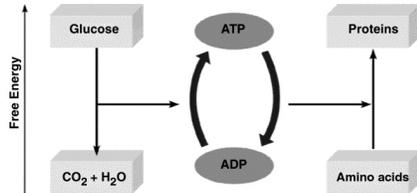
- en biochimie, il y a de nombreux exemples de réactions couplées
 - une réaction non-spontanée (par elle-même) qui est essentielle pour l'organisme est couplée avec une réaction très spontanée (ΔG° est très négative)
- la production de l'ATP n'est pas spontanée (tout seul)



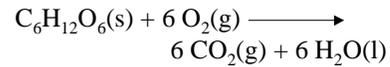
La thermodynamique dans les systèmes vivants

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

ATP-ADP Interconversions



- la synthèse de l'ATP est couplée avec la dégradation du glucose



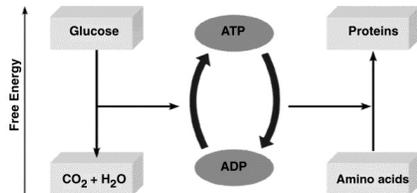
$$\Delta G^\circ = -2880 \text{ kJ}$$

- l'énergie libérée par la dégradation est stockée dans l'ATP

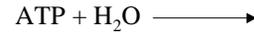
La thermodynamique dans les systèmes vivants

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

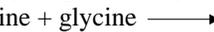
ATP-ADP Interconversions



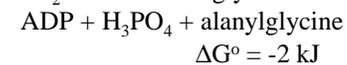
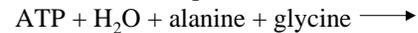
- une fois l'ATP produit, on peut coupler son hydrolyse



- avec une réaction biochimique qui n'est pas spontanée, par exemple,



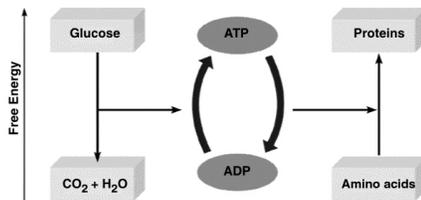
- leur somme est spontanée,



La thermodynamique dans les systèmes vivants

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

ATP-ADP Interconversions



- en réalité, on doit tenir compte du facteur $+RT \ln Q$ et calculer ΔG (et non pas seulement ΔG°) pour savoir si une réaction biochimique va se produire spontanément
- néanmoins, le couplage de réactions afin d'atteindre un ΔG° négatif (et donc un ΔG négatif, éventuellement) est une importante partie de la biochimie

Problèmes suggérés

- manuel français:

chapitre 17: 10, 12, 16, 18, 26, 28,
38, 42, 50, 54, 58, 60

- manuel anglais:

chapitre 19: 10, 12, 16, 18, 26, 28,
38, 42, 50, 54, 58, 60