

Energie libre et équilibres chimiques

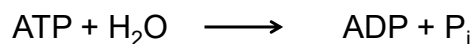
Buts:

- Connaître le potentiel chimique
- Connaître et savoir utiliser la constante d'équilibre et le quotient de réaction
- Connaître et savoir utiliser la relation entre énergie libre de Gibbs et constante d'équilibre

1

ATP dans les systèmes vivants

L'ATP (adénosine triphosphate) est la source d'énergie de beaucoup de réactions biochimiques. Par hydrolyse, il perd un phosphate pour se transformer spontanément ($\Delta G^0 < 0$) en ADP (adénosine diphosphate).



$\Delta G^0 = -30.5 \text{ kJ/mole}$
réaction exergonique

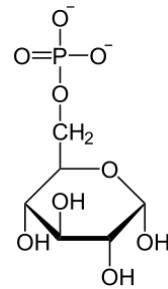
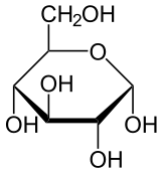
2

Phosphorylation du glucose

Etape importante de la glycolyse:

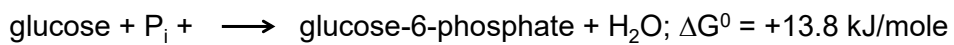


$\Delta G^0 = +13.8 \text{ kJ/mole}$, pas spontanée!
réaction endergonique



3

Couplage de réactions



Réaction globale: $\Delta G^0 = -16.7 \text{ kJ/mole}$
spontanée

Le couplage de réactions permet d'avoir une variation d'énergie libre globale négative et permettre ainsi des réactions comme la phosphorylation du glucose.

4

L'énergie libre de Gibbs

- L'énergie libre de Gibbs est une fonction d'état. La variation d'énergie libre pour le passage d'un état A vers un état B ne dépend pas du chemin parcouru.
- dG est une différentielle exacte:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

5

L'énergie libre de Gibbs

Pour décrire une réaction chimique, l'énergie libre de Gibbs dépend aussi de tous les constituants (réactifs et produits):

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_r)$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Nous avons défini ici le **potentiel chimique** des constituants i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Pour une **substance pure**, le potentiel chimique est égal à l'énergie libre de Gibbs molaire de la substance: $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p, T} = \frac{G}{n} = G_m$

6

Le potentiel chimique

7

Le potentiel chimique

Le potentiel chimique peut varier avec la température, la pression et la composition du système.

A pression constante du système (majorité des cas pratiques), on a pour espèce i:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

T: température, R: constante des gaz parfait

Ici, a_i correspond à **l'activité de l'espèce i**.

μ_i^0 : potentiel chimique standard

Le **potentiel chimique** est exprimé par la somme du potentiel chimique standard (qui est défini de manière différente selon le cas) et une contribution $RT \ln(a)$ qui reflète l'écart par rapport aux conditions standards

8

Le potentiel chimique

- Selon la situation, on peut aussi exprimer le potentiel chimique en fonction de la **pression partielle**, de la **concentration** etc.
- L'état standard de chaque espèce peut être défini de manière différente. Par exemple, pour une **espèce liquide ou solide**, l'état **standard** est l'**espèce pure**.
- **L'activité de l'espèce pure est égale à 1**, et sa contribution disparaît de la constante d'équilibre.

9

L'activité

gaz parfait: $a_i = p_i/p^0$;

p_i : pression partielle, p^0 : pression standard (1 bar)

soluté: $a_i = c_i/c^0$;

c_i : concentration (mol/l), c^0 : concentration standard (1 mol/l)

solvant: $a_i = x$ (fraction molaire)

solvants purses, solides: $a_i = 1$

L'activité n'a pas d'unité

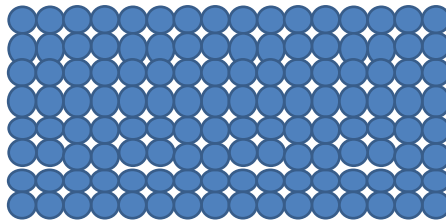
10

Le potentiel chimique

L'état standard de chaque espèce peut être défini de manière différente.

Par exemple, pour une espèce liquide ou solide, l'état standard est l'espèce pure.

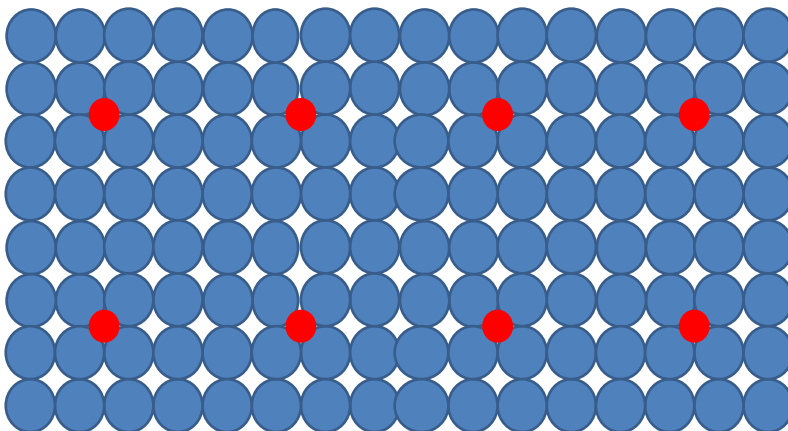
L'activité de l'espèce pure est égale à 1 (sa contribution disparaît de la constante d'équilibre, voir après)



11

Solution 1M

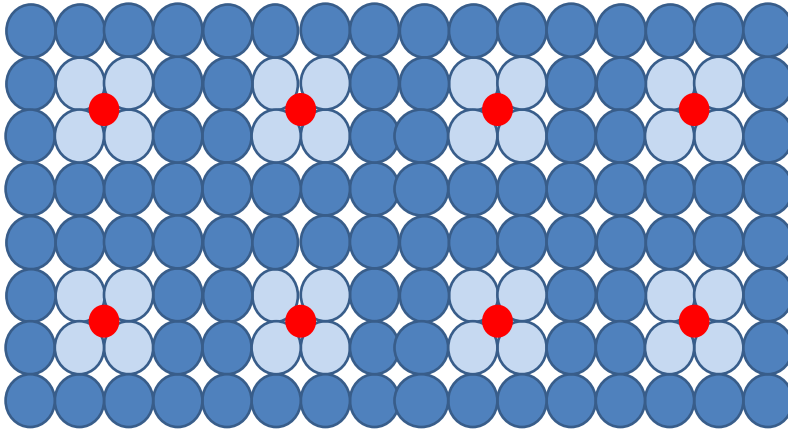
Une fraction importante du solvant est directement autour du soluté



12

Solution 1M

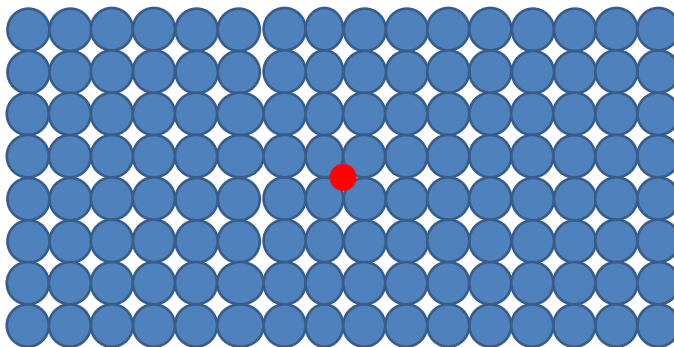
Une fraction importante du solvant est directement autour du soluté → activité du solvant diminue



