This work is licensed under a Creative Commons "Attribution-ShareAlike 4.0 International" license.

Chapitre 10 : L'équilibre chimique

I Loi d'action de masse (ou loi de Guldberg et Waage)

A) Expression

1) Constante d'équilibre

A l'équilibre chimique, $A = 0$, donc $\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$.

On *définit* $\boxed{K^0(T) = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}}}$.

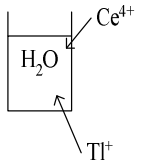
Loi d'action de masse : à l'équilibre chimique, $Q = K^0(T)$.

Remarque : hors de l'équilibre chimique, $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^0}$.

2) Exemples

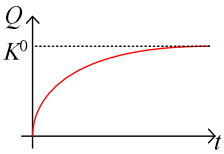
- $Tl^+ + 2Ce^{4+} = Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$

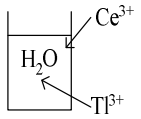
On a $Q = \frac{[Tl^{3+}][Ce^{3+}]^2}{[Ce^{4+}]^2[Tl^+]}$.



A $t = 0$, $Q = 0$. Donc $\Delta_r G = -\infty$, $A = +\infty$.

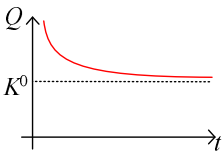
Ainsi, Q augmente jusqu'à $Q = K^0$, où $\Delta_r G = 0$:





A $t = 0$, $Q = +\infty$, $\Delta_r G = +\infty$, $A = -\infty$.

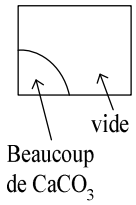
Quand $t \to +\infty$, $Q = K^0$, $\Delta_r G = 0$



Ismaël Bouya http://melusine.eu.org/syracuse/immae/

- $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

$Q = \dfrac{P_{CO_2}}{P^0}$



A $t = 0$, $Q = 0$, $\Delta_r G = -\infty$.

Quand $t \to +\infty$, $Q = K^0$ et $\Delta_r G = 0$.

3) Commentaires

- On ne peut écrire la loi d'action de masse qu'à l'équilibre chimique.
- Il ne faut pas confondre K^0 et Q :

K^0 dépend uniquement de T, Q dépend de P et ξ.

Ainsi, à l'équilibre, $Q(P,\xi) = K^0(T)$, et $\xi = \xi(T,P)$.

B) Variations de K^0 avec la température.

On a $\ln K^0 = \dfrac{-\Delta_r G}{RT}$

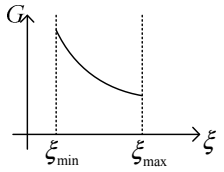
Donc $\dfrac{d \ln K^0}{dT} = \dfrac{-1}{R} \dfrac{d \dfrac{\Delta_r G^0}{T}}{dT} = \dfrac{-1}{R} \times \dfrac{-\Delta_r H^0}{T^2}$

Ainsi, $\boxed{\dfrac{d \ln K^0}{dT} = \dfrac{\Delta_r H^0}{RT^2}}$: relation de Van't Hoff.

C) Equilibre et équilibre chimique

1) Différents types de réactions

- Réaction totale ou nulle :
- Réaction totale :



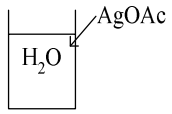
A l'équilibre, $\xi = \xi_{max}$: il manque un produit de départ.

On a $\Delta_r G < 0$, $A > 0$. Donc $Q < K^0$.

Exemple :

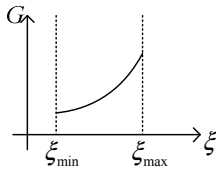
$AgOAc(s) = Ag^+ + AcO^-$

On met un peu d'acétate d'argent dans un litre d'eau :



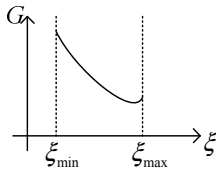
On a à l'équilibre $[Ag^+][AcO^-] < K_s$.

- Réaction nulle :



A l'équilibre, $\xi = \xi_{\min}$, $\Delta_r G > 0$, $A < 0$. Donc $Q > K^0$.

- Réaction quasi-nulle, quasi-totale, équilibrée :
- Quasi-totale :



A l'équilibre, $\xi_e \approx \xi_{\max}$. Donc $\Delta_r G = 0$, et $Q = K^0 >> 1$.

Exemple :

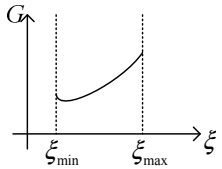
$$\begin{array}{ccccc} NH_3 & + H_3O^+ & = NH_4^+ & + H_2O \\ 10^{-1} & 3.10^{-2} & 0 & \end{array} \; ; \; K^0 = 10^{9,2} \text{ à } 25°C.$$

Initialement, $Q = 0$.

Au bout d'un temps infini, $\begin{array}{ccccc} NH_3 & + H_3O^+ & = NH_4^+ & + H_2O \\ 7.10^{-2} & \varepsilon & 3.10^{-2} & \end{array}$

On a alors $Q = K^0$, donc $\dfrac{3.10^{-2}}{7.10^{-2}\varepsilon} = 10^{9,2}$, d'où $\varepsilon = \dfrac{3}{7}10^{-9,2} \approx 3.10^{-10}$.

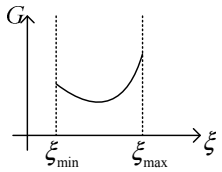
- Quasi-nulle :



On a $\xi_e \# \xi_{\min}$ (peu différent)

Et $\Delta_r G = 0$, $Q = K^0 << 1$.

