Pourquoi est-il si délicat d'introduire la thermodynamique en biochimie ?

Virginie Hornebecq, Florence Boulc'h et Françoise Rouquérol

Résumé L'application de la thermodynamique au monde vivant est facilement victime de quelques pièges, son enseignement aussi. Que penser en effet de l'affirmation fréquente selon laquelle le deuxième principe de la thermodynamique ne s'appliquerait pas au monde vivant ? Ce point de vue s'appuie sur le fait que le deuxième principe, habituellement associé à l'évolution irréversible de tout système isolé vers une augmentation du désordre, semble incompatible avec la vie qui, sans arrêt, organise la matière. Cet article décrit une démarche montrant aux étudiants de première année de licence de biochimie comment thermodynamique et monde vivant sont en réalité compatibles.

Mots-clés **Thermodynamique, monde vivant, enseignement.**

Abstract **Why is it so tricky to introduce thermodynamics in biochemistry?**
Applying thermodynamics to the living world is a task that hardly avoids a few traps, its teaching also. What should we think indeed about the frequent statement that the second principle of thermodynamics does not apply to the living world? Such a statement is due to the fact that the second principle usually connected to the irreversible change of any isolated system towards an increasing disorder, looks inconsistent with life which, on the contrary, continuously increases the order of matter. This paper describes an approach showing to the first year students in biochemistry how thermodynamics and the living world are in reality consistent with each other.

Keywords **Thermodynamics, living world, teaching.**

L'apprentissage de la thermodynamique en elle-même n'est pas facile ; les enseignants et les étudiants sont confrontés à la rigueur du vocabulaire nécessaire pour introduire des concepts fondamentaux simples en apparence. Par ailleurs, le monde vivant possède ses propres spécificités, caractéristiques de la vie. La compréhension de la thermodynamique appliquée au monde vivant nécessite donc d'appréhender les connaissances propres à deux disciplines. Nous avons souhaité partager ici les solutions que nous avons proposées pour résoudre les difficultés que nous avons rencontrées dans cet enseignement.

L'enseignement proposé aux étudiants de première année de licence de biochimie ne diffère pas fondamentalement de l'enseignement traditionnel de thermodynamique à l'équilibre proposé aux chimistes. Toutefois, ces derniers ont déjà eu un enseignement de physique et de mathématiques qui les a préparés à comprendre un enseignement abstrait et rigoureux, contrairement aux étudiants de première année de biochimie, qui abordent, le plus souvent pour la première fois, un enseignement de thermodynamique reposant sur des raisonnements mathématiques auxquels ils ne sont pas habitués. Il semble préférable de présenter ces raisonnements de façon plus concrète et d'insister sur le caractère explicite et non ambigu du langage utilisé.

Un sondage effectué auprès des étudiants de première année de licence de biochimie nous a révélé qu'ils trouvent souvent ennuyeux le premier cours dans lequel sont généralement abordés le vocabulaire propre à la thermodynamique, ainsi que les définitions et les notions de base. Ils ne mesurent pas à quel point cette introduction à la thermodynamique est indispensable pour comprendre sans ambiguïté les concepts fondamentaux qui seront développés par la suite. Et de notre côté, sans exemple à l'appui, il nous est difficile de leur faire comprendre cette nécessité. Le premier principe de la thermodynamique ne semble pas leur poser trop de difficultés. Les étudiants l'énoncent aussi bien de manière phénoménologique qu'en langage mathématique. Par contre, le deuxième principe révèle toute la difficulté de l'apprentissage de la thermodynamique.

Le problème principal que nous avons rencontré est un problème de communication : les mots utilisés par l'enseignant ne sont pas toujours compris comme il le souhaiterait. C'est pourquoi nous commencerons par montrer combien il est important de définir très clairement les mots utilisés dans la présentation des notions de thermodynamique de base. Puis nous tenterons de répondre à différentes questions que se posent les étudiants sur le deuxième principe. Pourquoi faut-il un deuxième principe en thermodynamique et quelle est sa signification ? Quelle est la relation entre l'entropie et le désordre ? Enfin, nous aborderons le critère de spontanéité des transformations chimiques que nous appliquerons aux constituants du monde vivant et à la notion de couplage de réactions.

