

1. DEUXIEME PRINCIPE - ENTROPIE S

11. PRELIMINAIRES

Le terme entropie signifie littéralement « un changement à l'intérieur ». Les transformations naturelles sont spontanées, elles ne sont donc ni réversibles, ni inversibles : chute d'eau, une allumette qui brûle... Le retour à l'état initial n'est jamais possible, même par un chemin différent. Or le premier principe ne s'oppose pas au retour à l'état initial après une transformation spontanée.

Il nous faut donc définir un critère de prévision de l'évolution spontanée d'un système. Dans le cas mécanique, un système tend vers un état d'énergie potentielle minimum. Or en chimie certaines dissolutions spontanées sont endothermiques. Un autre facteur doit donc intervenir.

En fait, **un système évolue spontanément vers son état le plus probable**. L'entropie dénombre les états microscopiques d'un système qui décrivent le même état macroscopique de ce système. Ainsi, l'expansion spontanée d'un gaz pour occuper tout le volume disponible apparaît comme l'évolution vers l'état le plus probable que puisse prendre le système.

Une transformation dans un système isolé sera spontanée si l'entropie du système entre les 2 états, final et initial, augmente.

Le passage de l'ordre au désordre produit de l'entropie.

Le vivant produit de l'information et de l'ordre.

Cet ordre cellulaire ou métabolique est local, mais il produit globalement par son interaction avec le milieu extérieur davantage de désordre dans l'univers.

Les organismes vivants sont fortement ordonnés, structurés, immensément riches en information et donc pauvres en entropie. On peut considérer que l'information est une forme d'énergie, elle est parfois appelée entropie négative.

12. ENONCE DU SECOND PRINCIPE

Rudolph Clausius utilisa le terme entropie pour la première fois en 1851 pour énoncer le second principe de la thermodynamique.

L'entropie S (J.K⁻¹) au cours d'une transformation réversible de l'état A vers l'état B à **T constante** est telle que :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Q_{rev} étant la quantité de chaleur échangée à la température constante T.

• Énoncé du second principe

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (c'est à dire l'ensemble système + extérieur) ne peut qu'augmenter. Elle reste constante si la transformation est effectuée réversiblement. Elle augmente si la transformation est effectuée irréversiblement :

$$\Delta S(\text{univers}) = \Delta S(\text{système}) + \Delta S(\text{extérieur}) \geq 0$$

Les transformations naturelles ne sont jamais réversibles, donc l'entropie de l'univers augmente. Ce principe n'impose pas à l'entropie du système d'augmenter.

Variation d'entropie d'un système isolé :

$\Delta S(\text{système}) = 0$ si la réaction est réversible,

$\Delta S(\text{système}) > 0$ si la réaction est spontanée (irréversible)

Variation d'entropie d'un système non isolé : $-\Delta S(\text{système}) \leq \Delta S(\text{extérieur})$

- **Énoncé de l'entropie absolue, encore appelé troisième principe**

A la température absolue 0 K, l'entropie des corps purs est nulle. A 0 K, tous les corps sont solides sous la forme d'un cristal parfaitement ordonné.

2. ENTHALPIE LIBRE G ET ENERGIE LIBRE F

En mécanique un système évolue vers un état d'énergie potentielle minimum. Les physiciens ont cherché à traduire le second principe par les variations d'une fonction d'état analogue à l'énergie potentielle en mécanique. En réalité, il s'agit de 2 fonctions, l'une dite enthalpie libre pour les transformations à pression constante et l'autre dite énergie libre pour les transformations à volume constant.

Le deuxième principe de la thermodynamique définit un critère de spontanéité pour une transformation quelconque :

$\Delta S(\text{univers}) = 0$ si la transformation est réversible,

$\Delta S(\text{univers}) > 0$ si la transformation est spontanée (irréversible)

Dans le cas d'un système isolé, $\Delta S(\text{univers}) = \Delta S(\text{système})$. Or la plupart des systèmes chimiques ne sont pas isolés.