13

Solution diluée

le soluté est entouré par une infinité de molécules de solvant



Etat standard du **soluté**:

Comportement de la **solution infiniment diluée** extrapolée à une concentration unité (1 mol/l)

14

Equilibre chimique

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

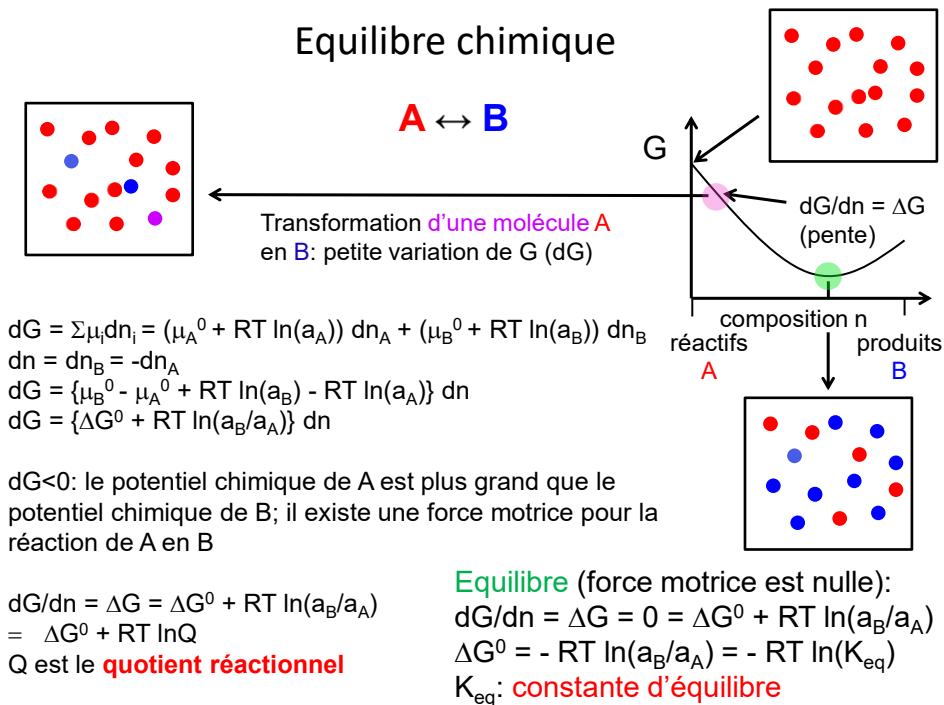
L'équilibre est atteint lorsque dG est égal à zéro.

La variation de l'énergie libre pour une réaction est donnée par :

$$\Delta_{\text{réaction}}G = \sum \mu(\text{produits}) - \sum \mu(\text{réactifs})$$

Les potentiels chimiques régissent les équilibres !

15



16

Equilibre chimique

(à température et pression constante)

Pour une réaction chimique générale



$$\Delta_R G = \nu_3 \mu_C + \nu_4 \mu_D - \nu_1 \mu_A - \nu_2 \mu_B$$

$$\begin{aligned} &= \nu_3 \mu_C^\theta + \nu_4 \mu_D^\theta - \nu_1 \mu_A^\theta - \nu_2 \mu_B^\theta + \nu_3 RT \ln(a_C) + \nu_4 RT \ln(a_D) - \nu_1 RT \ln(a_A) \\ &\quad - \nu_2 RT \ln(a_B) \\ &= \Delta_R G^\theta + \nu_3 RT \ln(a_C) + \nu_4 RT \ln(a_D) - \nu_1 RT \ln(a_A) - \nu_2 RT \ln(a_B) \\ &= \Delta_R G^\theta + RT \ln \left(\frac{a_C^{\nu_3} a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2}} \right) = \Delta_R G^\theta + RT \ln Q \end{aligned}$$

Q est le **quotient réactionnel**.

17

Quotient de réaction et constante d'équilibre

A l'équilibre, $\Delta_R G = 0$

$$\Delta_R G = 0 = \Delta_R G^\theta + RT \ln \left(\frac{a_C^{\nu_3} a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2}} \right)_{eq} = \Delta_R G^\theta + RT \ln K_{eq}$$

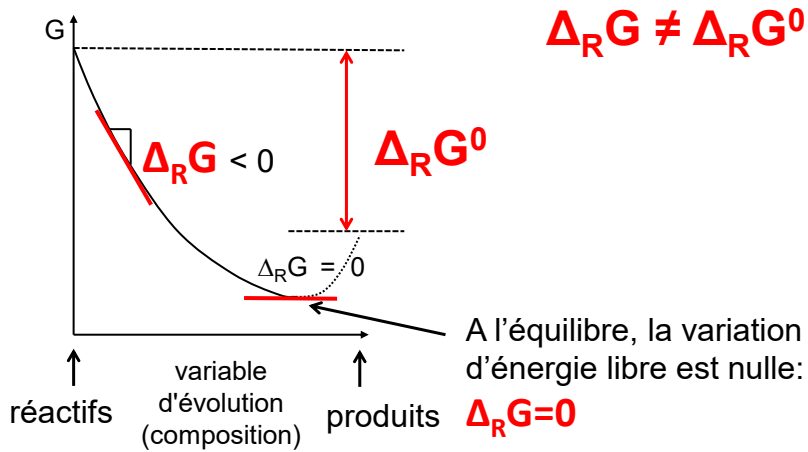
$$K_{eq} = \left(\frac{a_C^{\nu_3} a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2}} \right)_{eq}$$

$$\Delta_R G^\theta = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln \left(\frac{a_C^{\nu_3} a_D^{\nu_4}}{a_A^{\nu_1} a_B^{\nu_2}} \right) = \Delta_R G^\theta + RT \ln Q = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q$$

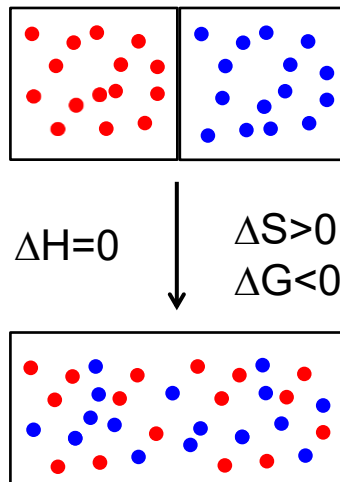
18

Energie libre de Gibbs (ΔG) et énergie libre de Gibbs standard (ΔG^0)