Définitions et notions de thermodynamique de base

Lors du premier cours, il nous semble souhaitable de présenter l'objectif de la thermodynamique chimique qui est de prévoir les transformations les plus probables à partir de

Sources images : Wikimedia Commons (photo escargot : Michael Gäbler, oursins : Nina Aldin Thune).

la relation qui existe entre la matière qui se transforme et l'énergie échangée.

Il nous paraît indispensable d'insister sur la nécessité de définir avec précision le « système » que nous voulons étudier, qui contient les réactifs choisis, et de le séparer nettement de son environnement. L'ensemble « système + environnement » a été souvent appelé « univers » dans le passé. Nous disons que ce mot est toutefois ambigu car il désigne alors un univers fermé et bien défini, peu compatible avec la notion actuelle d'un univers en expansion.

Nous expliquons alors que la méthode thermodynamique demande à décrire le plus soigneusement possible le système à étudier (nature et quantité des espèces qui le constituent) à l'aide d'un vocabulaire strictement défini. Nous ajoutons qu'on ne peut caractériser l'état final d'un système à partir de son état initial que si la transformation subie est bien caractérisée.

Nous expliquons ainsi que différents types de systèmes sont définis selon qu'ils échangent ou non, pendant leur transformation, de la matière et de l'énergie avec leur environnement : *système isolé* qui n'a pas la possibilité d'échanger de la matière ou de l'énergie avec son environnement, *système fermé* qui n'échange que de l'énergie mais pas de matière, et *système ouvert* qui échange matière et énergie. Différents types de transformations sont aussi définis selon la variable d'état qui reste constante (transformation *isotherme* ou *isobare*), ou qui retrouve sa valeur initiale après la transformation (transformation *monotherme*, où la température du système est la même avant et après la transformation ; transformation *monobare*, où c'est la pression qui est la même).

Il faut souligner ici que l'enseignement de la thermodynamique chimique, appliquée à la matière inerte, commence d'abord par l'étude des systèmes fermés qui se transforment et atteignent un équilibre chimique, c'est-à-dire des systèmes dont la composition ne varie plus au cours du temps et qui n'ont plus aucun échange avec leur environnement.

Qu'en est-il des constituants du monde vivant ?

Nous commençons par préciser que le métabolisme des organismes vivants implique un échange de matière et d'énergie entre ses constituants et leur environnement pour permettre aussi bien le fonctionnement et le renouvellement incessant des cellules qui se transforment que l'élimination des produits formés. Les constituants du monde vivant sont donc, par nécessité, des systèmes ouverts. Lorsque la vitesse de consommation des réactifs présents dans les cellules est compensée par leur vitesse d'introduction et lorsque les produits sont éliminés à la vitesse où ils sont formés, toutes les concentrations restent constantes : on dit que les constituants du monde vivant sont dans un état stationnaire. Nous soulignons bien sûr la différence entre l'état stationnaire de ces constituants qui se transforment en permanence et l'état d'équilibre chimique d'un système dans lequel la constance des concentrations est due à l'arrêt de toute transformation chimique. De plus, nous faisons remarquer que, puisque les quantités de chaque constituant de ces organismes vivants en état stationnaire restent constantes, ils ont bien certaines caractéristiques des systèmes fermés (qui sont fondamentalement différentes des systèmes ouverts, comme nous l'avons dit dès le début). Nous notons également que la stationnarité du système n'est pas atteinte instantanément mais seulement au bout d'un temps suffisant.

Nous insistons alors sur le fait que, pour appliquer la thermodynamique à des constituants du monde vivant, il faut prendre soin de ne pas les séparer de leur environnement. L'environnement que la thermodynamique doit alors prendre en compte est tout simplement celui qui est indispensable pour maintenir la vie, c'est-à-dire l'environnement avec lequel le constituant échange matière et énergie. Cette vision bien délimitée de l'environnement qui nous est nécessaire nous amène à remplacer le mot « univers » par l'expression « système vivant » pour désigner l'ensemble formé par le constituant impliqué et son environnement immédiat qui vient d'être défini. C'est ce système vivant et non pas le constituant du monde vivant que nous allons pouvoir considérer comme un système isolé. En somme, si nous nous intéressons à un poisson rouge, le système vivant qu'il est commode de considérer est le bocal (supposé, par simplification, isolé de son propre environnement) avec tout son contenu, y compris le poisson rouge (*figure 1*). Par la suite, nous utiliserons l'expression « système vivant » avec le sens que nous venons de définir.