21. ENTHALPIE LIBRE G

Cas des transformations **irréversibles à pression et température constantes** :

La quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur est donnée par la variation d'enthalpie à pression constante, on a donc : $\Delta H_{\text{syst}} = -\Delta H_{\text{ext}}$

Si en outre on suppose que la température est constante, on a alors pour les variations d'entropie :

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{\Delta H_{\text{ext}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{syst}}}{T} \text{ et par suite du second principe } \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

d'où $T \cdot \Delta S_{\text{syst}} - \Delta H_{\text{syst}} > 0$, ou encore $\Delta H_{\text{syst}} - T \cdot \Delta S_{\text{syst}} < 0$

posons $\Delta G_{\text{syst}} = \Delta H_{\text{syst}} - T \cdot \Delta S_{\text{syst}}$

On définit ainsi la fonction enthalpie libre G, ou fonction de Gibbs dont l'expression est :

$$\boxed{G = H - TS}$$

Au cours d'une transformation spontanée s'effectuant à pression et à température constantes on a $\Delta G < 0$, ainsi l'enthalpie libre G ne peut que diminuer ; lorsqu'elle atteint un minimum, le système parvient à un état d'équilibre.

$H = U + PV$: transformation à P constante ; TS transformation à T fixé. G est donc la partie de l'énergie interne que le système peut utiliser quand P et T sont fixées depuis l'extérieur.

On peut alors définir les critères d'évolution des transformations s'effectuant à pression et à température constantes, spontanément ou non :

si $\Delta G < 0$: **la transformation peut se réaliser spontanément**, l'enthalpie libre du système diminue au cours de la transformation

si $\Delta G > 0$: **la transformation ne peut pas se réaliser spontanément**, l'enthalpie libre du système augmente au cours de la transformation

si $\Delta G = 0$: **le système est dans un état d'équilibre**, il n'a pas tendance à évoluer, l'enthalpie libre du système ne varie pas au cours de la transformation

Dans les systèmes biologiques et chimiques, les transformations ont lieu à pression et à température constantes, elles seront décrites par la variation d'enthalpie libre.

L'enthalpie libre molaire correspond au **potentiel chimique μ** d'une espèce chimique.

22. ENERGIE LIBRE F

Dans le cas des transformations s'effectuant à **volume et à température constantes**, on définit une autre fonction d'état F appelée énergie libre ou fonction de Helmholtz :

$$F = U - TS$$

On a les mêmes critères d'évolution que ceux décrits plus haut pour l'enthalpie libre.

Relation entre G et F :

$$G = H - TS = U + PV - TS = F + PV \quad \boxed{G = F + PV}$$

On a le même type de relation entre H et U : $\boxed{H = U + PV}$

Relation pour les variations : $\Delta G = \Delta F + P\Delta V$

la différence entre ΔG et ΔF donne le travail mécanique au signe près.

23. INTERPRETATION DES GRANDEURS ΔG , ΔF , $T\Delta S$: NOTION D'ENERGIE UTILISABLE

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Pour un système fournissant du travail, sur la quantité d'énergie qu'il consomme, seule une partie contribue à fournir du travail utile, l'autre partie inutilisable pour fournir du travail produit une augmentation de l'entropie de l'univers. D'où le terme $-T\Delta S$, qui apparaît dans les expressions de l'enthalpie libre et de l'énergie libre.

ΔF et ΔG représentent l'**énergie utilisable** dite libre pour fournir du travail, le terme $T\Delta S$ (parfois énergie dite de structure) se retranche des quantités de chaleur ΔU et ΔH puisqu'il ne fournit pas de travail utile mais **augmente l'entropie de l'univers**.

24. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DANS LE VIVANT

Les cellules sont des systèmes isothermes (température constante) fonctionnant à pression constante.