19

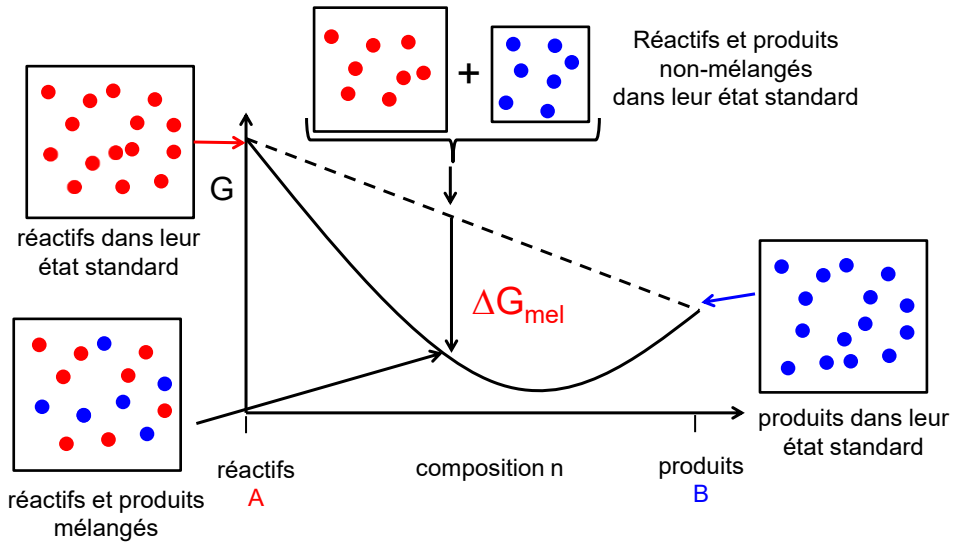
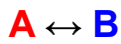
Entropie de mélange



Processus spontané: Entropie globale augmente
entropie du système augmente

20

Equilibre chimique



21

Energie libre de Gibbs standard et constante d'équilibre

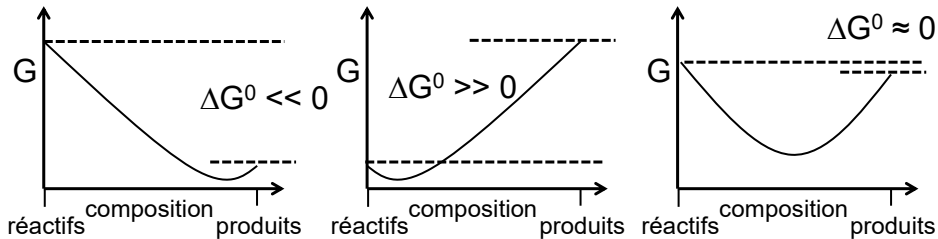
$$\Delta_R G^\theta = -RT \ln K_{eq}$$

ΔG_m° kJ/mol	K	résultat
200	$9,1 \times 10^{-36}$	pas de réaction
100	$3,0 \times 10^{-18}$	équilibre
50	$1,7 \times 10^{-9}$	
10	0,018	
1	0,67	
0	1	
-1	1,5	
-10	56	réaction complète
-50	$5,8 \times 10^8$	
-100	$3,3 \times 10^{17}$	
-200	$1,1 \times 10^{35}$	

22

Energie libre de Gibbs standard et constante d'équilibre

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 = -RT \ln K_{eq}$$



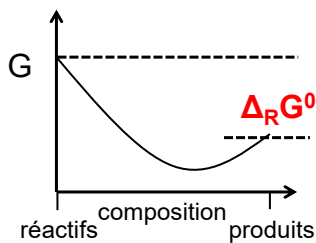
Composition à l'équilibre: beaucoup de produits

Composition à l'équilibre: beaucoup de réactifs

Composition à l'équilibre: réactifs et produits

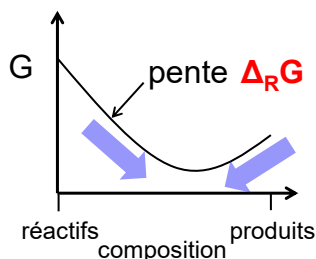
23

Est-ce qu'une réaction évolue vers les produits ou vers les réactifs?



Tendance générale: $\Delta_R G^0$
 $\Delta_R G^0 < 0$, produits favorisés
 $\Delta_R G^0 > 0$, réactifs favorisés

Composition concrète: $\Delta_R G$
 $\Delta_R G < 0$, réaction évolue vers les produits
 $\Delta_R G > 0$, réaction évolue vers les réactifs



Comparer K_{eq} et Q
 $Q < K_{eq}$, réaction évolue vers les produits
 $Q > K_{eq}$, réaction évolue vers les réactifs

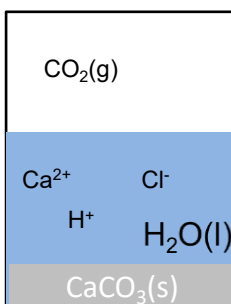
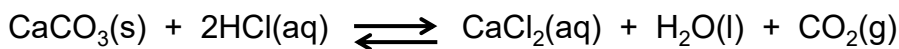
24

Quotient de réaction

Pour la réaction $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ la constante d'équilibre à 700 K prend la valeur $K_p = 54$. a) Calculez l'enthalpie libre de réaction standard à cette température. b) A un moment donné les concentrations instantanées des réactifs et des produits d'un mélange réactionnel à 700 K sont 0.026 bar pour $\text{H}_2(\text{g})$, 0.33 bar pour $\text{I}_2(\text{g})$ et 1.84 bar pour $\text{HI}(\text{g})$. Calculez l'enthalpie libre de réaction. c) Indiquez si ce mélange réactionnel évolue vers les produits ou vers les réactifs ou s'il se trouve à l'équilibre.

25

Quotient de réaction



$$Q = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3} a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{H}^+}^2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

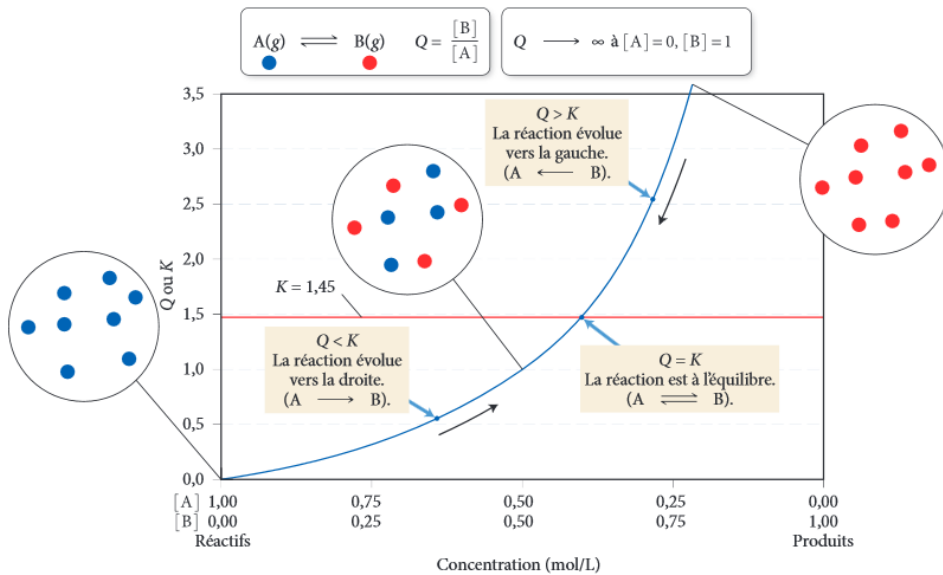
$$= \frac{\left(\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c^0}\right) \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}\right)}{\left(\frac{c_{\text{H}^+}}{c^0}\right)^2} \equiv \frac{c_{\text{Ca}^{2+}} p_{\text{CO}_2}}{c_{\text{H}^+}^2}$$