- Equilibrée :



$K^0 \sim 1$

2) A l'équilibre, l'équilibre chimique est-il réalisé ?

- Position du problème :

On a $\xi \in [\xi_{\min}, \xi_{\max}]$; donc $Q \in [Q_{\min}, Q_{\max}]$

$Q_{\min}$ $Q_{\max}$ Q

Si $K^0 < Q_{\min}$: à l'équilibre, $Q = Q_{\min} > K^0$

Si $K^0 > Q_{\max}$: à l'équilibre, $Q = Q_{\max} < K^0$

Si $K^0 \in [Q_{\min}, Q_{\max}]$: à l'équilibre, $Q = K^0$ (l'équilibre chimique est réalisé)

- Réaction sans phase solide/liquide pure :

On a ainsi uniquement des phases gazeuses, en mélange ou solution.

- Exemple :

$H_2O + CO = H_2 + CO_2$ en phase gazeuse.

On a $Q = \dfrac{P_{H_2} P_{CO_2}}{P_{H_2O} P_{CO}}$.

Ainsi, $Q_{\min} = 0$: disparition d'un produit d'arrivée.

Et $Q_{\max} = +\infty$: disparition d'un produit de départ.

Comme $K^0 \in [0, +\infty[$, on a une position d'équilibre.

- Cas général :

$a_i = \dfrac{P_i}{P^0}, \dfrac{c_i}{c^0}, x_i$ (solvant : 1)

Ainsi, l'activité s'annule lorsque le produit vient à manquer (et le solvant ne disparaît pas normalement)

- Réaction en phase solide/liquide pure :

- Exemple :

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2$. On a $Q = \dfrac{P_{CO_2}}{P^0}$.

$\xi_{\min}$: soit il n'y a plus de CO_2 et $Q_{\min} = 0$, soit il n'y a plus de CaO et $Q_{\min} = \left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)_{\min}$; $\xi_{\max}$: il n'y a plus de $CaCO_3$, et $Q_{\max} = \left(\dfrac{P_{CO_2}}{P^0}\right)_{\max}$.

$$\underset{1}{CaCO_3(s)} = \underset{1}{CaO(s)} + \underset{2}{CO_2}.$$

On a $\xi_{\min} = -1\text{mol}$, $\xi_{\max} = +1\text{mol}$

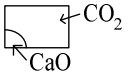
Donc $Q_{\min} = \dfrac{RT}{P^0 V}$, $Q_{\max} = \dfrac{3RT}{P^0 V}$ (inhomogène : rapporté à une mole)

Si $K^0 < \dfrac{RT}{P^0 V}$, $Q_e = Q_{\min}$, $\xi_e = \xi_{\min}$

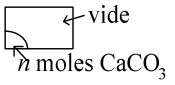
Si $K^0 > \dfrac{3RT}{P^0 V}$, $Q_e = Q_{\max}$, $\xi_e = \xi_{\max}$

Si $\dfrac{RT}{P^0 V} < K^0 < \dfrac{3RT}{P^0 V}$, $Q_e = K^0$.

On se place à $T = 1100\text{K}$; on a $K^0 = 0{,}4$:



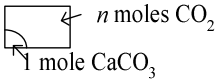
Si $P_{CO_2} = 0{,}2\text{bar}$ à $t = 0$, rien ne se passe.



(Toujours à $T = 1100\text{K}$)

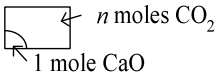
On a $Q_{\min} = 0$, $Q_{\max} = \dfrac{nRT}{P^0V}$.

La réaction va donc se faire (soit jusqu'à $Q = K^0$, soit jusqu'à $Q = Q_{\max}$)



n augmente progressivement à partir de 0.

$Q_{\max} = \dfrac{(n+1)RT}{P^0V}$, $Q_{\min} = \dfrac{nRT}{P^0V}$



$Q_{\min}$: $Q_{\min} = 0$ si $n < 1$ et $Q_{\min} = \dfrac{(n-1)RT}{P^0V}$ si $n > 1$.

$Q_{\max} = \dfrac{nRT}{P^0V}$

Si $Q_{\max} < K^0$: $Q_e = Q_{\max}$, $\xi_e = \xi_{\max}$, $n_{CO_2} = n$, $P_{CO_2} = \dfrac{nRT}{V}$

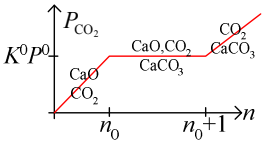
Ceci est vrai tant que $n < K^0 \dfrac{P^0V}{RT}$

Si $Q_{\min} < K^0 < Q_{\max}$: $Q_e = K^0$, $P_{CO_2} = K^0P^0$.

Ceci est vrai tant que $\dfrac{(n-1)RT}{P^0V} < K^0$, soit $n < K^0 \dfrac{P^0V}{RT} + 1$

Si $K^0 < Q_{\min}$: $Q_e = Q_{\min}$.

On a ainsi la courbe :



$(n_0 = K^0 \dfrac{P^0V}{RT})$

- Cas général :

Pour les phases liquides ou solides pures, on a $a_i = 1$, et l'équilibre chimique n'est pas forcément réalisé (le constituant peut disparaître sans modifier Q)

D) Les trois « ΔG »

$\Delta G, \Delta_r G, \Delta_r G^0$

- ΔG :

- $\Delta G = G_f - G_i$
- Pour une transformation monobare et monotherme à $P_{\text{ext}} = P_0$; $T_{\text{ext}} = T_0$

($P_i = P_f = P_0, T_i = T_f = T_0$)

On a $\Delta U = Q + W = Q - P_0 \Delta V$ (on suppose que $W' = 0$)

Et $Q < T_0 \Delta S$.