Donc, pour décrire les échanges internes d'énergie dans ces systèmes au cours des réactions chimiques (Ex : oxydation du glucose) la grandeur associée est la variation d'enthalpie libre ΔG ou fonction de Gibbs.

Soit le mécanisme réactionnel chimique général suivant : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

Dans lequel a, b, c et d sont respectivement le nombre de molécules de A, B, C et D. Les concentrations des réactifs [A] et [B] et des produits [C] et [D] à l'équilibre définissent la constante d'équilibre K_{eq} comme suit :

$$K_{eq} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

L'énergie nécessaire pour atteindre l'équilibre est donnée par la variation d'enthalpie libre standard ΔG° .

Les conditions standards en biochimie sont les suivantes :

- température 298K (25°C),
- pH = 7 (pH des solutions aqueuses en biochimie),

- réactifs et produits initialement à la concentration de 1mol/L,
- pression partielle des gaz 1atm (1013,25 hPa).

On a la relation suivante entre la variation d'enthalpie libre standard ΔG° et la constante d'équilibre

$$K_{eq} : \boxed{\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}}$$

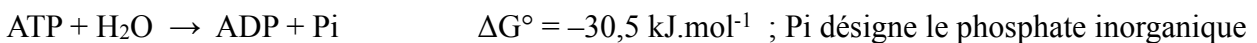
En réalité, les conditions ne sont pas standards. Appelons ΔG la variation d'enthalpie libre dans les conditions réelles. Pour toute réaction du type : $A + B \rightleftharpoons C + D$

on a la relation suivante entre les variations d'enthalpie libre réelle et standard :

$$\boxed{\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}}$$

Les variations d'enthalpie libre standard sont connues et tabulées pour un grand nombre de réactions chimiques et biochimiques, il suffit alors de s'y reporter pour calculer celles dans les conditions réelles.

Exemple : calcul de l'énergie utilisable libérée lors de l'hydrolyse de l'ATP



Dans les érythrocytes humains (globule rouge sanguin), les concentrations d'ATP, d'ADP et de Pi sont respectivement $2,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,65 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

De plus considérons pour simplifier que le pH = 7 et que la température est 25°C .

Dans ces conditions l'énergie produite par l'hydrolyse de l'ATP est donnée par :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{ADP}] \cdot [\text{Pi}]}{[\text{ATP}]} = -30500 + 8,31 \times 298 \times \ln \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \times 1,65 \cdot 10^{-3}}{2,25 \cdot 10^{-3}} = -51,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction est fortement exoergique ou exergergonique.

25. OXYDO-REDUCTION : LOI DE NERNST

251. Énergie libre et potentiel d'oxydo-réduction

Soit la réaction d'oxydo - réduction suivante : $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$

La variation d'énergie libre est donnée par la relation suivante : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$

A l'équilibre $\Delta G = 0 \Leftrightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

C'est le cas lorsque la pile fonctionne réversiblement, le courant électrique est faible. Toute l'énergie est utilisable en énergie électrique, il n'y a pas de perte de chaleur, pas d'effet joule.

Calculons le travail électrique fourni par la pile : $P = UI = \frac{W}{t} \Rightarrow W = UIt$ or la charge

électrique $q = It$ donc $W = -Eq$ où E est la force électromotrice (fem) de la pile.

1 mole d'électrons à la charge de $F = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 6,02 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ C}$ (coulomb). F est la constante de Faraday.

1 mole de produit formée ou une mole de réactif consommée produit $n \times N$ électrons (N nombre d'Avogadro) d'où $W = -EnF$

Il en résulte la relation entre l'énergie libre et le potentiel redox : $\Delta G = -EnF$ et par la suite $\Delta G^\circ = -E^\circ nF$ (concentration ionique de 1 mol/L)

Finalement on en déduit la loi importante : $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$

Loi de Nernst : $E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2] \cdot [\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1] \cdot [\text{Red}_2]}$

Déterminons maintenant la relation avec les potentiels redox e_1 et e_2 des électrodes et E : $E = e_1 - e_2$
le couple 1 est plus oxydant que le couple 2 : $e_1 > e_2$

d'où $E = \left(e_1^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right) - \left(e_2^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \right)$

La condition $E > 0$ constitue un critère de spontanéité équivalant au critère général $\Delta G < 0$.