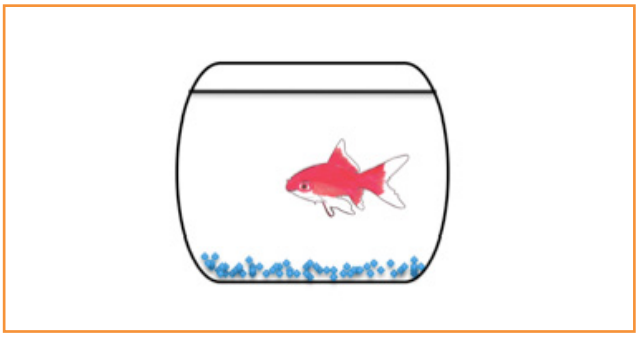

Figure 1 - Illustration du système vivant : le poisson rouge et son bocal avec tout son contenu.

Pourquoi faut-il un deuxième principe en thermodynamique et quelle est sa signification ?

Le premier principe de la thermodynamique est relativement bien accepté par les étudiants dans son affirmation que toute transformation d'un système se fait à énergie constante : l'énergie se conserve, elle ne fait que se transformer d'une forme en une autre et toutes les formes d'énergie sont équivalentes, sans qu'aucune ne soit privilégiée. Toutefois, nous soulignons que ce principe ne donne aucune condition nécessaire à la réalisation d'une transformation. Ceci nous amène à introduire le deuxième principe qui permet de prévoir le sens dans lequel un système se transforme spontanément. Pour cela, nous introduisons la fonction d'état, entropie du système, notée S_{syst}, qui est une grandeur extensive dont la variation dS_{syst} est égale au rapport de la chaleur échangée réversiblement par le système avec son environnement à la température T, soit $dS_{syst} = dQ_{rev}/T$. Cet échange de chaleur ne peut se faire réversiblement que si la température du système est égale à celle de l'environnement. À la différence de l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative[1]. En effet, lorsque le système se transforme spontanément en échangeant de façon irréversible la chaleur δQ_{irr} avec son environnement qui est à la température T, la variation d'entropie du système est supérieure au rapport $\delta Q_{irr}/T$. On peut alors écrire que celle-ci est égale à la somme de deux termes ($dS_{syst} = d_eS + d_iS$) : un terme d'échange[2], noté d_eS, relié à la chaleur δQ_{irr} échangée entre le système et son environnement qui est à la température T (selon l'équation $d_eS = \delta Q_{irr}/T$) et un terme appelé « terme source », noté d_iS par Ilya Prigogine [1], relié à ce qui se passe *dans* le système et qui ne peut être que positif ($d_iS > 0$) lorsque le système subit une transformation spontanée irréversible ; on dit aussi que d_iS correspond à une création d'entropie au sein du système.

Pour l'ensemble système + environnement, la variation d'entropie est égale à la somme de la variation d'entropie du système ($d_eS + d_iS$) et de la variation d'entropie de l'environnement dS_{env} qui a cédé, à la température T, la chaleur δQ_{irr} reçue par le système (soit $dS_{env} = - \delta Q_{irr}/T$). La variation totale d'entropie de l'ensemble système + environnement ($dS_{tot} = dS_{syst} + dS_{env}$) est donc simplement égale à d_iS et, comme elle, positive pour toute transformation spontanée irréversible du système. L'entropie de cet ensemble, considéré comme isolé, ne peut donc qu'augmenter au cours de sa transformation spontanée irréversible.

Cependant, pour nous rapprocher de ce qui se passe dans le monde vivant, nous devons alors insister sur le fait que l'entropie d'un système, *pris indépendamment de son propre environnement*, peut diminuer au cours d'une transformation exothermique ; pour cela, il suffit que l'entropie créée à l'intérieur du système (d_iS) soit inférieure, en valeur absolue, à l'entropie perdue par le système par l'échange de chaleur avec son environnement (d_eS).