Donc $\Delta U < T_0 \Delta S - P_0 \Delta V$, ou $\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V < 0$

Ainsi, $\Delta G < 0$: condition nécessaire d'évolution spontanée monotherme, monobare et sans travail extérieur.

- $\Delta_r G$:

- $\Delta_r G = \left(\dfrac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$
- Si $\Delta_r G < 0$: le système n'est pas à l'équilibre chimique ; la *tendance* à l'évolution est le sens direct.

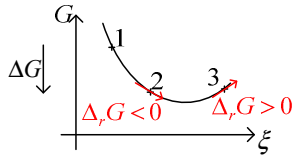
- $\Delta_r G^0$:

- $\Delta_r G^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$
- $\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T)$

Si $\Delta_r G^0 < 0$, $K^0 > 1$: « la réaction se fait bien »

Si $\Delta_r G^0 > 0$, $K^0 < 1$: « la réaction se fait mal »

- Représentation des trois ΔG :



On peut aller de l'état 1 à l'état 2, mais pas de 2 à 1 (spontanément)

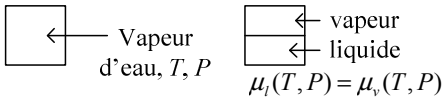
G a donc le même rôle que l'énergie potentielle en mécanique.

Mais on ne peut pas ici aller de 1 à 3, même si pour la transformation totale $\Delta G < 0$; la condition nécessaire d'évolution spontanée n'est pas suffisante.

$\Delta_r G^0$: position du minimum sur $[\xi_{\min}, \xi_{\max}]$.

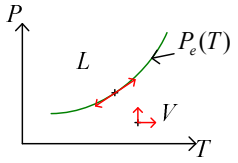
II La variance

A) Exemples



Dans le premier cas, T et P peuvent varier librement ;

Dans le deuxième, on a une relation entre la température et la pression, donc à température fixée, P l'est aussi et $P = P_e(T)$.



B) Définition

Pour un système S où les différents équilibres (de phase et chimique) sont réalisés, on note v le nombre de paramètres intensifs qu'on peut faire varier indépendamment sans rompre les liaisons réalisées (c'est-à-dire que les différentes équations de l'équilibre restent valables)

C) Règle de Gibbs (ou règle des phases)

1) Description de l'état du système

Pour décrire l'état d'un système, il faut :

- La taille de chaque phase. n^k : nombre de moles de la phase k.

S'il y a φ phases, on a φ valeurs (extensives)

- Composition de chaque phase. x_i^k : fraction molaire de i dans la phase k.

S'il y a p constituants, on a $p-1$ fractions molaires à donner.

(La p-ième fraction molaire vérifie $\sum x_i = 1$)

Donc $\varphi \times (p-1)$ fractions molaires.

- La température et la pression.

Il faut donc $\varphi \times (p-1) + 2$ paramètres pour décrire le système.

2) Relation entre les paramètres intensifs

- Equilibres de phase :

$\mu_1^1 = \mu_1^2 = ... = \mu_1^\varphi$; on a $\varphi - 1$ égalités, donc $\varphi - 1$ relations entre les x_i.

$\vdots$

$\mu_p^1 = \mu_p^2 = ... = \mu_p^\varphi$

On a ainsi $p \times (\varphi - 1)$ relations

- Equilibres chimiques :

$\sum \nu_i \mu_i = 0$; pour q équations chimiques indépendantes, on a q relations.

- Bilan :

$v = \varphi(p-1) + 2 - p \times (\varphi - 1) - q$

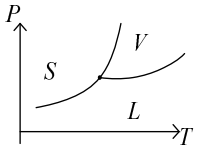
Soit $\boxed{v = p - q + 2 - \varphi}$, avec : p : nombre de constituants ; q : nombre d'équilibres chimiques indépendants (on ne les écrit que dans une des phases, puisqu'on a déjà des relations entre les phases) ; φ : nombre de phases.

Remarque pour la démonstration :

On a supposé que tous les constituants étaient dans toutes les phases ; la démonstration reste quand même correcte si ce n'est pas le cas car on connaît alors un des x_i, mais on a une relation de moins pour les μ_i donc la variance ne change pas.

D) Exemple

- Equilibre de phase du corps pur



Si on est à l'état solide, liquide ou gazeux, $v = 2$.
Si on est à l'état *S*+*L*, *S*+*V* ou *L*+*V*, $v = 1$.
Si on est à l'état *S*+*V*+*L*, $v = 0$.

- $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$

$v = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$ (les gaz sont toujours miscibles, donc ici $\varphi = 2$)

T, P, x_{CO}, x_{CO_2} ; seuls deux sont indépendants :

$$\begin{cases} x_{CO} + x_{CO_2} = 1 \\ K^0(T) = \dfrac{P_{CO}^2 / P^{0^2}}{P_{CO_2} / P^0} = \dfrac{P}{P^0} \dfrac{x_{CO}^2}{x_{CO_2}} \end{cases}$$

- $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ $\quad$ $C(g) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$

$v = 5 - 2 + 2 - 2 = 3$

$T, P, x_{CO}, x_{CO_2}, x_{H_2O}, x_{H_2}$; on a donc trois relations :

$$\begin{cases} x_{CO} + x_{CO_2} + x_{H_2O} + x_{H_2} = 1 \\ K_1^0(T), K_2^0(T) \end{cases}$$

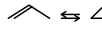
- $FeO(s) + C(s) = Fe(s) + CO(g)$

$v = 4 - 1 + 2 - 4 = 1$ (les solides forment trois phases séparées)

T, *P* ; on a donc une relation : $K^0(T) = \dfrac{P_{CO}}{P^0}$.

