

NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE ET DE BIOENERGETIQUE

INTRODUCTION

- I. DEFINITION DE LA BIOENERGETIQUE
- II. DEFINITION DE LA THERMODYNAMIQUE
- III. INTERET DE LA THERMODYNAMIQUE
- IV. NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE
 1. NOTION DE SYSTEME
 - DEFINITION
 - CLASSIFICATION
 - PROPRIETES
 2. PRINCIPES DE BASES
 - PREMIER PRINCIPE
 - a) Energie interne
 - b) Enthalpie
 - SECOND PRINCIPE :
 - a) Notion d'irréversibilité
 - b) Entropie
 - TOISIEME PRINCIPE : Enthalpie libre de Gibbs
 - a) Sens des réactions et équilibre
 - b) Conditions de l'état standard
 - c) Relation ΔG° et constante d'équilibre

V- APPLICATIONS

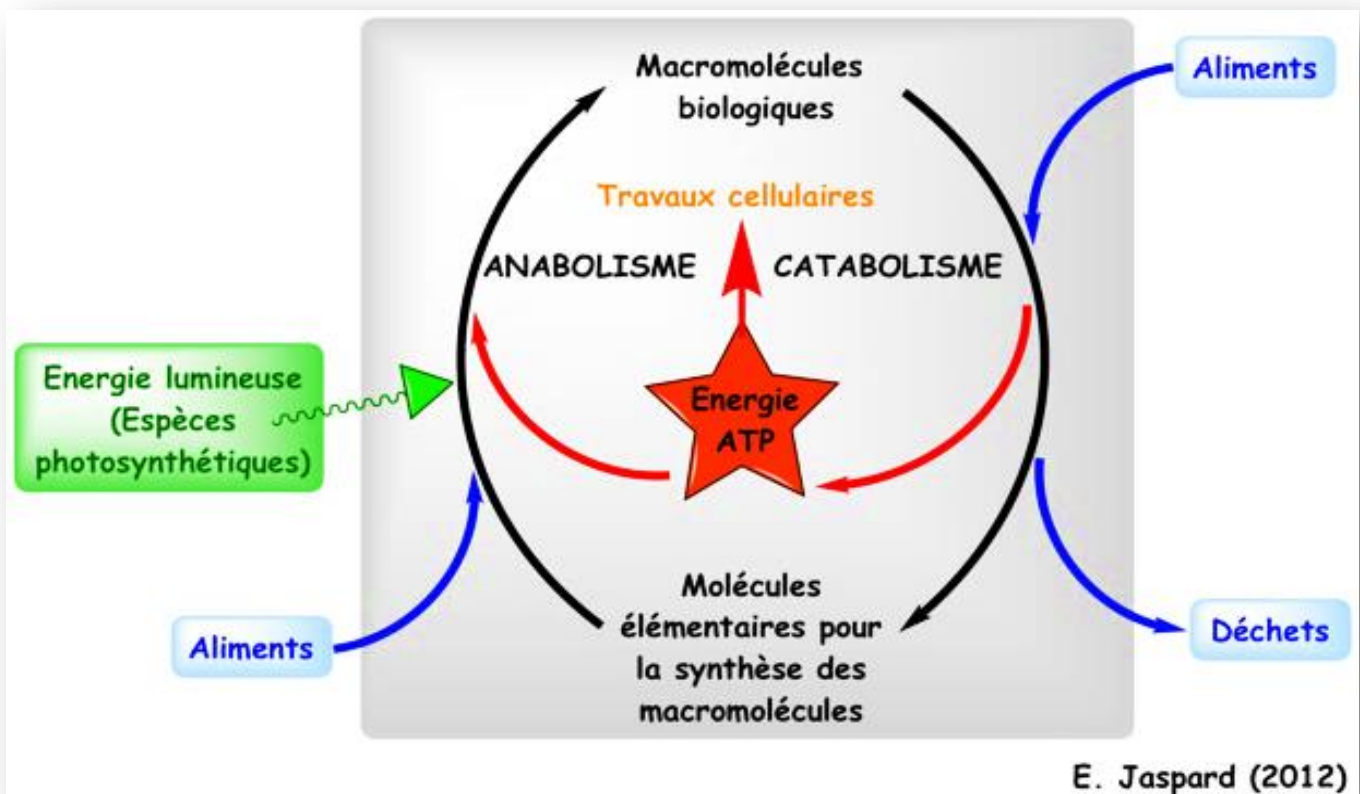
CONCLUSION

INTRODUCTION :