252. Mesure de pH

Le potentiel d'une électrode à hydrogène (couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$) est donné par l'expression suivante :

$e = e^\circ - \frac{0,06}{2} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$. Par définition $e^\circ = 0$ et la pression partielle de dihydrogène = 0 :

d'où la relation suivante entre le pH et le potentiel e d'une électrode à hydrogène : $e = -0,06 \cdot \text{pH}$

Si l'on associe une électrode standard à hydrogène ($e^\circ = 0$) à une électrode à hydrogène dans laquelle la solution d'ions H_3O^+ est celle dont on veut mesurer le pH, la fem de cette pile est $E = e^\circ - e = 0 - (-0,06\text{pH}) = 0,06 \text{ pH}$.

Ceci constitue le principe de la mesure potentiométrique du pH.

On rencontre d'autres électrodes : ECS électrode au calomel saturé (HgCl_2 de potentiel 0,242 V), l'électrode en verre qui mesure la DDP entre 2 solutions de pH différents séparée par une paroi de verre mince.

3. L'EQUILIBRE CHIMIQUE

Un équilibre chimique est l'aboutissement d'une réaction inversible, exemple de la dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Certaines réactions sont totales, exemple de la dissociation du chlorure d'hydrogène dans l'eau, et ne sont donc pas des équilibres chimiques : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Une réaction inversible est un processus simultané de dissociation et de recombinaison, et l'état auquel on parvient ainsi est un état d'équilibre, mais un équilibre stationnaire.

31. DEPLACEMENT D'UN ETAT D'EQUILIBRE

Une modification imposée aux conditions dans lesquelles un équilibre chimique est établi peut influencer différemment sur les vitesses v_1 et v_2 des réactions inverses. La condition de stationnarité ($v_1 = v_2$) est alors détruite et le système doit évoluer : variation de la pression, de la concentration d'un constituant, de la température...

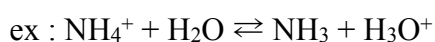
Le sens de l'évolution suit la **Loi de Le Châtelier** (1888) :

Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification.

L'équilibre réagit face à un changement d'une des concentrations en s'opposant à ce changement.

311. Composition – concentration

Si on augmente la quantité de l'un des constituants, sans modifier la température, on provoque une évolution qui en consomme une partie.

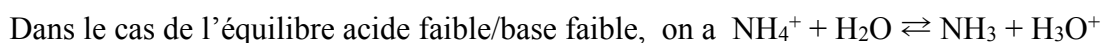


Si le pH \nearrow alors $[\text{H}_3\text{O}^+] \searrow$ donc l'équilibre réagit en consommant des H_3O^+ , l'équilibre se déplace dans le sens \leftarrow de la consommation des H_3O^+ , en conséquence le milieu est moins toxique car le sens indirect consomme du gaz ammoniac NH_3 toxique.

312. Température

Une élévation de température favorise le sens de la réaction qui consomme de l'énergie (endothermique) et vice versa.

La dissolution de cristaux dans l'eau s'accompagne d'une diminution de la température de la solution (endothermique). On constate que le sucre, le sel se dissolvent mieux dans l'eau chaude.



le sens direct \rightarrow est endothermique (et le sens \leftarrow exothermique), donc si T \nearrow l'équilibre va réagir dans le sens de la diminution de la température et se déplacer vers le sens \rightarrow de production de NH_3 , $[\text{NH}_3] \nearrow$, la toxicité du milieu augmente.

