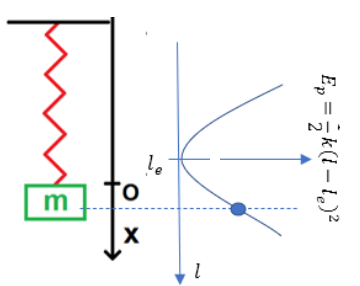
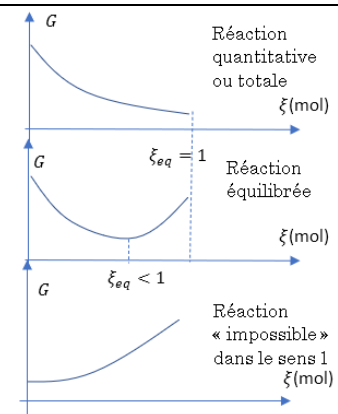


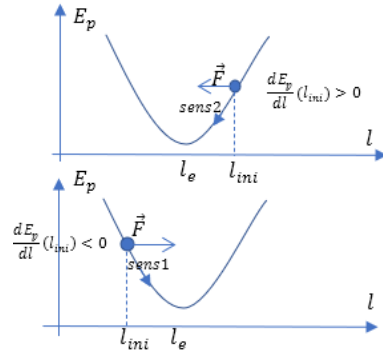
Chapitre 3 : Equilibres et déplacements d'équilibres

Raisonnement mécanique	Raisonnement chimique
<p>$E_m = E_p + E_c$</p> <p>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 $l = l_e$) :</p> $E_p = \frac{1}{2}k(l - l_e)^2$ 	<p>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 :</p> $\begin{cases} H \leftrightarrow E_m; G \leftrightarrow E_p; E_c \geq 0 \leftrightarrow TS \geq 0 \\ H = G + TS \\ G \equiv H - TS \end{cases}$ <p>3 cas possibles pour une réaction chimique quelconque :</p> $\alpha_A A + \alpha_B B = \alpha_C C + \alpha_D D + \alpha_E E$ $dG(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi \text{ à } T \text{ et } P \text{ constant}$ 
<p>On repère la position d'équilibre avec $\frac{dE_p}{dl} = 0$ pour $l = l_e$</p>	<p>On repère la situation d'équilibre avec $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = 0$ pour $\xi = \xi_e$</p>
<p>L'énergie potentiel totale est $E_p = \sum_i E_{pi}$ avec $\vec{f}_i = -\overrightarrow{grad}E_{p,i}$</p>	<p>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) : $\mu_i = \mu_i^{0,ref}(T) + RT \ln(a_i)$</p> <p>$\mu_i^{0,ref}(T)$ est une constante intégration associée à un état standard de référence du</p> <p>constituant i :</p> $\begin{cases} a_{gaz,i} = \frac{p_{gaz,i}}{p^0} \\ a_{solide} = a_{liquide} = 1 \\ a_{solvant} = 1 \\ a_{soluté,i} = \frac{c_i}{c^0} \end{cases}$ <p>On définit le quotient réactionnel : $Q = \prod_i a_i^{v_i}$</p> <p>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 : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi = \Delta_r G d\xi$</p> $\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q) \text{ avec } \begin{cases} \Delta_r G^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^{0,ref}(T) \\ \Delta_r G^0(T) = -RT \ln(K^0(T)) \end{cases}$ <p>$\Delta_r G^0$ est l'enthalpie libre standard de réaction et ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrisé : $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right)$</p>

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

$$\vec{F} = -\frac{dE_p}{dx} \vec{u}_x = -\frac{dE_p}{dl} \vec{u}_x$$

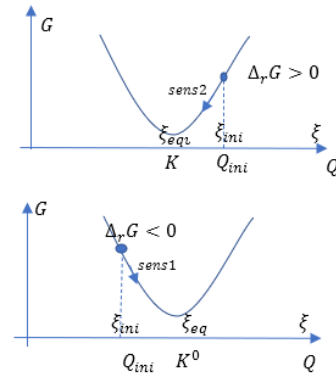
- Hors d'équilibre si $\vec{F} \neq \vec{0}$
- Equilibre si $\vec{F} = \vec{0}$
- $\frac{dE_p}{dl} > 0$ soit $\vec{F} = -\|\vec{F}\| \vec{u}_x \rightarrow$ le sens 2
- $\frac{dE_p}{dl} < 0$ soit $\vec{F} = \|\vec{F}\| \vec{u}_x \rightarrow$ sens 1



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 d'équilibre $l \neq l_e$ 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).

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

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 :

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

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

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

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

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