Les cellules et les organismes vivants sont des machines chimiques capables de fonctionner dans des conditions de température, de pression et de volume constants. Elles sont les sièges des réactions de :

- synthèse des biomolécules : biogenèse,
- dégradations des biomolécules : catabolisme.
- transformation ou d'utilisation de l'énergie

Le métabolisme d'une cellule est l'ensemble des synthèses et des dégradations. Il la conduit à échanger en permanence de l'énergie et de la matière avec son environnement.



I. **BIOENERGETIQUE**

Eude des processus biologiques qui produisent et consomment de l'énergie.

II. **THERMODYNAMIQUE**

Description quantitative des échanges de l'énergie entre travail et chaleur.

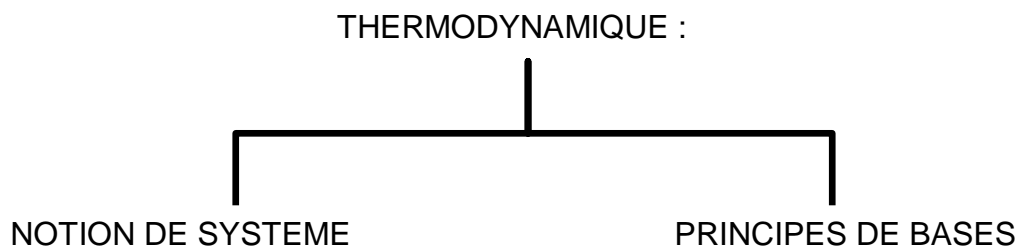
III. **INTERET DE LA THERMODYNAMIQUE :**

Répondre aux questions

- le système peut –il évoluer ?
- dans quel sens ?
- jusqu' où ?

Ne s'intéresse pas :

- aux paramètres microscopiques
- aux mécanismes des transformations
- à la durée de la transformation



1) **Notion de système :**

- Définition : toute portion de l'espace ou portion de l'univers qui contient la matière que l'on veut étudier.

• Exemple

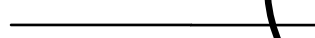
Univers



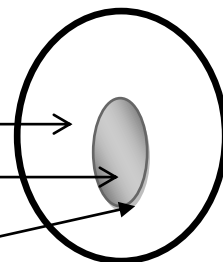
Environnement



Système



limite réelle ou fictive



Cellule vivante

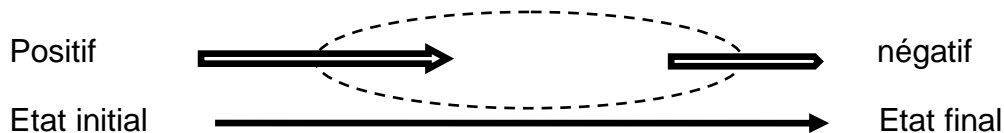
Récipient contenant un liquide.

- Classification du système : Système / Environnement

Système	Echange Matière	Echange Energie
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
Ouvert	Oui	Oui

- Propriétés d'un système :

- L'état d'un système est caractérisé par des grandeurs mesurables = variables d'état
 - a. **Variables extensives** : volume, masse (proportionnelle à la quantité de matière)
 - b. **Variables intensives** : température, pression (non proportionnelle à la quantité de matière)
- L'Echange d'énergie :



2) Principes de bases

❖ Premier principe : conservation d'énergie

« L'énergie se conserve, elle ne peut être ni créée ni détruite, mais seulement transformée d'une forme à une autre. »

a) Energie interne : Etat énergétique d'un système

$$Q+W=U$$

U : énergie interne J/MOL

Q : chaleur échangée avec le système

W : travail effectué par le système sur le milieu extérieur.