E) Cas des systèmes où la pression n'est pas un paramètre d'équilibre

1) Exemples

-  en phase gazeuse (propène et cyclopropane)

$v = 2 - 1 + 2 - 1 = 2$

paramètres T, P, x_1, x_2 :

Relations : $x_1 + x_2 = 1$ et $K^0(T) = \dfrac{P_2}{P_1} = \dfrac{x_2}{x_1}$

Aucune des deux relations ne fait intervenir *P*.

Ainsi, *P* est forcément l'un des deux paramètres indépendants

- $C + O_2 = CO_2$

$v = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$

Paramètres : T, P, x_{CO_2}, x_{O_2}

Relations : $x_{CO_2} + x_{O_2} = 1$, $K^0(T) = \dfrac{x_{CO_2}}{x_{O_2}}$

- $\underset{1}{CO_2} + \underset{2}{H_2} = \underset{3}{CO} + \underset{4}{H_2O}$

$v = 4 - 1 + 2 - 1 = 4$

Paramètres : $T, P, x_i \;\; i = 1..4$

On a $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$

Et $K^0(T) = \dfrac{x_4 x_3}{x_2 x_1}$

- $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$ (en phase solide)

$v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$

Paramètres : P, T

Relation $K^0(T) = 1$

(On a un équilibre chimique uniquement à $T = T_i$, température d'inversion)

2) Généralisation

- Point commun :

Les réactions présentent toutes le même nombre de moles gazeuses à droite et à gauche.

On a alors $K^0(T) = \prod a_i^{\nu_i} = \dfrac{\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\alpha} \times \ldots}{\left(\frac{P}{P^0}\right)^{\beta} \times \ldots}$

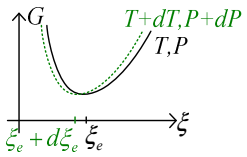
On dit dans ce cas que la pression n'est pas un paramètre d'équilibre (quelle que soit la pression, l'équilibre reste le même)

- On peut écrire $v = p - q + 1 - \varphi$ en ne considérant plus la pression

III Déplacement de l'équilibre

A) Variation de *T*, *P* dans un système fermé

1) Position du problème



On veut savoir comment varie ξ_e quand *P* et *T* varient.

2) Relation générale

A T, P, on a $\Delta_r G(T,P,\xi_e)=0$

A $T+dT$, $P+dP$, on a $\Delta_r G(T+dT,P+dP,\xi_e+d\xi_e)=0$

En faisant un développement limité :

$$\Delta_r G(T+dT,P+dP,\xi_e+d\xi_e)=\Delta_r G(T,P,\xi_e)+\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial T}\right)_e dT+\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial P}\right)_e dP+\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial \xi_e}\right)_e d\xi_e$$

Soit $\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial T}\right)_e dT+\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial P}\right)_e dP+\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial \xi_e}\right)_e d\xi_e=0$

- On a $\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial T}\right)_e=-\Delta_r S_e$

Et $\Delta_r G_e=\Delta_r H_e-T\Delta_r S_e=0$

Donc $\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial T}\right)_e=-\frac{\Delta_r H_e}{T}=-\frac{\Delta_r H^0}{T}$

- $\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial P}\right)_e=\Delta_r V_e$ où $\Delta_r V=\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,P}$
- $\left(\frac{\partial\Delta_r G}{\partial \xi}\right)_e=\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_e=\lambda^2>0$

Ainsi, la relation précédente s'écrit $\lambda^2 d\xi_e=\frac{\Delta_r H^0}{T}dT-\Delta_r V_e.dP$.

3) Variation de T à P constante

- Loi de Van't Hoff :

On a $\lambda^2 d\xi_e=\frac{\Delta_r H^0}{T}dT$, et donc $\frac{d\xi_e}{dT}\Delta_r H^0>0$

Ainsi, si $\Delta_r H^0>0$ (réaction endothermique), ξ_e augmente lorsque T augmente.

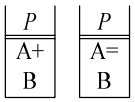
Si $\Delta_r H^0<0$, ξ_e diminue lorsque T augmente.

- Commentaires :

- La loi est en accord avec la formule de Van't Hoff :

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

- C'est une loi de modération :



On suppose que dans le premier bocal, A et B ne réagissent pas entre eux, et que dans le deuxième ils réagissent et sont à l'équilibre chimique.

On suppose la pression constante, et que la température est la même dans chaque bocal initialement.

On fournit une énergie δQ aux deux bocaux.

On a alors $dT_2 < dT_1$, c'est-à-dire qu'une partie de la chaleur fournie est consommée par la réaction.

On a $dH = \delta Q$ dans les deux cas (la transformation est monobare)

Pour 1 : $c_p dT = \delta Q$, avec $c_p = n_a c_{p,a} + n_b c_{p,b}$.

Pour 2 : $dH = c_p dT + \Delta_r H^0 d\xi_e$ (même c_p)

Or, $d\xi_e = \dfrac{\Delta_r H^0}{\lambda^2 T} dT$

Donc $dH = \left(c_p + \dfrac{(\Delta_r H^0)^2}{\lambda^2 T} \right) dT = \delta Q$

Et donc $dT_2 < dT_1$.

- La loi de Van't Hoff vient de la stabilité du système ($\left(\dfrac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_e > 0$)

4) Variation de *P* à *T* constante

- Loi de Le Chatelier :

On a $d\xi_e = \dfrac{-1}{\lambda^2} \Delta_r V_e dP$

Donc $\Delta_r V_e \dfrac{d\xi_e}{dP} < 0$

Si $\Delta_r V_e > 0$: ξ_e diminue lorsque *P* augmente.