Application du deuxième principe de la thermodynamique aux systèmes vivants

Prenons une substance que les étudiants connaissent bien en licence de biochimie : l'hémoglobine, protéine dont la principale fonction est de transporter le dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. Pour les étudiants biologistes, la structure secondaire de l'hémoglobine, qui correspond à un enroulement de chaînes d'acides aminés, est plus ordonnée que celle qui correspondrait à un amas de chaînes d'acides aminés appelé pelote statistique [2]. La formation de la structure secondaire de l'hémoglobine leur semble donc contradictoire avec le deuxième principe de la thermodynamique, souvent associé au désordre dans la littérature. Il est donc primordial, pour ces étudiants en biologie ou biochimie, de donner la signification physique de l'entropie qui peut être créée lors d'une transformation irréversible. L'étude thermodynamique macroscopique d'un système ne permet pas de trouver la solution. Il faut alors faire appel à la thermodynamique statistique. Nous n'en retiendrons qu'un seul résultat essentiel donné par Boltzmann qui introduit la notion de probabilité thermodynamique qui ne peut être considérée que dans une description microscopique du système. Cette probabilité est exprimée par le nombre de « micro-états » microscopiques (W) qui permet de réaliser l'état macroscopique d'un système. La relation de Boltzmann, $S = k \ln W$, indique que la valeur de l'entropie d'un état est d'autant plus élevée que le nombre de micro-états permettant de le réaliser est élevé. Ainsi l'entropie d'une substance gazeuse est-elle plus élevée que l'entropie de cette substance dans son état solide. Dans ce sens, nous pouvons dire que l'état solide est un état plus ordonné que l'état gazeux et que la probabilité thermodynamique est liée au désordre dans lequel se trouve le système ; le deuxième principe a souvent été énoncé en associant les transformations spontanées des systèmes isolés à une augmentation du désordre.

Nous reprenons alors l'exemple de la structure de l'hémoglobine afin de mettre en évidence les deux erreurs qui peuvent être commises. D'une part, lorsque le mot *désordre* est associé au contraire d'ordre et non à la notion probabiliste, cette erreur de sens entraîne la confusion entre l'*ordre* et la *structure* de la matière. Nous préférons alors qualifier l'hémoglobine par le terme *organisée.* D'autre part, les étudiants oublient ici que l'augmentation d'entropie n'est associée qu'au système *isolé*. Dans le cas de l'hémoglobine, le système isolé, que nous avons défini précédemment comme « système vivant », est formé de l'hémoglobine et de son environnement. Le choix rigoureux du système permet de montrer que la formation de la structure secondaire de l'hémoglobine est bien associée à une augmentation d'entropie du système vivant, comme le prévoit effectivement la thermodynamique.

Critère de spontanéité des transformations chimiques

Il nous paraît intéressant de souligner que l'inégalité introduite par le deuxième principe en thermodynamique ($d_iS = dS_{syst} - d_eS > 0$) revient à introduire une flèche pour indiquer le sens dans lequel un système se transforme spontanément.

Dans le cas particulier où la transformation du système est effectuée de façon monotherme et monobare, la chaleur échangée par le système avec son environnement, à la température T, peut être exprimée par sa variation d'enthalpie, dH_{syst}. Pour la transformation spontanée du système étudié, nous pouvons écrire le deuxième principe selon :

$$d_iS = dS_{syst} - dH_{syst}/T > 0$$

À la suite de Gibbs, la fonction d'état, « enthalpie libre » ou « énergie de Gibbs » $H - TS$, notée G, peut être introduite. Pour la transformation spontanée effectuée de façon monotherme et monobare, nous pouvons dire que la variation de l'enthalpie libre d'un système fermé, qui s'écrit simplement $dG_{T,p} = dH_{T,p} - TdS_{T,p}$, ne peut être que négative. Nous pouvons alors conclure qu'un système se transforme spontanément, de façon monotherme et monobare, dans le sens où son enthalpie libre peut diminuer.

L'application du deuxième principe peut alors plus facilement s'appliquer à partir de cette constatation qui donne tout son intérêt à l'enthalpie libre d'un système qui, de ce fait, est appelée « potentiel thermodynamique » pour la transformation envisagée [3], par analogie avec la notion d'énergie potentielle développée en mécanique classique.

La fonction enthalpie libre G est une fonction de la température, de la pression et de l'avancement caractérisant une transformation chimique du système ; on peut alors écrire :

$$dG = (\partial G/\partial T)_{p,\xi}dT + (\partial G/\partial p)_{T,\xi}dp + (\partial G/\partial \xi)_{T,p}d\xi$$

Ceci est applicable sans difficulté à toute transformation chimique monotherme et monobare qui se fait, avec un avancement ξ, spontanément dans un sens tel que son enthalpie libre puisse diminuer : $dG = (\partial G/\partial \xi)_{T,p} < 0$. La valeur de la dérivée partielle, qui est égale à l'enthalpie libre molaire de réaction, $\Delta_r G_{m,T,p}$[3], peut être calculée à partir des tables de données expérimentales [4] selon la relation $(\Delta_r G_m)_{T,p} = (\Delta_r G^\circ{}_m)_T + RT \ln\{Q\}$, dans laquelle $(\Delta_r G^\circ{}_m)_T$ est l'enthalpie libre molaire standard de réaction[4] et Q est le quotient de réaction.