$$\Delta U = U_{\text{FINALE}} - U_{\text{INITIALE}}$$

$\Delta U = 0$ L'énergie interne est constante

$\Delta U = W + Q = 0$ $W = 0$ ne représente que les forces de pressions

$\Delta U = Q$

$Q < 0$ \longrightarrow **PROCESSUS EXOTHERMIQUE (libère de la chaleur).**

$Q > 0$ \longrightarrow **PROCESSUS ENDOTHERMIQUE (absorbe de la chaleur).**

b) **Enthalpie**

« Quantité de chaleur échangée par le système au cours d'une transformation réalisée à pression constante »

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

ΔH : enthalpie fonction d'état J/MOL

ΔU : énergie interne fonction d'état J/MOL

P : pression (atm)

ΔV : volume (négligeable dans les milieux biologiques).

$$\Delta H = \Delta U = Q_p \quad \text{donc}$$

$\Delta H < 0$ \equiv **processus exothermique.**

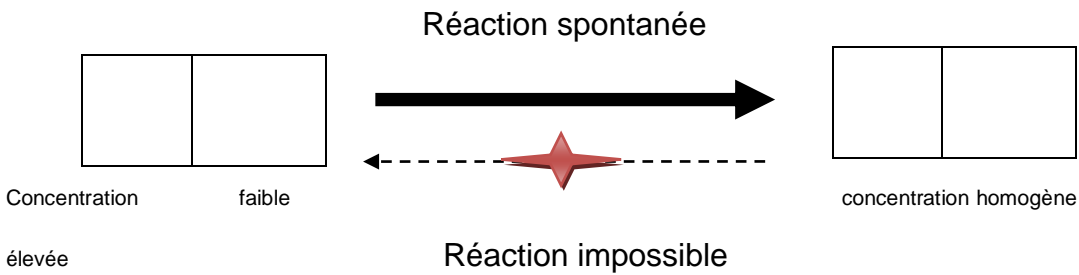
$\Delta H > 0$ \equiv **processus endothermique.**

❖ **Second principe** *principe de dégradation*

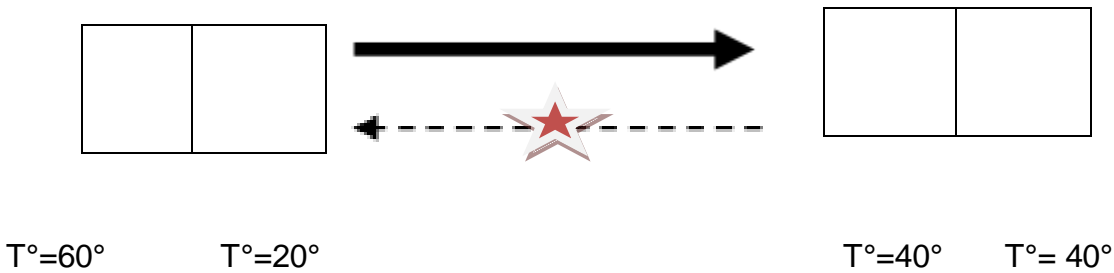
« Le désordre est plus probable que l'ordre »