Si $\Delta_r V_e < 0$: ξ_e augmente lorsque *P* diminue.

On a $\Delta_r V_e = \left(\dfrac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$. Donc $\Delta_r V_e d\xi_e = \delta V$ si la réaction s'effectuait à *T* et *P* constants.

Loi de Le Chatelier :

Une augmentation de *P* à *T* constante déplace l'équilibre dans le sens qui produirait une diminution de *V* à *T* et *P* constants.

- Forme approchée :

On a $v = v_{\text{gaz}} + v_{\varphi \text{ condensées}}$

$\left(\dfrac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,P}$: Pour une mole de gaz, on a une variation de 22,4L

Pour une mole de phase condensée, on n'a que quelques mL.

Ainsi, $\left(\dfrac{\partial v_{\text{gaz}}}{\partial \xi} \right)_{T,P} >> \left(\dfrac{\partial v_{\varphi \text{ condensées}}}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

On a $v_{\text{gaz}} = \sum n_i \dfrac{RT}{P}$.

Donc $\left(\dfrac{\partial v_{\text{gaz}}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum \nu_i \dfrac{RT}{P}$

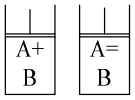
- Exemples :

- $CO + H_2O = CO_2 + H_2$: On n'a pas de déplacement d'équilibre.

- $4FeO = Fe_3O_4 + Fe$

- Commentaire :

- C'est aussi une loi de modération :



Si on diminue le volume, on aura ici encore $\delta P_2 < \delta P_1$

- La loi de Le Chatelier vient aussi de la stabilité du système (λ^2)

5) Rupture d'équilibre

Si $v = 1$:

On ne peut pas fixer T et faire varier P ou fixer P et faire varier T sans rompre l'équilibre.

On admet dans ce cas que les lois de Van't Hoff et Le Chatelier indiquent dans quel sens l'équilibre sera rompu.

- Exemple 1 :

$Fe + \frac{1}{2}O_2 = FeO$

$v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$

On a $\Delta_r H^0 < 0$

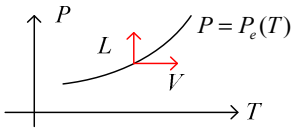
$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q} = RT \ln \left(K^0 \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{1/2} \right)$$

A l'équilibre, $A = 0$.

Si T augmente, K^0 diminue et A devient négatif ; la réaction se fait en sens inverse.

Si P_{O_2} augmente, A devient positif et la réaction se fait dans le sens direct.

- Deuxième exemple :



- Troisième exemple :

$4FeO = Fe_3O_4 + Fe$

On a $\Delta_r H^0 < 0$, et $Q = 1$

Donc $A = RT \ln K^0$

Si $A = 0$, $K^0(T) = 1$ et $T = T_i (= 825K)$

Si $T > T_i$, $K^0 < 1$ et $A < 0$, la réaction se fait dans le sens inverse

Si $T < T_i$, $K^0 > 1$ et $A > 0$, la réaction se fait dans le sens direct.

B) Introduction d'un constituant à T et P constants

1) Position du problème

On considère un système S à l'équilibre chimique, les constituants en quantité $n_1,...n_p$ à la température T et la pression P.

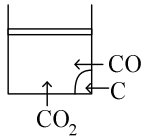
On a $Q = K^0(T)$, $A = RT\ln\dfrac{K^0}{Q} = 0$

On ajoute δn_k en restant toujours à T et P constants.

On a alors un quotient de réaction Q', et $A = RT\ln\dfrac{K^0}{Q'} = RT\ln\dfrac{Q}{Q'}$

2) Addition de liquide ou solide pur

$$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$$



On a $a_k = 1$ pour un solide/liquide pur. Donc $Q' = Q$, on reste toujours à l'équilibre.

Remarque :

Si c'est le volume qui est maintenu constant au lieu de la pression, la pression va augmenter lorsqu'on ajoute du carbone à cause de la diminution de volume. Si cette augmentation n'est pas négligeable, l'équilibre sera déplacé.

3) Addition d'un soluté

$$ACOH + NH_3 = ACO^- + NH_4^+ \quad (ACOH = CH_3 - COOH)$$

On a $Q = \dfrac{[ACO^-][NH_4^+]}{[ACOH][NH_3]}$

Ainsi, si on ajoute un soluté, on déplace l'équilibre dans le sens de consommation de ce soluté.

4) Addition de solvant

- Il n'y a pas de modification de a_1.
- Mais tous les a_i pour $i \neq 1$ vont être diminués par le même rapport.

Exemple :

$$CH_3 - COOH + H_2O = CH_3 - COO^- + H_3O^+$$

On a $Q = \dfrac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3 - COOH]}$

On a une variation de volume $v \to v' = v(1+\varepsilon)$. Donc $Q \to Q' = \dfrac{Q}{1+\varepsilon} < Q$

Remarque : loi de dilution d'Oswald.

$$\underset{c(1-\alpha)}{AH} + H_2O = \underset{c\alpha}{H_3O^+} + \underset{c\alpha}{A^-}$$

On a $K^0 = \frac{c}{c^0}\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$. Comme K^0 est constant, α tend vers la valeur 1 lorsque la solution devient très diluée

Ainsi, un acide faible à dilution suffisante tend à se comporter comme un acide fort.

5) Addition d'un constituant gazeux

- Pour un constituant actif ($\nu_k \neq 0$) :

a_k est modifié : $a_k = \frac{P_k}{P^0}$

Si P_k augmente, les autres P_i vont diminuer (on est à P constante), et Q peut varier dans les deux sens.

