

Chapitre

Critère d'évolution naturelle

2.1 Critère d'évolution naturelle

2.1.1 Quotient réactionnel



Différence avec la constante d'équilibre

À la différence de la constante de réaction qui se calcule à l'équilibre, le quotient réactionnel se calcule dans n'importe quel état. On utilise les mêmes expressions pour l'activité



Définition 1.1 : Quotient réactionnel

$Q_{etat} = \prod a(A_i)_{etat}^{\nu_i}$ avec $a(A_i)_{etat}$ est l'activité du constituant physicochimique A_i à l'équilibre et ν_i le coefficient stoechiométrique algébrisé.

2.1.2 Critère

Si $Q_r > K$, le système va naturellement évoluer dans le sens direct. Dans le cas contraire, le système évolue dans le sens indirect. !

! Attention

Si le Quotient de réaction est constant au cours de l'évolution du système (par exemple si il n'y a que des solides) et qu'il est inférieur à K , la réaction est totale.

2.2 Déplacement d'équilibre

Le but est de pousser un équilibre dans le sens qui nous intéresse. La perturbation peut modifier la constante d'équilibre (avec la température) ou celle du quotient réactionnel (avec la pression, ou la composition)

2.2.1 Loi de modération



Loi de modération

L'évolution s'oppose à cette perturbation pour en modérer les effets

. Mais il faut que le nouvel état d'équilibre soit de même nature que le précédent. Si il y a trop de modification de paramètre, il n'y a plus d'état d'équilibre.

2.2.2 Influence de la température



Limite

Il faut que le système ne soit pas thermostaté

La réaction est exothermique si la température augmente, elle est endothermique, la température diminue. Si il n'y a pas d'évolution, elle est athermique.



Théorème 2.1 : Loi de van'T Hoff

Toute augmentation/diminution de température (à composition et pression constantes), déplace l'équilibre dans le sens endothermique/exothermique.

Si on chauffe une réaction endothermique, la réaction va évoluer dans le sens direct.

Évolution pour augmentation :

Réaction	Évolution	K
Athermique	absence	constant
Endothermique	direct	augmente
exothermique	indirect	diminue

2.2.3 Influence de la pression

**Théorème 2.2 : loi de Le Chatelier**

Toute augmentation/diminution de pression à composition et température constante, déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution /augmentation du nombre total de moles gazeuses

Évolution pour augmentation :

Critère	Évolution	Qr
$\sum \nu_{gaz} = 0$	absence	indépendant
$\sum \nu_{gaz} > 0$	indirect	augmente
$\sum \nu_{gaz} < 0$	direct	diminue

**En pratique**

On peut calculer la molécularité en phase gaz $\sum_i \nu_i$ dans les 2 sens. L'équilibre se déplace dans le sens où le résultat est négatif.

2.2.4 Influence de la dilution

Dilution d'une solution liquide

La dilution déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles de soluté.

Dilution d'une phase gazeuse

La dilution déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre total de moles gazeuses.

2.2.5 Influence de l'addition/ élimination d'un constituant actif sans dilution

L'addition/élimination d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de la consommation/formations de ce constituant