En équilibre:
 $Q = Q_{\text{eq}} = K_{\text{eq}}$

si pression en bar et concentrations en mol/l

26

Quotient de réaction



http://testmonlab.weebly.com/uploads/8/4/3/5/8435032/chapitre_3_preuve_2_sol.pdf

27

Signification de l'énergie libre de Gibbs

$\Delta_R H$: quantité de chaleur absorbée ou libérée

$\Delta_R S$: variation de l'entropie du système (augmente ou diminue)

$\Delta_R G$: critère pour la spontanéité (variation de l'entropie globale)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT; H = U + PV; dH = dU + PdV + VdP$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT; dU = dq + dw = dq - PdV + dw_{\text{extra}}$$

-PdV: travail contre une pression externe (expansion),

dw_{extra} : autre travail (par exemple travail électrique)

$$dG = dq - PdV + dw_{\text{extra}} + PdV + VdP - TdS - SdT; dq = TdS$$

$$dG = TdS - PdV + dw_{\text{extra}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

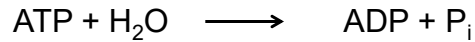
$$dG = dw_{\text{extra}} + VdP - SdT; \text{ pour T et P constant:}$$

$$dG = dw_{\text{extra}}$$

L'énergie libre de Gibbs correspond au travail (maximal) qu'une réaction peut fournir (sauf travail contre une pression externe).

28

Hydrolyse de l'ATP



$$\Delta_R G^0 = -RT \ln K_{eq} = -30.5 \text{ kJ/mole}$$

$$K_{eq} = \frac{a_{ADP} a_{P_i}}{a_{ATP} a_{H_2O}} = \frac{c_{ADP} c_{P_i}}{c_{ATP}} = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}} = e^{-\frac{(-30500)}{8.314 \cdot 298}} = 2.2 \times 10^5$$

$$a_{ADP} = \frac{c_{ADP}}{c^0} \quad a_{ATP} = \frac{c_{ATP}}{c^0} \quad a_{P_i} = \frac{c_{P_i}}{c^0} \quad a_{H_2O} = 1$$

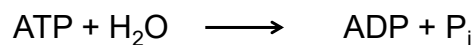
c^0 : état standard du soluté, solution 1 mol/l

état standard du l'eau (solvant): solvant pure

ΔG^0 : variation de l'énergie libre de Gibbs pour la réaction d'une mole d'ATP avec une mole d'eau pour donner une mole d'ADP et une mole de phosphate **dans leur état standard!**

29

Hydrolyse de l'ATP



$$K_{eq} = \frac{c_{ADP} c_{P_i}}{c_{ATP}} = 2.2 \times 10^5$$

On prépare une solution de 1 mol/l d'ATP dans l'eau.
Quelles sont les concentrations à l'équilibre?

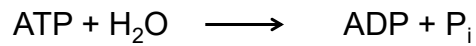
$$c_0 = 1 \text{ mol/l}, \quad c_{ADP} = c_{P_i}, \quad c_{ADP} + c_{ATP} = 1 \text{ mol/l} = c_0$$

$$K_{eq} = \frac{c_{ADP}^2}{c_0 - c_{ADP}} \quad \text{Equation quadratique pour } c_{ADP}$$

Solution: $c_{ADP} = c_{P_i} \approx 1 \text{ mol/l}$, $c_{ATP} \approx 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

30

Hydrolyse de l'ATP



Concentrations dans les muscles (repos):

$$c_{\text{ATP}} = 8 \text{ mM} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/l}, \quad c_{\text{ADP}} = 9 \text{ }\mu\text{M} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol/l}, \\ c_{\text{P}_i} = 4 \text{ mM} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(Q) =$$

$$= -30500 \text{ J/mol} + 8.314 \text{ J/K/mol} \cdot 310 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{9 \times 10^{-6} \cdot 4 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}}\right)$$

$$= -30500 \text{ J/mol} - 31730 \text{ J/mol} = -62230 \text{ J/mol} \approx -62 \text{ kJ/mol}$$

«mélange réactionnel énergétique»

31

Déplacement d'équilibre réactionnel

32

Déplacement d'équilibre réactionnel

Loi de Le Chatelier

Chaque système en équilibre chimique, sous **l'effet d'une variation** de n'importe lequel des facteurs d'équilibre, subit une transformation [...] qui produit une variation... dans **la direction opposée** au facteur en question.

Henry Le Chatelier
(1850-1936)

Ces facteurs peuvent être:

la concentration
la température
la pression ou le volume

33

Effet de la concentration



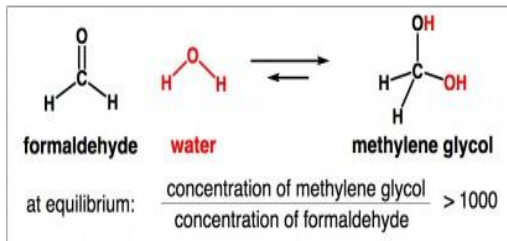
$$\Delta_R G = \Delta_R G^\theta + RT \ln \left(\frac{a_C^{v_3} a_D^{v_4}}{a_A^{v_1} a_B^{v_2}} \right) = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q \neq 0$$

Si $Q > K_{eq}$, $\Delta_R G$ est positif, le sens spontané de la réaction est de **droite à gauche** (ajouter produits, enlever réactifs)

Si $Q < K_{eq}$, $\Delta_R G$ est négatif, le sens spontané de la réaction est de **gauche à droite** (ajouter réactifs, enlever produits)

34

Application: conservation dans le formaldéhyde



Un mélange de formaldéhyde et d'eau résulte à l'équilibre essentiellement en glycol.

Lorsque l'on plonge un spécimen dans cette solution, la petite quantité résiduelle de formaldéhyde réagit avec les biomolécules du spécimen.

Ceci entraîne la décomposition de glycol pour rétablir la concentration de formaldéhyde.

Ce processus continue jusqu'à ce que toutes les biomolécules aient réagi.

<https://s-media-cache-ak0.pinimg.com/736x/f5/5b/e7/f55be733c648acd755e2ca47714c4168.jpg> (29.10.2015)

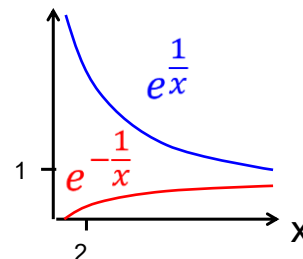
35

Effet de la température

Lorsqu'une réaction est **exothermique**, une **augmentation de la température** déplacera l'équilibre **vers les réactifs**.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\theta = -RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_r G^\theta}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^\theta}{RT}} e^{\frac{\Delta_r S^\theta}{R}}$$

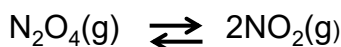


Si l'enthalpie ne change pas significativement dans l'intervalle de température considéré, une augmentation de la température correspondra à une diminution de la contribution $\Delta_r H/T$.

Si $\Delta_r H < 0$, la constante d'équilibre devient plus petite (le rapport produits/réactifs diminue).

