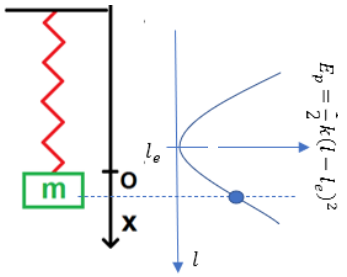
Chapitre 3 : Equilibres et déplacements d'équilibres

Raisonnement mécanique

$$E_m = E_p + E_c$$

L'énergie potentielle E_p permet d'apprécier les positions d'équilibre du système ainsi que leur stabilité. Prenons un système masse-ressort vertical de raideur k, de masse m et de longueur à vide l_0 (à l'équilibre $l = l_e$) :



$$E_p = \frac{1}{2}k(l-l_e)^2$$

On repère la position d'équilibre avec $\frac{dE_p}{dl} = 0$ pour $l = l_e$

L'énergie potentiel totale est $E_p = \sum_i E_{pi}$ avec $\vec{f_i} = -\overrightarrow{grad} E_{p,i}$

Raisonnement chimique

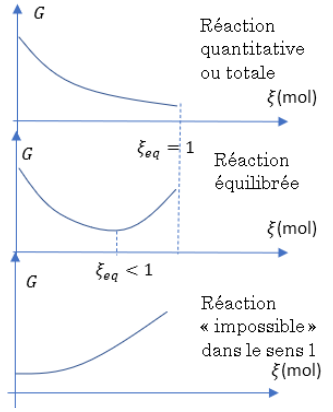
Au cours d'une transformation à T, P constant, la fonction enthalpie libre G du système joue un rôle équivalent à l'énergie potentielle en mécanique. Voici une analogie possible :

$$\begin{cases} H \leftrightarrow E_m ; G \leftrightarrow E_p ; E_c \geq 0 \leftrightarrow TS \geq 0 \\ H = G + TS \\ \boxed{G \equiv H - TS} \end{cases}$$

3 cas possibles pour une réaction chimique quelconque :

$$\alpha_A A + \alpha_B B = \alpha_C C + \alpha_D D + \alpha_E E$$

$dG(T,P,\xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$ à T et P constant



On repère la situation d'équilibre avec $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$ pour $\xi = \xi_e$

L'enthalpie libre totale est $G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$ où n_i est le nombre de mol de l'espèce i et μ_i est le potentiel chimique (J/mol) : $\boxed{\mu_i = \mu_i^{0,ref}(T) + RTln(a_i)}$

$\mu_i^{0,ref}(T)$ est une constante intégration associé à un état standard de référence du constituant i: $\boxed{\begin{cases} a_{gaz,i} = \frac{P_{gaz,i}}{P^0} \\ a_{solide} = a_{liquide} = 1 \\ a_{solvant} = 1 \\ a_{soluté,i} = \frac{C_i}{C^0} \end{cases}}$

On définit le quotient réactionnel : $\boxed{Q = \prod_i a_i^{\nu_i}}$

On repère aussi l'équilibre par une valeur particulière du quotient réactionnel : $Q = K^0(T)$ constante d'équilibre. On définit l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ par : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \Delta_r G d\xi$

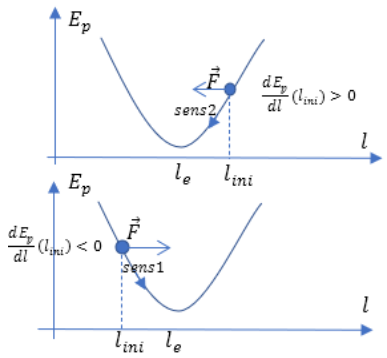
$$\boxed{\Delta_r G = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i = \Delta_r G^0(T) + RTln(Q) \; avec \begin{cases} \Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i^{0,ref}(T) \\ \Delta_r G^0(T) = -RTln(K^0(T)) \end{cases}}$$

$\Delta_r G^0$ est l'enthalpie libre standard de réaction et ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrisé: $\boxed{\Delta_r G = RTln\left(\frac{Q}{K^0}\right)}$