La *figure 2* montre qu'il est alors possible de prévoir le domaine d'avancement dans lequel les transformations peuvent se faire spontanément sans apport d'énergie extérieure. Les transformations pour lesquelles $(\Delta_r G_m)_{T,p} < 0$ sont appelées transformations exergoniques. Pour une valeur donnée de l'avancement, ξ_{eq}, le potentiel thermodynamique ne peut plus diminuer : la transformation s'arrête et le système est dans un état d'équilibre chimique. Pour les valeurs d'avancement supérieures à ξ_{eq}, la transformation du système nécessite un apport d'énergie (sous une autre forme que la chaleur) pour se réaliser. Ces transformations pour lesquelles $(\Delta_r G_m)_{T,p} > 0$ sont appelées transformations endergoniques.

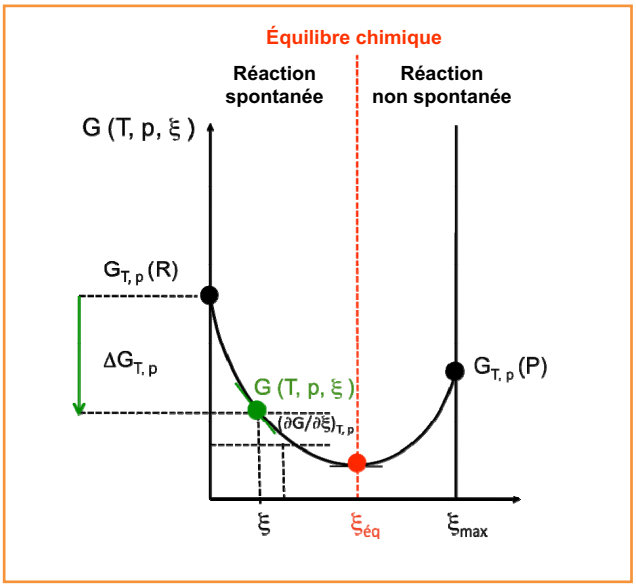

Figure 2 - Allure de la courbe G(T,p,ξ) d'un système qui se transforme chimiquement en fonction de l'avancement ξ de réaction.

Application de la notion de potentiel thermodynamique au monde vivant

Conditions biologiques de référence

À ce stade du cours, il nous semble intéressant de comparer les conditions biologiques de référence aux conditions thermodynamiques de référence. Nous rappelons que l'état standard (ou de référence) pour toute grandeur thermodynamique caractérisant une espèce chimique est un état d'agrégation (noté z) de cette espèce pure, sous la pression standard[5] p° à une température T. Ces conditions thermodynamiques de référence sont symbolisées à l'aide de l'exposant $^\circ$ ($\Delta_r G^\circ{}_m$, $\Delta_r H^\circ{}_m$ et $\Delta_r S^\circ{}_m$). L'expression de l'enthalpie libre molaire standard de réaction, utilisée pour caractériser les transformations chimiques se produisant en solution aqueuse, est basée sur l'hypothèse que les solutions sont diluées : dans ces conditions, l'eau peut être traitée comme un solvant pur et son activité est prise égale à 1. Il nous paraît nécessaire de dire que, même si en biologie les solutions aqueuses ne peuvent plus être supposées infiniment diluées, cette référence à l'état de l'eau est, en première approximation, encore utilisée. Par ailleurs, de nombreuses réactions biochimiques mettent en jeu des protons : le quotient réactionnel de ces réactions est alors fonction de la concentration des ions H^+. Le pH de la plupart des milieux biologiques étant souvent proche de 7, l'état biologique de référence est défini pour les solutions aqueuses dont le pH est égal à 7 et l'activité de l'eau égale à 1. Les conditions biologiques de référence sont symbolisées à l'aide de l'exposant $^{\circ\prime}$ ($\Delta_r G^{\circ\prime}{}_m$, $\Delta_r H^{\circ\prime}{}_m$ et $\Delta_r S^{\circ\prime}{}_m$).