36

Effet de la température



$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta_R G^\theta}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_R H^\theta}{RT}} e^{\frac{\Delta_R S^\theta}{R}}$$

T [K]	$\Delta_f H^\theta(\text{NO}_2)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^\theta(\text{N}_2\text{O}_4)$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^\theta$ [kJ/mol]
298.15	33.095	9.079	57.111
400.15	32.217	8.514	55.92

T [K]	$\Delta_f G^\theta(\text{NO}_2)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\theta(\text{N}_2\text{O}_4)$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\theta$ [kJ/mol]	K_{eq}
298.15	51.258	97.787	4.729	0.148
400.15	57.534	128.11	-13.042	50.40

$\Delta_f H$	$\Delta_f S$	$\Delta_f G$
+	+	La réaction devient spontanée à haute température

37

Effet de la pression

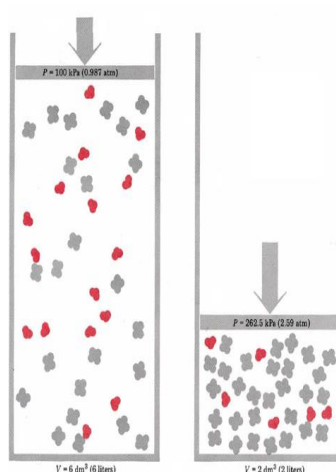


$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\theta}\right)} = 0.15$$

On comprime le système pour doubler les pressions partielles:

$$Q = \frac{\left(\frac{2p_{\text{NO}_2}}{p^\theta}\right)^2}{\left(\frac{2p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p^\theta}\right)} = 2K_{eq} > K_{eq}$$

L'équilibre est déplacé vers la gauche.
On forme N_2O_4 pour diminuer la pression.

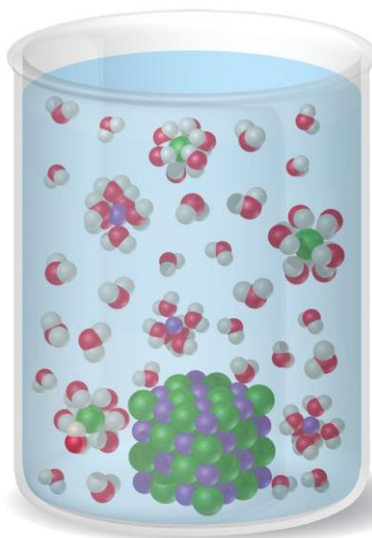


38

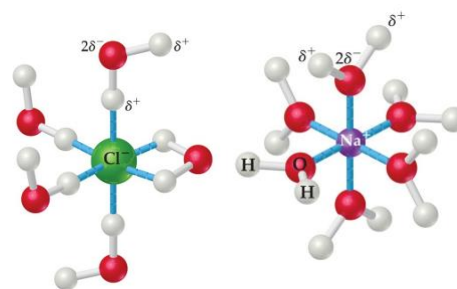
Produit de solubilité

39

Dissolution d'un sel



solution saturée
(équilibre)

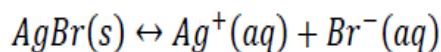


- Solubilité dépend de deux facteurs importants: interaction entre les ions dans le solide et interactions des ions avec l'eau en solution

40

Produit de solubilité

Considérons un sel peu soluble en équilibre avec ses ions dissous:



$$K_{eq} = \frac{a_{Ag^+} a_{Br^-}}{a_{AgBr}}$$

L'activité d'une substance pure est égale à 1, et pour les solutions diluées, on peut remplacer les activités par les concentrations:

$$K_{eq} = K_{sp} = [Ag^+][Br^-]$$

K_{sp} est appelé le **produit de solubilité**

41

Produits de solubilité

Tableau 3.2 Produits de solubilité (K_{ps}) de certains composés		
Composé	Formule	K_{ps}^*
Fluorure de baryum	BaF ₂	$2,45 \times 10^{-5}$
Sulfate de baryum	BaSO ₄	$1,07 \times 10^{-10}$
Carbonate de calcium	CaCO ₃	$4,96 \times 10^{-9}$
Fluorure de calcium	CaF ₂	$1,46 \times 10^{-10}$
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂	$4,68 \times 10^{-6}$
Sulfate de calcium	CaSO ₄	$7,10 \times 10^{-5}$
Sulfure de cuivre(II)**	CuS	$1,27 \times 10^{-36}$
Carbonate de fer(II)	FeCO ₃	$3,07 \times 10^{-11}$
Hydroxyde de fer(II)	Fe(OH) ₂	$4,87 \times 10^{-17}$
Sulfure de fer(II)**	FeS	$3,72 \times 10^{-19}$
Chlorure de plomb(II)	PbCl ₂	$1,17 \times 10^{-5}$
Bromure de plomb(II)	PbBr ₂	$4,67 \times 10^{-6}$
Sulfate de plomb(II)	PbSO ₄	$1,82 \times 10^{-8}$
Sulfure de plomb(II)**	PbS	$9,04 \times 10^{-29}$
Carbonate de magnésium	MgCO ₃	$6,82 \times 10^{-6}$

42

Solubilité

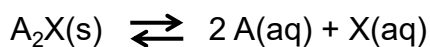
La **solubilité** (notée **S**) correspond à la concentration molaire maximale d'un sel dans un solvant donnée.

Cette valeur dépend de la température.

Considérons un sel du type A_2X (p.ex. Ag_2SO_4).

$$K_{sp} = [A]^2[X] = [2S]^2[S] = 4[S]^3$$

Une mole de sel génère 2 moles de A en solution !



43

Produit de solubilité



$$K_{sp} = 39$$

Combien faut-il de sel (NaCl) pour saturer un litre d'eau?

$$S^2 = K_{sp}$$

$$S = 6.25 \text{ mol/l}$$

$$MM = 58.4 \text{ g/mol}$$

$$\text{On peut dissoudre } 6.25 \text{ mol/l} \times 58.4 \text{ g/mol} = 365 \text{ g/l}$$

44

Produit de solubilité



$$K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-53}$$

Une solution (1 litre) saturée en HgS contient combien d'ions de mercure?

$$S^2 = K_{\text{sp}}$$

$$S = 6.3 \times 10^{-27} \text{ mol/l}$$

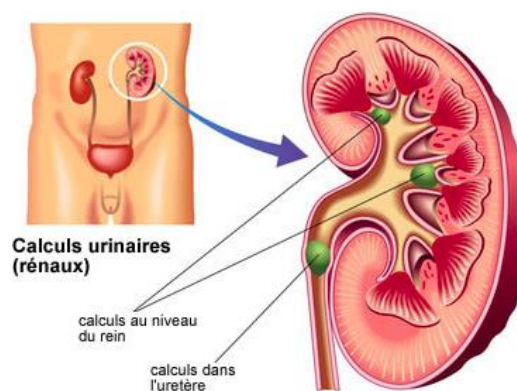
$$N_{\text{A}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ ions/mole}$$

On peut dissoudre $6.3 \times 10^{-27} \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ ions/mol}$
 $= 3.8 \times 10^{-3} \text{ ions!}$ (env. 4 ions par 1000 litres d'eau!)

45

Calculs rénaux

Oxalate de calcium CaC_2O_4 est un composé ionique peu soluble dans l'eau, $K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-9}$ à 298 K
 (Comparaison $K_{\text{ps}}(\text{NaCl}) = 39$)



<https://www.creapharma.ch/calcul-urinaire.htm>, 19.11.2017

46

Calculs rénaux

Environ 80% des calculs rénaux sont constitués d'oxalate de calcium.