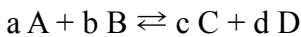
On rappelle que lorsque la variation d'enthalpie standard ΔH° d'une réaction est positive, la réaction est endothermique et vice versa :

$\Delta H^\circ > 0$ réaction endothermique

$\Delta H^\circ < 0$ réaction exothermique

32. LOI DES EQUILIBRES

321. Constante d'équilibre



A l'équilibre les teneurs des réactifs et produits d'une réaction n'évoluent plus, et on a la variation d'enthalpie libre de la réaction $\Delta G = 0$. On a alors la constante d'équilibre thermodynamique qui ne

dépend que de la température : $K_T = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$; avec les concentrations mesurées

à l'équilibre.

322. Prévion du sens de l'évolution de l'équilibre chimique

A chaque instant t, on peut calculer $Q = \frac{[C]_t^c \cdot [D]_t^d}{[A]_t^a \cdot [B]_t^b}$

Si $Q < K$, $\Delta G < 0$, alors le système chimique évolue dans le sens direct \rightarrow ; il y a consommation des réactifs

Si $Q > K$, $\Delta G > 0$, alors le système chimique évolue dans le sens indirect \leftarrow ; il y a consommation des produits

Si $Q = K$, $\Delta G = 0$, alors le système chimique n'évolue plus ; il a atteint l'équilibre thermodynamique.

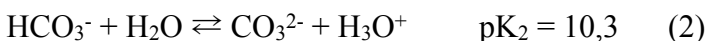
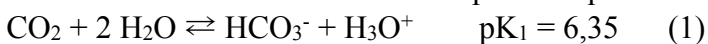
33. EQUILIBRE CALCO - CARBONIQUE $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$

331. Équilibre carbonique

Dans les milieux aquatiques, le gaz carbonique a plusieurs origines :

- aérienne (dissolution du CO_2 aérien dans l'eau),
- respiration des organismes vivants végétaux et animaux ; en particulier la nuit avec le rejet par les végétaux de CO_2 .

Sa dissolution dans l'eau est décrite par les équilibres acide faible/base faible suivants :



Dans la réaction (1) apparaît le couple acide faible/base faible : $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, l'ion se comporte comme une base. Dans la réaction (2) apparaît le couple acide faible/base faible : $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, l'ion se comporte alors comme un acide.

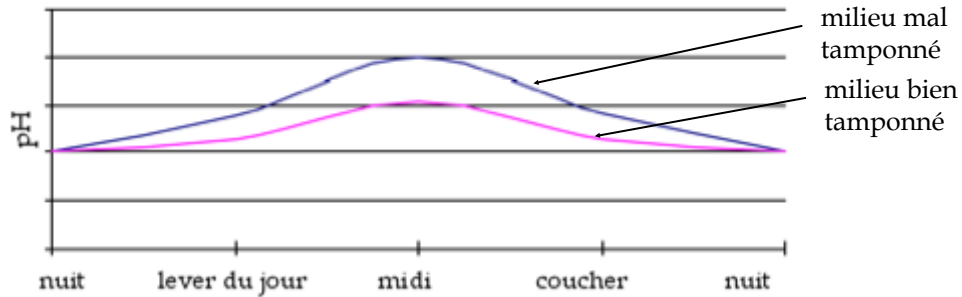
Conclusion

HCO_3^- se comporte tantôt comme une base en milieu acide et tantôt comme un acide en milieu basique (c'est un ampholyte, il réagit avec H_3O^+ et OH^-).

Dans les milieux aquatiques, les bicarbonates jouent le rôle de régulateur de pH, notamment avec les variations de la teneur en CO_2 dissous entre le jour et la nuit : photosynthèse, absorption par les végétaux le jour et rejet la nuit, augmentation du pH et alcalinisation du milieu le jour, diminution du pH et acidification du milieu la nuit.

Une eau riche en bicarbonates n'aura que peu de variations de pH, on dit qu'elle est bien tamponnée.