Couplage des réactions

Nous commençons cette partie en soulignant que le fonctionnement des cellules implique des transformations chimiques dont certaines sont endergoniques, c'est-à-dire des transformations qui ont besoin d'un apport d'énergie pour pouvoir se réaliser. Nous arrivons ainsi à la notion fondamentale en biologie qui est celle du couplage entre deux transformations. Le couplage entre une transformation exergonique ($\Delta_{r,A} G_{m,T,p} < 0$), dite « couplante », et une transformation endergonique ($\Delta_{r,B} G_{m,T,p} > 0$), dite « couplée », n'est possible, sur le plan thermodynamique, que si la transformation issue du couplage est exergonique ($\Delta_r G_{m,T,p} = \Delta_{r,A} G_{m,T,p} + \Delta_{r,B} G_{m,T,p} < 0$) (*figure 3* page 22). De plus, le couplage entre transformations exergonique et endergonique n'existe que s'il y a un ou plusieurs intermédiaires communs aux transformations mises en jeu, produits et consommés à la même vitesse (leur concentration peut être considérée comme quasi stationnaire).

Prenons l'exemple de la synthèse de l'urée $CO(NH_2)_2$ couplée à la combustion du glucose. Cette synthèse peut être schématiquement considérée comme issue du couplage des deux transformations suivantes [5] :

(A) $1/6\ C_6H_{12}O_6 + O_2 = CO_2 + H_2O$ $\Delta_{r,A} G_m(310\ K, p_{atm}) = -481\ kJ.mol^{-1}$
(B) $2\ NH_3 + CO_2 = CO(NH_2)_2 + H_2O$ $\Delta_{r,B} G_m(310\ K, p_{atm}) = 46\ kJ.mol^{-1}$

$2\ NH_3 + 1/6\ C_6H_{12}O_6 + O_2 = CO(NH_2)_2 + 2\ H_2O$

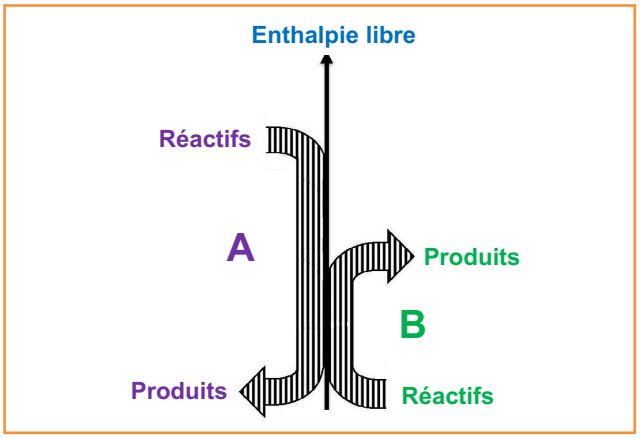

Figure 3 - Représentation schématique du couplage de deux transformations : la transformation A est dite couplante et la transformation B est dite couplée (d'après [2]).

La réaction de couplage est bien exergonique puisque $\Delta_r G_{m,T,p} = \Delta_{r,A} G_{m,T,p} + \Delta_{r,B} G_{m,T,p} = -435\ \text{kJ.mol}^{-1}$ et le composé CO_2 est l'intermédiaire commun.

Nous concluons ce cours en expliquant qu'au sein des organismes vivants, l'ATP (adénosine triphosphate) joue un rôle central dans les échanges d'énergie. En effet, elle est consommée et produite en permanence par le couplage de réactions : sa concentration est stationnaire [6].

Conclusion

Nous avons tenté d'évoquer simplement les difficultés rencontrées dans l'enseignement des bases de la thermodynamique à des étudiants de première année de licence de biochimie. Nous avons insisté sur la nécessité d'utiliser un vocabulaire rigoureux, souvent abstrait pour les étudiants, et indispensable pour appliquer les principes de la thermodynamique chimique au monde vivant. Cela oblige à reprendre dès le début toute description d'un système et tout raisonnement et à se méfier notamment des non-dits sur des notions qu'un enseignant de thermodynamique traditionnelle a tendance à supposer acquises.