Une première cause de la formation de calculs est une hydratation insuffisante (concentration des sels dans l'urine). Une forte consommation (de manière régulière ou par à-coup) d'aliments riches en oxalate peut aussi favoriser la formation de calculs d'oxalate de calcium. Il s'agit du chocolat, des cacahuètes, du thé, de la rhubarbe ou des épinards.

L'apport en oxalate correspond à l'effet d'ion commun qui favorise la précipitation des ions.

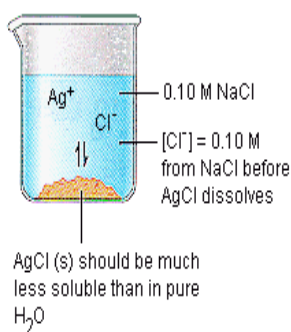
¹¹ <http://www.planetesante.ch/Maladies/Calculs-renaux> (25.11.2015)

47

Effet d'ion commun

Que se passe-t-il lorsque l'on rajoute du NaCl (0.1 mol/l) dans une solution saturée de AgCl?

Dans l'eau pure, la solubilité S de AgCl est égale à $1.3 \cdot 10^{-5}$ mol/l



$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = [Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \cdot 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \cdot 10^{-9}$$

On voit ici que l'addition de NaCl permet de précipiter la quasi-totalité de l'argent en solution.

<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch18/complex.php> (29.10.2015)

48

Sulfate de Barium (BaSO_4) comme agent de contraste



Barium in the form of barium sulfate is mainly used in imaging the gastro-intestinal system. Barium blocks the passage of X-rays, so barium-filled organs stand out better on X-ray exams. For an examination of the [esophagus](#) or [stomach](#), patients are asked to drink a mixture of barium sulfate and water, sometimes with vanilla or fruit flavoring added.

Les ions Ba^{2+} sont toxiques, d'où l'utilisation du sel peu soluble !!

$$K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

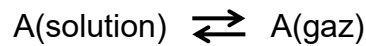
http://www.daviddarling.info/encyclopedia/C/contrast_medium.html (25.11.2015)

49

Solubilité des gaz dans un liquide

50

Equilibre: gaz en solution et gaz libre



$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 = \mu_A(\text{gaz}) - \mu_A(\text{solution})$$

$$= \mu_A^\theta(\text{gaz}) + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\theta} \right) - \mu_A^\theta(\text{solution}) - RT \ln \left(\frac{c_A}{c^\theta} \right) = \Delta_R G^\theta + RT \ln \left(\frac{\left(\frac{p_A}{p^\theta} \right)}{\left(\frac{c_A}{c^\theta} \right)} \right)$$

$$\Delta_R G^\theta = -RT \ln \left(\frac{\left(\frac{p_A}{p^\theta} \right)}{\left(\frac{c_A}{c^\theta} \right)} \right) = -RT \ln K_{eq}$$

En remplaçant p^θ et c^θ par leurs valeurs on obtient

$$P_A = K \cdot c_A, \text{ K: constante de Henry}$$

Composé	K ($p^\theta=1\text{atm}$, $c^\theta=1\text{mol/l}$)
O ₂	769.23
N ₂	1639.34
CO ₂	29.41

51

Constante de Henry

Valeurs approximatives à 25°C (pour eau)

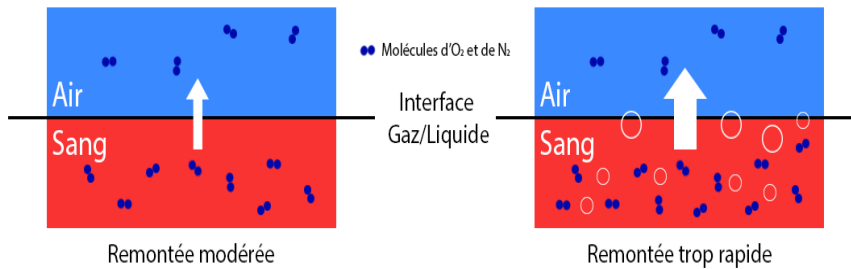
	$K_H^{pc} = \frac{p}{c_{aq}} \left(\frac{l \cdot atm}{mol} \right)$	$K_H^{cp} = \frac{c_{aq}}{p} \left(\frac{mol}{l \cdot atm} \right)$
O ₂	770	1.3×10^{-3}
H ₂	1300	7.8×10^{-4}
CO ₂	29	3.4×10^{-2}
N ₂	1600	6.1×10^{-4}
He	2700	3.7×10^{-4}
Ne	2200	4.5×10^{-4}
Ar	710	1.4×10^{-3}
CO	1100	9.5×10^{-4}

He est moins soluble que N₂, c'est pourquoi on utilise aussi des mélanges He/O₂ pour les plongeurs.

52

Accident de décompression (plongeur)

$$P_A = K \cdot c_A ; \text{loi de Henry}$$



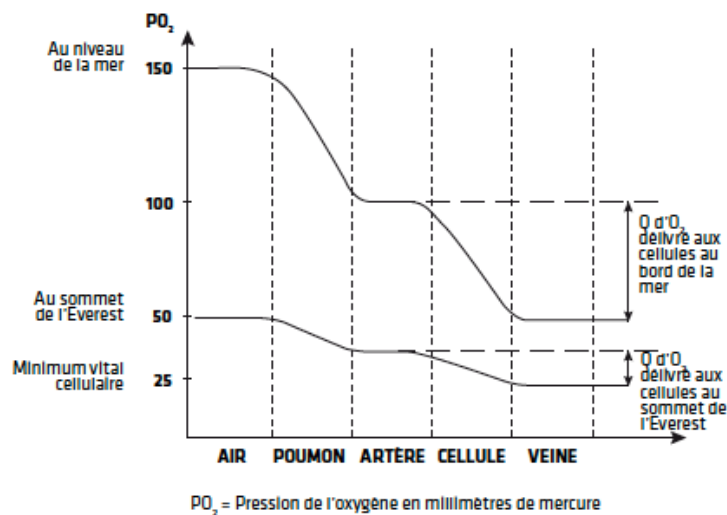
Si la pression augmente, la concentration augmente aussi.
 Si la pression diminue, la concentration diminue aussi.
 Si la pression diminue rapidement, la solution est sursaturé
 (bouteille d'eau gazeuse)

Formation des bulles de gaz

<http://www.enzolaurent.com/dossier/plongee/images/schemas/schema2.png> (28.10.2015)

53

Cascade de l'oxygène



http://www.altitude.ch/altitude_info/physiologie_effort.htm (17.10.2015)

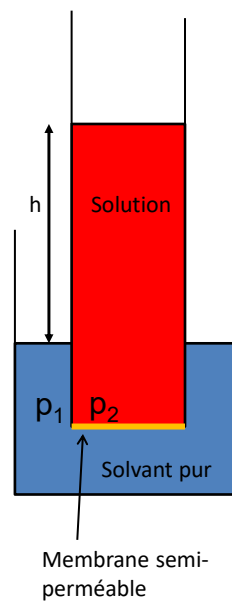
54

L'osmose

55

L'osmose

Si nous séparons le solvant pur de la solution avec une **membrane semi-perméable** qui permet uniquement le **passage de molécules de solvant** (à température constante), la seule manière d'équilibrer les deux phases passe par une **variation de la pression** (si la composition et la température sont constants, il ne reste que la pression pour modifier le potentiel chimique).