Exemple :

$$\underset{a_0}{N_2} + \underset{b_0}{3H_2} = \underset{c_0}{2NH_3}$$

(A l'équilibre)

On a $Q = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{P^0}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{P^0}\right)^3}$, et $P_i = x_i P$

Donc $Q = \left(\frac{P^0}{P}\right)^2 \frac{c^2}{ab^3} \times (a+b+c)^2$

Addition de H_2 :

$b_0 \to b_0 + \delta b$

Donc $Q \to Q' = Q + \delta Q$, avec $\frac{\delta Q}{Q} = -3\frac{\delta b}{b_0} + 2\frac{\delta b}{a_0 + b_0 + c_0} < 0$

Donc $Q' < Q$, et $A > 0$.

Addition de N_2 :

$a_0 \to a_0 + \delta a$

$$\frac{\delta Q}{Q} = -\frac{\delta a}{a_0} + 2\frac{\delta a}{a_0 + b_0 + c_0}$$

Si $a_0 < \frac{1}{2}(a_0 + b_0 + c_0)$, c'est-à-dire $x_{N_2} < \frac{1}{2}$, on a alors $\delta Q < 0$, et $A > 0$

Sinon, $\delta Q > 0$ et $A < 0$.

Remarque :

Si on ajoute le produit à T et V constants, on ne modifie pas la pression partielle P_i ($P_i = \frac{n_i RT}{V}$) des autres constituants, et l'équilibre va se déplacer dans le sens de le consommation de ce constituant.

- Pour un gaz inerte :

$C + CO_2 = 2CO$ en présence d'hélium.

He n'intervient pas dans Q.

On a $P = \text{cte} = \sum P_i$

Donc si P_k augmente, les autres P_i diminuent dans le même rapport :

$P_i = P\frac{n_i}{n_1 + ... + n_p}$; $P_i \to \frac{P_i}{1+\varepsilon}$.

Donc $Q \to Q' = \frac{Q}{(1+\varepsilon)^{\sum_{\text{gaz}} \nu_i}}$

Ainsi, si $\sum_{\text{gaz}} \nu_i > 0$, on aura $Q' < Q$

Si $\sum_{\text{gaz}} \nu_i < 0$, on aura $Q' > Q$.

Donc l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses ; c'est comme si on avait diminué la pression.

Remarque :

Si on ajoute un gaz inerte à T et V constants, l'équilibre ne se déplace pas.

IV Diagramme d'Ellingham

A) Principe

On trace $\Delta_r G^0$ en fonction de T, pour une équation bilan faisant intervenir O_2 avec $\nu_{O_2} = -1$, c'est-à-dire une réaction d'oxydation par le dioxygène rapporté à 1 mole de dioxygène.

Exemples :

$C + O_2 \to CO_2$

$2C + O_2 \to 2CO$

$\frac{4}{3}Al + O_2 \to \frac{2}{3}AlO_3$

$2CO + O_2 \to 2CO_2$

B) Approximation d'Ellingham

1) Nature

On a $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^0(T')dT'$

Et $\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T')}{T'} dT'$

On néglige $\int_{T_0}^{T} \Delta_r C_p^0(T') dT'$ devant $\Delta_r H^0(T_0)$, et aussi $\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta_r C_p^0(T')}{T'} dT'$.

2) Conséquence

On a ainsi $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T) \approx \Delta_r H^0(T_0) - T\Delta_r S^0(T_0)$

On a ainsi une expression affine de $\Delta_r G^0(T)$.

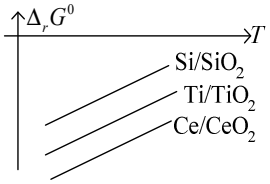
3) Pente de la droite

$-\Delta_r S^0(T_0)$

- $M_{(l/s)} + O_2 \rightarrow MO_{2(l/s)}$

Donc $\Delta_r S^0 = S^0_{MO_2} - S^0_{O_2} - S^0_M \approx -S^0_{O_2}$

On a ainsi une pente de $S^0_{O_2}$ lorsque O_2 est le seul constituant gazeux :



- Exemples :

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$: $\Delta_r S^0 < 0$

$C + O_2 = CO_2$: $\Delta_r S^0 \approx 0$

$2C + O_2 = 2CO$: $\Delta_r S^0 > 0$

C) Influence d'un changement d'état

1) Exemple

$Ge + O_2 = GeO_2$

Pour Ge : $T_{f_1} = 1210K$; pour GeO_2 : $T_{f_2} = 1360K$.

- Si $T < T_{f_1}$:

$Ge(s) + O_2(g) = GeO_2(s)$

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

- Si $T_{f_1} < T < T_{f_2}$:

$Ge(l) + O_2(g) = GeO_2(s)$

$\Delta_r G^{0\prime}(T) = \Delta_r H^{0\prime} - T\Delta_r S^{0\prime}$

- Pour $T = T_{f_1}$:

$Ge(s) = Ge(l)$

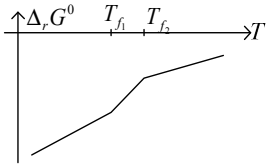
On a $\Delta_r H_f^0 = L_f$, $\Delta_r S_f^0 = \dfrac{L_f}{T_f}$ donc $\Delta_r G_f^0(T_f) = 0$

On a $L_{f_1} = \Delta_r H^0 - \Delta_r H^{0\prime}$, $\dfrac{L_{f_1}}{T_{f_1}} = \Delta_r S^0 - \Delta_r S^{0\prime}$

Donc $\Delta_r G^0(T_{f_1}) = \Delta_r G^{0\prime}(T_{f_1})$.

- Etc.

