

Energies de réaction et $\Delta G_o'$ $\Delta_r G$

Chaque molécule possède une énergie potentielle, un potentiel chimique qui dépend en particulier de sa nature et de sa concentration.

$$\mu_A = \mu_{Ao} + RT \ln[A] \quad \mu_A = \mu_{Ao} + 2,3RT \lg[A]$$

Lors d'une réaction chimique il y a transformation (des concentrations et de la nature) des molécules.

Il y a donc modification de l'état d'énergie du système.

Ces transformations sont donc accompagnées d'une variation de l'enthalpie libre du système.

Pour la compréhension du fonctionnement cellulaire il est important de savoir si ces réactions sont possibles spontanément ou pas, et donc si elles sont susceptibles ou non de fournir un travail cellulaire.

Prenons l'équation $A + B \leftrightarrow C + D$

L'ensemble constitue un système réactionnel qui va évoluer vers un équilibre qu'on peut caractériser par une constante d'équilibre $K_{eq} = \frac{C \cdot D}{A \cdot B}$.

K_{eq} est caractéristique d'une réaction à une T° donnée, elle définit la composition de l'équilibre final dans le mélange pour cette réaction.

Si le système n'est pas à l'équilibre il va se "diriger" spontanément, mu par une "force motrice" : l'amplitude de cette force est exprimée par la variation d'enthalpie libre standard. (Analogie avec un corps situé en hauteur et qui va spontanément se diriger vers un point plus bas, en changeant d'état d'énergie, en l'occurrence ici en libérant)

$\Delta G_o'$ est la variation d'énergie libre standard à $pH = 7$ pour cette réaction et pour des concentrations **initiales** molaires égales à l'unité

. Elle est utilisée par les biochimistes.

(ΔG_o est la variation d'énergie libre standard à $pH = 0$: elle est utilisée par les chimistes.)

Quand on n'est pas dans les conditions standards, on a affaire à $\Delta_r G$ qui est égal à $\Delta G_o'$ corrigé d'un terme pregnant en compte les concentrations réelles dans le milieu. (la cellule par ex)

$$\Delta_r G = \Delta G_o' + RT \ln([C] [D]/[A][B])$$

$$\Delta_r G = \Delta G_o' + 2,3RT \log([C] [D]/[A][B])$$

On voit que $\Delta_r G$ dépend énormément de la concentration des réactifs et des produits. En effet les conditions standards (concentration molaire ne sont jamais remplies dans la cellule). Les concentrations réelles peuvent donc faire varier énormément la valeur de $\Delta_r G$.

Lorsque $\Delta_r G = 0$, l'équilibre est atteint, la réaction ne se produit macroscopiquement ni dans un sens ni dans l'autre. (Au niveau moléculaire, il y a en fait égalité des vitesses des deux réactions inverses).

On peut alors écrire :

$$\Delta_r G = \Delta G_o' + 2,3RT \log([C] [D]/[A][B]) = 0$$

$$\text{et donc } \Delta G_o' = - 2,3RT \log([C] [D]/[A][B])$$

Or $[C] [D]/[A][B] = \text{Constante d'équilibre de la réaction notée } K'_{eq}$.

$$\text{Donc } \Delta G_o' = - RT \ln(K'_{eq}) \quad \Delta G_o' = -2,3 RT \log (K'_{eq})$$

Pour calculer $\Delta G_o'$ il suffit donc de mesurer les concentrations des réactifs à l'équilibre.

$$\Delta G_o' = -2,3 RT \log (K'_{eq}).$$

Si K_{eq} est $>$ à 1 $[C] [D]$ est supérieur à $[A][B]$ et $\Delta G_o'$ est $<$ 0 : la réaction est favorisée thermodynamiquement vers la droite.

Si K_{eq} est $<$ à 1, $[C] [D]$ est inférieur à $[A][B]$ et $\Delta G_o'$ est $>$ 0 : la réaction est favorisée thermodynamiquement vers la gauche

$\Delta G_o'$ est la différence entre G des produits moins G des réactifs, quand $\Delta G_o'$ est $<$ 0 la quantité d'énergie des produits est moindre que celle des réactifs : les réactions tendent à aller dans le sens correspondant à une diminution d'énergie libre du système, vers un état de 'plus grande stabilité

Voir l'exemple de la réaction d'hydrolyse de l' ATP en ADP + Pi