a) **Notion d'irréversibilité** *exemple*

- Différence de concentrations ioniques entre deux compartiments



- différence de température

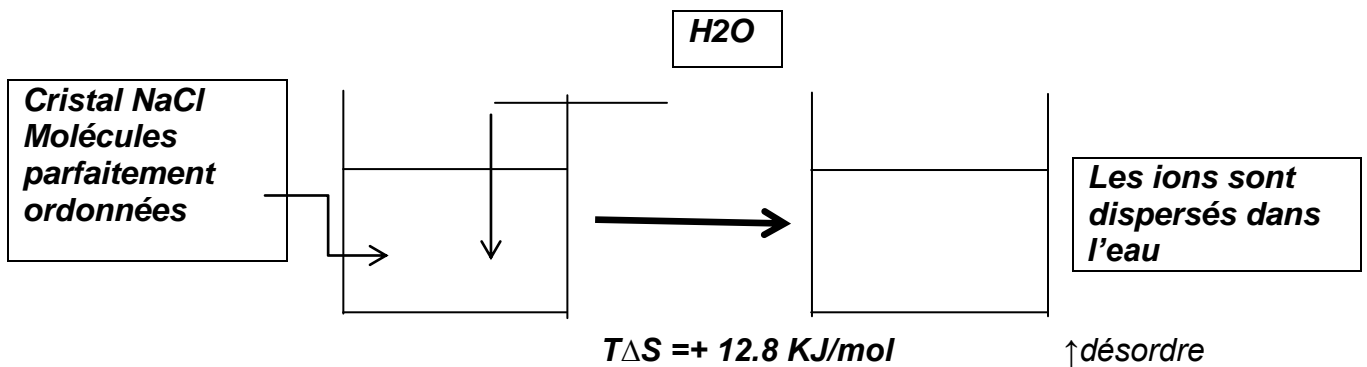


Les transformations naturelles se font spontanément au cours du temps dans un sens donné mais le retour à l'état initial (sens inverse) est impossible sans apport d'énergie externe = **processus irréversible**

b) **Entropie : S**

- fonction d'état extensive
- énergie incapable de fournir du travail.
- mesure le désordre d'un système.
- augmente au cours de toute transformation spontanée

Exemple :



❖ Troisième principeEnthalpie libre de GIBBS :

« Quantité d'énergie contenue dans une molécule susceptible d'être libérée au cours d'une réaction chimique. »

G représente la partie d'énergie susceptible de fournir du travail

Variation de l'énergie libre = ΔG exprimé en KJ/MOL ou CAL/MOL

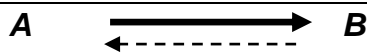
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

ΔH : enthalpie fonction d'état J/MOL

ΔG : énergie libre fonction d'état J/MOL

T : Température° kelvin

ΔS : Variation d'entropie.

a. -SENS DES REACTIONS ET EQUILIBRE

$\Delta G > 0 \longrightarrow GB > GA$ La réaction ne peut pas évoluer vers la droite

La réaction à besoin d'énergie === La réaction est endergonique

$\Delta G < 0 \longrightarrow GB < GA$ La réaction se fait spontanément de gauche à droite

La réaction libère de l'énergie=== la réaction est exergonique.

$\Delta G = 0 \longrightarrow$ la réaction est en équilibre énergétique.

 ΔG dépend :

- de la nature de la réaction
- du pH
- de la température
- des concentrations initiales de A et B

b. Conditions de l'état standard : ΔG^0 **a) Caractéristiques de ΔG^0 et ΔG^0**

- ΔG^0 = variation d'énergie libre standard en **biochimie**
 - à **pH = 7**
 - À $t^\circ = 25^\circ\text{C}$,
 - Pour une concentration de A et de B = 1M

- ΔG^0 = **variation d'énergie libre standard** mesurée en chimie :
 - à **un pH = 0**
 - À $t^\circ = 25^\circ\text{C}$,
 - Pour une concentration de A et de B = 1M

 ΔG^0 :

- ✓ est indépendante des étapes de la réaction
- ✓ Est une constante caractéristique pour chaque réaction
- ✓ A une valeur invariable

b) ΔG réel

$$\Delta G \text{ réel} = \Delta G^0 + RT \ln [B] / [A]$$

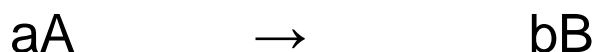
ΔG Réel = Variation d'énergie libre de GIBBS d'une réaction J / MOL

ΔG^0 = variation d'énergie libre standard biologique de Gibbs J / MOL

T : Température absolue ° kelvin ($^\circ\text{C} + 273$) °KELVIN

R : Constante des gaz parfait (8.315 J/mol)

B/A : rapport des concentrations produits / réactifs

C -Relation ΔG^0 et constante d'équilibre :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln B^b / A^a$$

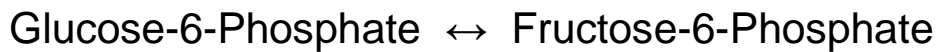
A l'équilibre

$$\Delta G=0 = \Delta G^0 + RT \ln B^b / A^a$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln B^b / A^a$$