Sur le diagramme :



On n'a pas donc pas de discontinuité, mais il y a une rupture de pente :

$-\Delta_r S^{0\prime} = -\Delta_r S^0 + \dfrac{L_{f_1}}{T_{f_1}}$, et $-\Delta_r S^{0\prime\prime} = -\Delta_r S^{0\prime} - \dfrac{L_{f_2}}{T_{f_2}}$.

2) Cas général

Le changement de phase d'un composé de départ ou d'arrivée se traduit par une rupture de pente sans discontinuité de $\Delta_r G^0(T)$, à savoir une augmentation de la pente si un composé de départ change de phase, et une diminution si c'est un composé d'arrivée.

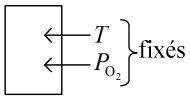
(Les changements de phase se font dans le sens $S \to L \to V$ quand T augmente – à $P = P^0$ fixé)

Remarque :

On a $L_V >> L_F$, donc $\dfrac{L_V}{T_V} >> \dfrac{L_F}{T_F}$; les ruptures de pente sont donc plus importantes pour les gaz.

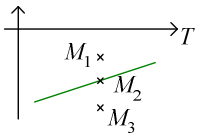
D) Domaine de prédominance ou d'existence

1) Principe



On ajoute du M/MO_2 ; que reste t'il à l'équilibre (pas forcément chimique)

On place $M\left(T, RT\ln\dfrac{P_{O_2}}{P^0}\right)$, représentant le système :



On trace le diagramme d'Ellingham pour la réaction ; selon la position de M par rapport à la courbe, on aura différents cas :

$$\mathrm{M} + \mathrm{O_2} \rightarrow \mathrm{MO_2}$$

On a $A = A^0 - RT\ln Q = -\Delta_r G^0 + RT\ln\left(\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^0} \times \frac{a_{\mathrm{M}}}{a_{\mathrm{MO_2}}}\right)$

Donc $A + RT\ln\left(\frac{a_{\mathrm{MO_2}}}{a_{\mathrm{M}}}\right) = \underbrace{RT\ln\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^0}}_{\text{ordonnée de } M} - \underbrace{\Delta_r G^0}_{\substack{\text{valeur de } \Delta_r G^0 \\ \text{à la même abscisse}}}$

Ainsi, $A + RT\ln\left(\frac{a_{\mathrm{MO_2}}}{a_{\mathrm{M}}}\right)$ est positif en M_1, nul en M_2 et négatif en M_3 sur le graphe.

2) Exemple 1

$$\mathrm{Ge}(s) + \mathrm{O_2}(g) = \mathrm{GeO_2}(s)$$

On a $a_{\mathrm{Ge}} = a_{\mathrm{GeO_2}} = 1$

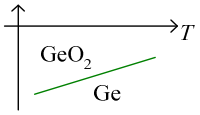
Donc $A = RT\ln\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^0} - \Delta_r G^0$

- En M_1 : $A > 0$, on ne peut pas être à l'équilibre chimique

Il n'y a que du $\mathrm{GeO_2}$ dans les conditions représentées par M_1

- En M_3 : c'est la même chose pour M_3
- En M_2 : on a $A = 0$, donc $\mathrm{Ge}, \mathrm{GeO_2}$ peuvent être présents dans des proportions quelconques.

On a ainsi des domaines d'existence :



3) Exemple 2

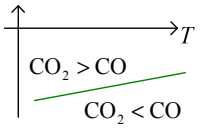
$$2\mathrm{CO} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{CO_2}$$

$$A + 2RT\ln\left(\frac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{CO}}}\right) = RT\ln\left(\frac{P_{\mathrm{O_2}}}{P^0}\right) - \Delta_r G^0$$

On est à l'équilibre, donc à l'équilibre chimique (il n'y a que des phases gazeuses), et donc $A = 0$

- En M_1 : $P_{\mathrm{CO_2}} > P_{\mathrm{CO}}$
- En M_3 : $P_{\mathrm{CO_2}} < P_{\mathrm{CO}}$
- En M_2 : $P_{\mathrm{CO_2}} = P_{\mathrm{CO}}$

On a donc des domaines de prédominance :



4) Exemple 3

$$C + O_2 = CO_2$$

$$A + RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^0}\right) = RT\ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) - \Delta_r G^0$$

- Si on suppose l'équilibre chimique réalisé (c'est-à-dire qu'il reste du C) :

On a alors $A = 0$

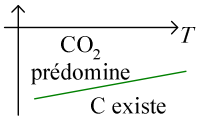
Donc en M_1, $P_{CO_2} > P^0$; en M_2, $P_{CO_2} = P^0$; en M_3, $P_{CO_2} < P^0$.

- Si maintenant on impose $\frac{P_{CO_2}}{P^0} = 1$

En M_1 : $A > 0$, donc l'équilibre est rompu et il n'y a pas de C.

En M_2 : $A = 0$, donc l'équilibre est réalisé.

En M_3 : $A < 0$, donc le CO_2 se décompose, tant qu'on impose que $P_{CO_2} = P^0$. Si on arrête, on se retrouvera à l'équilibre chimique mais avec $P_{CO_2} < P^0$.



E) Application à l'étude des réactions d'oxydoréduction

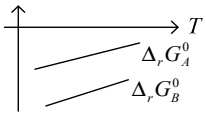
1) Principe

$$M_A + O_2 = M_A O_2,\ \Delta_r G_A^0$$

$$M_B + O_2 = M_B O_2,\ \Delta_r G_B^0$$

On a

$$M_A + M_B O_2 = M_B + M_A O_2 \text{ avec } \Delta_r G^0 = \Delta_r G_A^0 - \Delta_r G_B^0$$



Ici, $\Delta_r G^0 > 0$, c'est-à-dire $K^0 < 1, \forall T$.