Le graphe suivant illustre le rôle de tampon des hydrogénocarbonates :



Évolution du pH au cours d'une journée

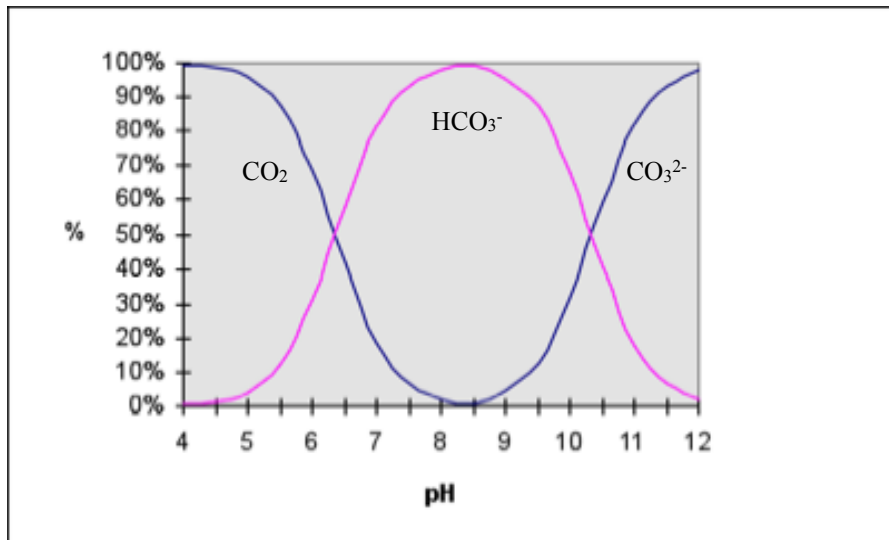
Si la variation de pH est importante (3 unités pH, pH = 6 le matin et 9 le soir), il y a un risque de mortalité du poisson surtout chez les alevins. Dans ce cas, il faut apporter des bicarbonates ou éliminer de la flore aquatique.

Une élévation de la température provoque un dégazage du CO_2 donc l'équilibre (1) va réagir dans le sens \leftarrow de production de CO_2 de manière à compenser le déséquilibre, et on observe une précipitation des carbonates (cf. paragraphe 332.).

Dans les eaux naturelles non polluées, c'est l'équilibre carbonique qui fixe le pH. Le rôle tampon des bicarbonates permet de défendre les organismes vivants face aux variations de pH.

Les bicarbonates sont utilisés pour soulager les problèmes gastriques en diminuant l'acidité gastrique.

Le graphe suivant présente l'évolution en fonction du pH des teneurs relatives de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} obtenu à partir des constantes d'acidité des réactions (1) et (2).

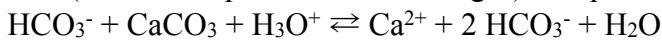


Proportions de CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution dans l'eau en fonction du pH.

La connaissance du pH donne la composition relative de ces trois espèces.

332. Rôle du calcaire

Le calcaire ou carbonate de calcium est attaqué par l'acidité des eaux, ou par l'humidité acide de l'air (édifices en pierres calcaire rongés). L'équation-bilan de la réaction est la suivante :



Exemple du lac d'Annecy : eau contenant des ions calcium Ca^{2+} et hydrogénocarbonate HCO_3^-

Le jour $\text{CO}_2 \searrow$ donc pH \nearrow donc $[\text{OH}^-] \nearrow$ et on a : $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

avec une concrétion calcaire (précipitation de $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$, dépôt sur le fond).

La nuit $\text{CO}_2 \nearrow$ donc pH \searrow donc $\text{H}_3\text{O}^+ \nearrow$:

le calcaire est attaqué par H_3O^+ avec un relargage d'ions calcium Ca^{2+} et d'hydrogénocarbonate HCO_3^- .