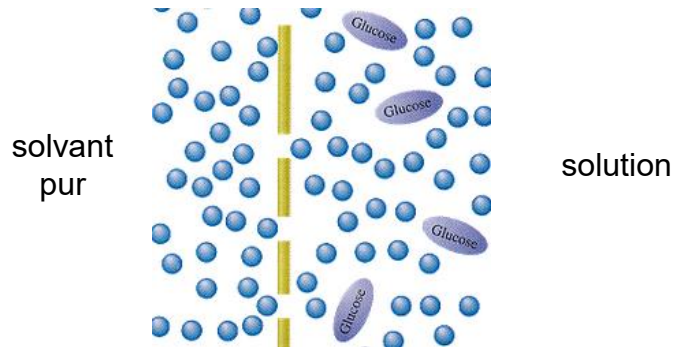


56

L'osmose

L'osmose est une propriété colligative (dépend de la quantité d'espèces dissoutes, mais pas de leur nature).

L'osmose est lié au potentiel chimique du solvant.

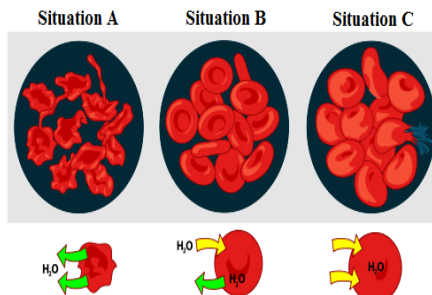


Le potentiel chimique de la solution est plus petit que celui du solvant pur.

57

L'osmose

Une membrane cellulaire se comporte comme une membrane semi-perméable qui ne laisse passer que le solvant (l'eau). Si l'on met une cellule (p.ex. un globule rouge) dans de l'eau distillée, l'eau diffusera à l'intérieur (pour diluer la solution, situation C) ce qui peut mener à l'éclatement de la cellule. Ceci est la cause de l'utilisation de solutions isotoniques en médecine (situation B).

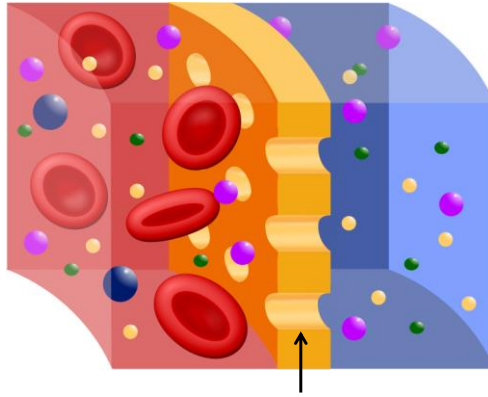


<http://bv.alloprof.qc.ca/science-et-technologie/l/univers-vivant/le-maintien-de-la-vie/le-vivant/les-echanges-cellulaires/la-diffusion-et-l'osmose.aspx?altTemplate=print>
(28.10.2017)

Si au contraire on plonge la cellule dans une solution hypertonique (concentrée en sel, situation A), l'eau diffuse en dehors de la cellule qui rétrécit. Ceci conduit à l'application pour la conservation des aliments par la saumure.

58

Insuffisance rénale – dialyse nettoyer le sang – élimine les toxines



Membrane semi-perméable

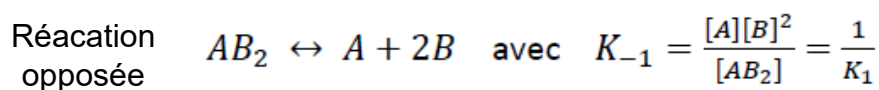
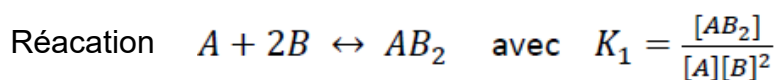
Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=124077>

59

Equilibres couplés

60

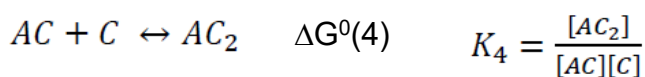
Réaction – réaction opposée



$$\Delta G^0(\text{réaction}) = -\Delta G^0(\text{réaction opposée})$$

61

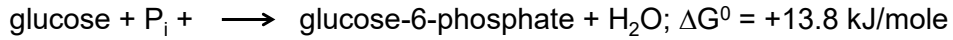
Réaction couplée



$$\Delta G^0(5) = \Delta G^0(3) + \Delta G^0(4)$$

62

Couplage de réactions

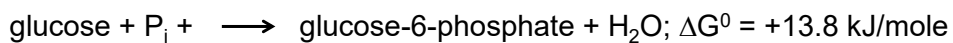


Réaction globale: $\Delta G^0 = -16.7 \text{ kJ/mole}$
spontanée

Le couplage de réactions permet d'avoir une variation d'énergie libre globale négative et permettre ainsi des réactions comme la phosphorylation du glucose.

63

Couplage de réactions



Réaction globale: $\Delta G^0 = -16.7 \text{ kJ/mole}$

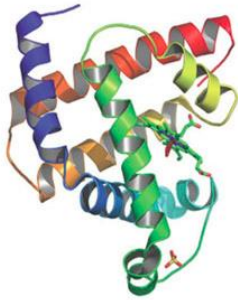
$$K_1 = \frac{[\text{G6P}]}{[\text{glucose}][\text{P}_i]} \quad K_2 = \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

$$K_{\text{globale}} = K_1 K_2 = \frac{[\text{G6P}]}{[\text{glucose}][\text{P}_i]} \times \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} = \frac{[\text{G6P}][\text{ADP}]}{[\text{glucose}][\text{ATP}]}$$

64

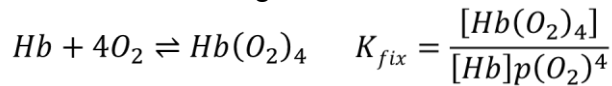
Transport de l'oxygène

L'hémoglobine transporte l'oxygène vers les muscles où l'oxygène est relâché et fixé sur une autre protéine, la myoglobine.



La **myoglobine** (Mb) contient seulement une seule porphyrine de fer.

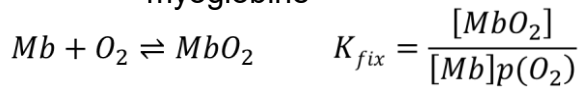
hémoglobine



équilibre

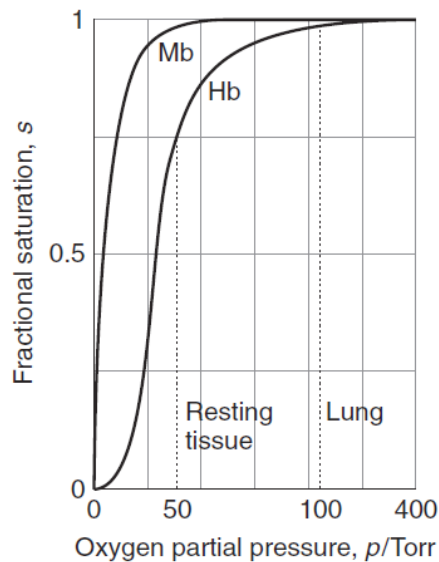
constante d'équilibre
(thermodynamique)

myoglobine



65

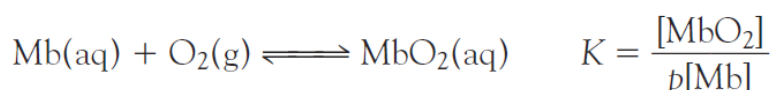
Effets coopératifs dans la fixation d'oxygène



Adapté du chapitre 4 du livre « Chimie Physique pour les sciences de la vie » P. Atkins et J. de Paula, Dunod, 2007.