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 RT \text{ Log } k'_{eq}$$

Exemple La phosphoglucoisomérase catalyse la réaction :



Avec $K_{eq} = 2$

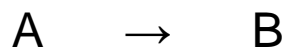
On en déduit que :

$$\Delta G^{\circ} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 2 = -1.7 \text{ kJ/mol.}$$

VI- APPLICATIONS

a. Calcul de la variation d'énergie libre d'une réaction

1) Réaction d'ordre 1



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \text{ Ln } B/A$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2.3 RT \text{ Log } B / A$$

2) Réaction d'ordre 2



$$\Delta G^{\circ} = -2,3 RT \text{ Log } k'_{eq}$$

$$K'_{eq} = \text{produits} / \text{réactifs}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 2.3 RT \text{ Log } ([C]^{\delta}] [D]^{\varepsilon}] / [A^a] [B^b])$$

b. propriétés additives de GIBBS

Réaction 1	A	→	B	ΔG_{ab}
Réaction 2	B	→	C	ΔG_{bc}
Réaction 3	C	→	D	ΔG_{cd}
Réaction globale	A	→	D	ΔG_{ad}

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ab} + \Delta G_{bc} + \Delta G_{cd}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln ([P] / [R])$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln ([P]_{eq} / [R]_{eq}) \quad \Delta G = 0 \quad (\text{à l'équilibre})$$

c. Notion du couplage

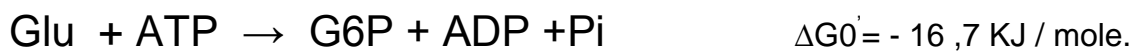
Couplage énergétique associé

1. Une réaction endergonique $\Delta G > 0$.
2. Une réaction exergonique $\Delta G < 0$.

Conditions du couplage

- ✓ $\Delta G_1 + \Delta G_2 < 0$
- ✓ *Présence d'un intermédiaire commun* aux deux réactions

Exemple



CONCLUSION **ΔS :**

- mesure l'état de désordre au sein d'un système
- Ne permet pas de prédire le sens de l'évolution d'une réaction

 ΔH :

- est la chaleur dissipée ou absorbée dans une réaction
- ne permet pas de prédire le sens de l'évolution d'une réaction.

 ΔG :

- est l'énergie disponible pour faire du travail
- tend vers 0 quand la réaction se rapproche de l'équilibre
- permet de prévoir le sens d'une réaction.

 $\Delta G^{\circ'}$:

- Est la variation d'énergie libre standard de GIBBS dans un milieu biologique
(pH = 7, t° = 25°C, pour une concentration de A et de B = 1M)
- Est indépendante des étapes de la réaction
- ne donne aucune indication sur la vitesse de la réaction

CONSTANTES PHYSIQUES ET UNITES UTILISEES EN THERMODYNAMIQUES

PARAMETRES	VALEURS DES CONSTANTES
Constante de faraday	$F = 96500 \text{ J} / \text{V} \cdot \text{mole}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8.315 \text{ J} / \text{mole} \cdot ^\circ\text{K}$ $R = 1.987 \text{ cal} / \text{mole} \cdot ^\circ\text{K}$
Nombre d'avogadro	$N = 6.0022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$
ΔG° de l'hydrolyse de l'ATP	$\Delta G^\circ = -30.5 \text{ KJ} / \text{mole}$

- L'unité de ΔH J / mole ou cal / mole
- L'unité de ΔS $\text{J} / \text{mole} \cdot ^\circ\text{k}$ ou $\text{cal} / \text{mole} \cdot ^\circ\text{K}$
- L'unité de ΔG J / mole ou cal / mole .
 Avec 1 cal = 4.184 J
- ❖ L'unité de la température absolue $^\circ \text{Kelvin}$ ($25^\circ\text{C} + 273$) $^\circ \text{kelvin}$
- ❖ A 25°C \rightarrow $RT = 2.479 \text{ KJ} / \text{mole}$ ou $= 0.592 \text{ Kcal} / \text{mole}$
- ❖ $\text{Ln } x$ (logarithme népérien) = $2.3 \log x$ (logarithme décimal)