Il nous est apparu nécessaire de souligner que le fonctionnement des systèmes vivants ne remettait pas en cause le deuxième principe de la thermodynamique. Ce fonctionnement conduit les systèmes dans des états permanents hors d'équilibre, ayant des propriétés originales et nécessitant, pour une description dynamique détaillée, des outils différents de la thermodynamique qui ne peuvent être abordés que dans la suite des études de biochimie.

Notes et références

(1) Pour introduire cette notion de grandeur non conservative, Marc Laffitte prend l'exemple du nombre d'habitants d'une ville qui varie du fait que, d'une part, certains habitants quittent la ville et d'autres s'y installent, et que, d'autre part, des naissances et des décès s'y produisent [Laffitte M., Rouquérol F., *La réaction chimique, Tome 1. Aspects structuraux et thermodynamiques*, Masson, **1990**]. Le nombre N d'habitants peut varier d'une quantité dN constituée de deux termes : le premier, noté d_eN, provient d'échanges avec l'extérieur de la ville qui sont « réversibles » (ceux qui quittent la ville peuvent y revenir et ceux qui s'y installent peuvent repartir) ; le second, noté d_iN, caractérise une variation irréversible (les naissances ou les décès) qui peut être positive ou négative selon les cas. Nous pouvons alors écrire : $dN = d_eN + d_iN$. Le nombre N n'est pas conservatif pour l'échange à cause de l'existence du terme d_iN qui caractérise ce qui se passe à l'intérieur de la ville. On pourrait citer aussi une autre grandeur non conservative, familière aux chimistes : le nombre de molécules dans un système réactionnel.

(2) Le terme d'échange d_eS peut être positif ou négatif selon que la chaleur est reçue ou donnée par le système.

(3) Notre choix didactique a consisté à définir systématiquement les concepts utilisés, le symbolisme et le vocabulaire nécessaires à partir des recommandations de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) [Cohen E., Cvitas T., Frey J.G, Holmström B., Kuchitsu K., Marquardt R., Mills I., Pavese F., Quack M., Stohner J., Strauss H.L., Takami M., Thor A.J., *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3e ed., RSC Publishing, IUPAC, **2007**]. Toutefois, il nous paraît très important de noter l'indice m pour indiquer qu'il s'agit de la variation $\Delta_r G$ correspondant à une mole d'avancement.

(4) L'enthalpie libre molaire standard de réaction peut être aussi appelée enthalpie libre molaire de réaction de référence.

(5) La valeur de la pression standard, prise comme pression de référence par l'IUPAC, a été fixée en 1982 à 100 kPa (= 1 bar). Notons toutefois que la plupart des données reportées dans les tables ont été calculées pour la valeur de la pression standard d'avant 1982, fixée à 101 325 Pa (= 1 atmosphère de référence).

[1] Prigogine I., La thermodynamique de la vie, *La Recherche*, **1972**, *24*, p. 547.
[2] Atkins P.W., Chaleur et désordre, le deuxième principe de la thermodynamique, *Pour la Science*, **1999**.
[3] Prigogine I., Defay R., *Thermodynamique chimique conformément aux méthodes de Gibbs et de Donder. Tome I*, Gauthiers-Villars, **1944**.
[4] Rouquérol F., Chambaud G., Lissillour R., Boucekine A., Bouchet R., Boulc'h F., Hornebecq V., *Chimie Physique, Les cours de P. Arnaud*, 6e éd., Dunod, **2007**.
[5] Defay R., *Éléments de Chimie Physique*, Éditions de la Revue de l'École Polytechnique, Bruxelles, **1956**.
[6] Boitard E., Faure D., Faure Y., Venaut A., *Bioénergétique : l'ATP dans la Cellule*, Hachette, **1991**.

V. Hornebecq

F. Boulc'h

F. Rouquérol

Virginie Hornebecq et **Florence Boulc'h** sont maîtres de conférences, et **Françoise Rouquérol**, professeure émérite de l'Université d'Aix-Marseille, Laboratoire MADIREL, Marseille*.
Virginie Hornebecq et Florence Boulc'h ont reçu le ***prix 2011 de la division Enseignement-Formation de la SCF***, auquel elles ont associé Françoise Rouquérol.

* Laboratoire MADIREL, UMR 7246 CNRS/Aix-Marseille Université, Centre de Saint-Jérôme, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriels : Virginie.Hornebecq@univ-amu.fr ; Florence.Boulch@univ-amu.fr ; Francoise.Rouquerol@univ-amu.fr