66

Fixation d'oxygène: Myoglobine



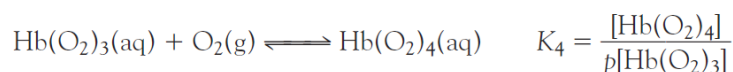
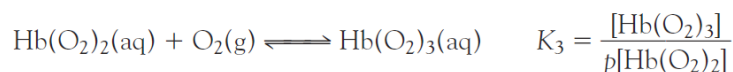
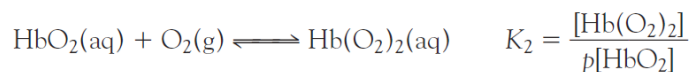
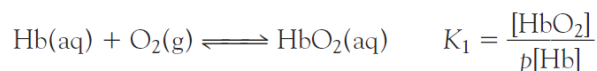
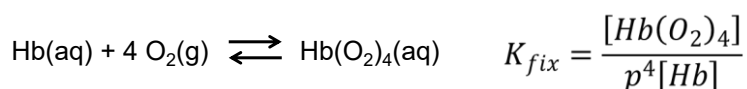
$$s = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}]_{\text{total}}} = \frac{[\text{MbO}_2]}{[\text{Mb}] + [\text{MbO}_2]} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

s: saturation fractionnelle: quantité d'oxygène fixé sur la quantité maximale qui pourrait être fixée.

Adapté du chapitre 4 du livre « Chimie Physique pour les sciences de la vie » P. Atkins et J. de Paula, Dunod, 2007.

67

Fixation d'oxygène: Hémoglobine



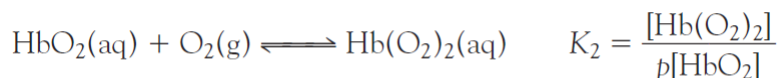
$$K_{\text{fix}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$$

Adapté du chapitre 4 du livre « Chimie Physique pour les sciences de la vie » P. Atkins et J. de Paula, Dunod, 2007.

68

Fixation d'oxygène: Hémoglobine

Quatre équilibres:



$$[\text{HbO}_2] = K_1 p [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_2] = K_1 K_2 p^2 [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_3] = K_1 K_2 K_3 p^3 [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_4] = K_1 K_2 K_3 K_4 p^4 [\text{Hb}]$$

Adapté du chapitre 4 du livre « Chimie Physique pour les sciences de la vie » P. Atkins et J. de Paula, Dunod, 2007.

69

Effets coopératifs dans la fixation d'oxygène

$$[\text{HbO}_2] = K_1 p [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_2] = K_1 K_2 p^2 [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_3] = K_1 K_2 K_3 p^3 [\text{Hb}]$$

$$[\text{Hb(O}_2)_4] = K_1 K_2 K_3 K_4 p^4 [\text{Hb}]$$

$$\begin{aligned} [\text{O}_2]_{\text{bound}} &= [\text{HbO}_2] + 2[\text{Hb(O}_2)_2] + 3[\text{Hb(O}_2)_3] + 4[\text{Hb(O}_2)_4] \\ &= (1 + 2K_2 p + 3K_2 K_3 p^2 + 4K_2 K_3 K_4 p^3) K_1 p [\text{Hb}] \end{aligned}$$

$$[\text{Hb}]_{\text{total}} = (1 + K_1 p + K_1 K_2 p^2 + K_1 K_2 K_3 p^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p^4) [\text{Hb}]$$

On définit la **saturation fractionnelle s** de l'oxygène comme le rapport de la quantité d'oxygène fixé sur la quantité maximale qui pourrait être fixée.

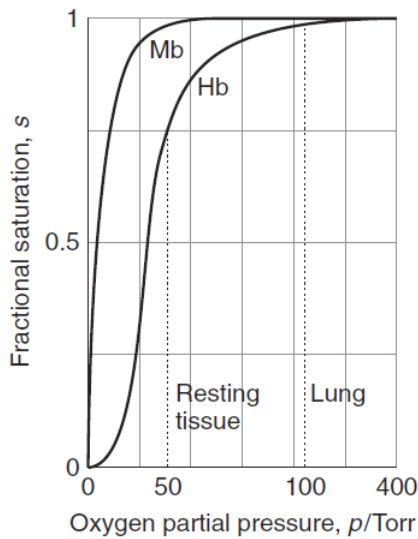
$$s = \frac{[\text{O}_2]_{\text{bound}}}{4[\text{Hb}]_{\text{total}}} = \frac{(1 + 2K_2 p + 3K_2 K_3 p^2 + 4K_2 K_3 K_4 p^3) K_1 p}{4(1 + K_1 p + K_1 K_2 p^2 + K_1 K_2 K_3 p^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 p^4)}$$

$$K_1 = 0.01 \quad K_2 = 0.02 \quad K_3 = 0.04 \quad K_4 = 0.08 \quad (\text{pour } p \text{ en Torr})$$

Adapté du chapitre 4 du livre « Chimie Physique pour les sciences de la vie » P. Atkins et J. de Paula, Dunod, 2007.

70

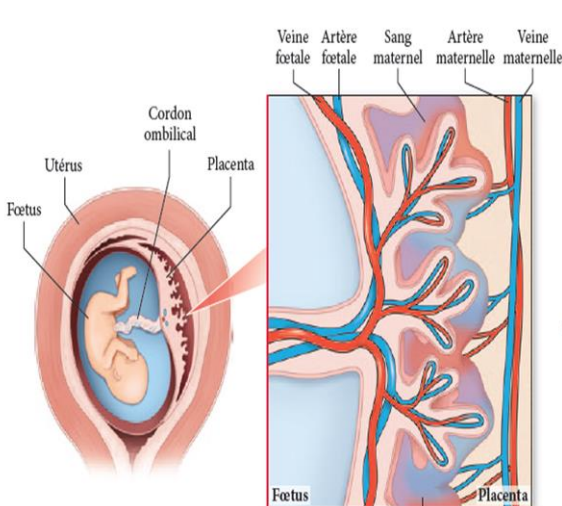
Effets coopératifs dans la fixation d'oxygène



La comparaison des constantes successives illustre un effet coopératif: avec chaque oxygène fixé, il devient plus facile de fixer le suivant. Au niveau microscopique, ceci peut être associé à des **changement conformationnels** de hémoglobine.

71

Hémoglobine fœtale et équilibre chimique



Un fœtus ne respire pas d'air. Dans le placenta, le sang du fœtus passe très près de celui de la mère, sans s'y mélanger.

La constante d'équilibre entre l'hémoglobine fœtale et l'oxygène est plus grande que celle entre l'hémoglobine de la mère et l'oxygène. La structure de l'hémoglobine fœtale diffère légèrement de l'hémoglobine adulte. Ainsi l'oxygène fixé sur l'hémoglobine de la mère est transféré sur l'hémoglobine fœtale dans le placenta.

http://testmonlab.weebly.com/uploads/8/4/3/5/8435032/chapitre_3_preuve_2_sol.pdf

72