La force élastique et le poids sont reliées à l'énergie potentielle par :

$$\vec{F} = -\frac{dE_p}{dx}\overrightarrow{u_x} = -\frac{dE_p}{dl}\overrightarrow{u_x}$$

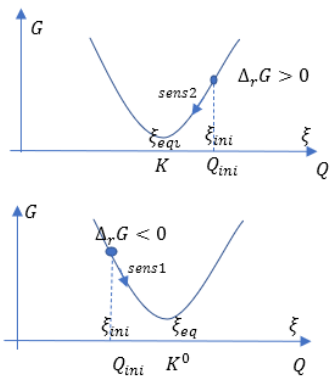
- Hors d'équilibre si $\vec{F} \neq \vec{0}$
- Equilibre si $\vec{F} = \vec{0}$
- $\frac{dE_p}{dl} > 0$ soit $\vec{F} = -\|\vec{F}\|\overrightarrow{u_x}$ → le sens 2
- $\frac{dE_p}{dl} < 0$ soit $\vec{F} = \|\vec{F}\|\overrightarrow{u_x}$ → sens 1



L'équilibre impose une valeur minimale de

$$\left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P} = \Delta_r G$$

- pas équilibre si $\Delta_r G \neq 0$
- équilibre si $\Delta_r G = 0$ soit $Q = K^0(T)$
- $\Delta_r G > 0$ soit $Q > K^0(T) \rightarrow sens\ 2$
- $\Delta_r G < 0$ soit $Q < K^0(T) \rightarrow sens\ 1$



Lorsqu'on perturbe l'état déquilibre $l \neq l_e$ alors la force de rappel (et les forces de frottement) ramène le mobile à la position d'équilibre :$si\ l \neq l_e\ alors\ l \rightarrow l_e$

Si on perturbe l'équilibre chimique alors $Q \neq K^0(T)$ alors $Q \rightarrow K^0(T)$ c'est le principe de Le Chatelier (modération de l'écart entre Q et K^0) :

$$si\ Q \neq K^0\ alors\ Q \rightarrow K^0$$

On peut perturber l'état d'équilibre :

- En modifiant la position du mobile $l \neq l_e$
- En modifiant l_e (par exemple en changeant la raideur du ressort)

2 méthodes pour avoir $Q \neq K^0(T)$ (on dit que l'on perturbe l'équilibre)

On modifie $K^0(T)$ en modifiant la température : $K^0(T_{ini}) \rightarrow K^0(T_{fin})$

On modifie la valeur de Q en jouant sur la pression totale P_t où l'ajout d'un constituant (actif ou pas).

$$\frac{dlnK^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Si la réaction est endothermique alors $\Delta_r H^0(T) > 0$ alors une augmentation de la température conduit à une augmentation de $K^0(T_{fin}) > K^0(T_{ini})$

Avec $Q = K^0(T_{ini})$, on a alors $Q < K^0(T_{fin})$ et la réaction s'effectue dans le sens 1

On étudie le signe de $\frac{\partial Q}{\partial P_t}$ ou de $\frac{\partial Q}{\partial n_i}$ pour savoir si Q augmente ou si Q diminue

Exemple du calcul typique :

$$\begin{cases} \Delta_r G^0(T) = \left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P^0} \\ \Delta_r H^0(T) = \left.\frac{\partial H}{\partial \xi}\right|_{T,P^0} \\ \Delta_r S^0(T) = \left.\frac{\partial S}{\partial \xi}\right|_{T,P^0} \end{cases} Donc\ avec\ G = H - TS$$

On a : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$

1e étape : on calcule $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ avec la loi de Hess

2e étape : on calcule $\Delta_r G^0(T)$ et on en déduit K avec $\Delta_r G^0(T) = -RTln(K)$

Enfin signalons que dans le cas d'une pile : $\Delta_r G^0 = -nF\Delta E^0$ et $\Delta_r G(T) = -nF\Delta E$ où ΔE est la différence de potentiel Nernst entre les deux électrodes