2) Exemple 1

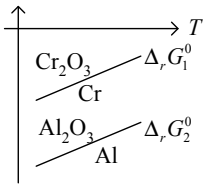
$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

On décompose la réaction en :

$\frac{4}{3}\mathrm{Cr}+\mathrm{O}_2=\frac{2}{3}\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$, $\Delta_r G_1^0$

$\frac{4}{3}\mathrm{Al}+\mathrm{O}_2=\frac{2}{3}\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\Delta_r G_2^0$

Ainsi, $\Delta_r G^0=\frac{3}{2}(\Delta_r G_2^0-\Delta_r G_1^0)$



Ainsi, $\forall T, \Delta_r G^0<0$, soit $K^0>1$.

Et $A>0$, donc la réaction est totale.

3) Exemple 2

$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3(s)+6\mathrm{Na}(l)=3\mathrm{Na}_2\mathrm{O}(s)+2\mathrm{Cr}(l)$

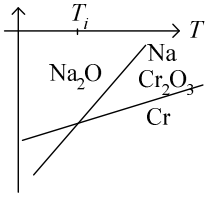
On décompose la réaction :

$\frac{4}{3}\mathrm{Cr}+\mathrm{O}_2=\frac{2}{3}\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$, $\Delta_r G_1^0$

$4\mathrm{Na}+\mathrm{O}_2=2\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$, $\Delta_r G_2^0$

Donc $\Delta_r G^0=\frac{3}{2}(\Delta_r G_2^0-\Delta_r G_1^0)$

On a un diagramme de la forme :



- Qualitativement :

Na et $\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$ ne coexistent que quand $T>T_i$, et c'est le contraire pour $\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$ et Cr.

- Quantitativement :

Si $T<T_i$, $\Delta_r G^0<0$, donc $\Delta_r G<0$ et la réaction est totale (sens 1)

Si $T>T_i$, la réaction est nulle.

4) Exemple 3

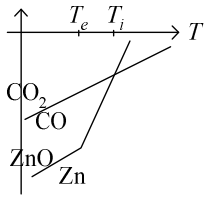
$\mathrm{ZnO}+\mathrm{CO}=\mathrm{Zn}+\mathrm{CO}_2$

On décompose la réaction :

$2\mathrm{Zn}+\mathrm{O}_2=2\mathrm{ZnO}$, $\Delta_r G_1^0$

$2\mathrm{CO}+\mathrm{O}_2=2\mathrm{CO}_2$, $\Delta_r G_2^0$

Donc $\Delta_r G^0=\frac{1}{2}(\Delta_r G_2^0-\Delta_r G_1^0)$



$T_e : \mathrm{Zn}(l) \rightarrow \mathrm{Zn}(g)$, $T_e = 907°\mathrm{C}$ sous 1bar ; $T_i = 1300°\mathrm{C}$

Qualitativement :

Il faut se placer à très haute température pour réduire les ZnO le plus possible.

Quantitativement :

$\mathrm{ZnO} + \mathrm{CO} = \mathrm{Zn}(l) + \mathrm{CO_2}$

On a $\dfrac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{CO}}} = K^0 < 1$ à l'équilibre chimique.

Si $T_e < T < T_i$: $\mathrm{ZnO}(s) + \mathrm{CO}(g) = \mathrm{Zn}(g) + \mathrm{CO_2}(g)$

$$\frac{P_{\mathrm{CO_2}} P_{\mathrm{Zn}}}{P_{\mathrm{CO}} P^0} = K^0 < 1$$

Si $T > T_i$:

$$\frac{P_{\mathrm{CO_2}} P_{\mathrm{Zn}}}{P_{\mathrm{CO}} P^0} = K^0 > 1$$

5) Exemple 4 : diagramme du fer

On a trois composés avec des degrés oxydations différents :

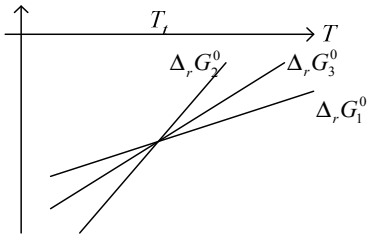
$\mathrm{Fe} : 0$; $\mathrm{FeO} : II$; $\mathrm{Fe_3O_4} : II - III$

- $2\mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{FeO}$, $\Delta_r G_1^0$

  $6\mathrm{FeO} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{Fe_3O_4}$, $\Delta_r G_2^0$

  $\frac{3}{2}\mathrm{Fe} + \mathrm{O_2} = \frac{1}{2}\mathrm{Fe_3O_4}$, $\Delta_r G_3^0$

(Et $\Delta_r G_3^0 = \frac{1}{4}\Delta_r G_2^0 + \frac{3}{4}\Delta_r G_1^0$)



($T_t = 825\mathrm{K}$)

- Dismutation de FeO :

$4\mathrm{FeO} \rightarrow \mathrm{Fe} + \mathrm{Fe_3O_4}$, $\Delta_r G_4^0 = \frac{1}{2}(\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0)$

Réaction de dismutation : c'est lorsqu'un constituant joue le rôle d'oxydant et de réducteur dans la réaction ; il y a possibilité d'« autoréagir ».

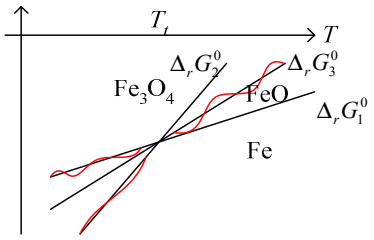
Lorsque $T = T_t$, on a $\Delta_r G_4^0 = 0$. Donc $K_0^4 = 1$, et

$$A = RT \ln \frac{K_0^4}{Q} = RT \ln(K_0^4) = 0$$

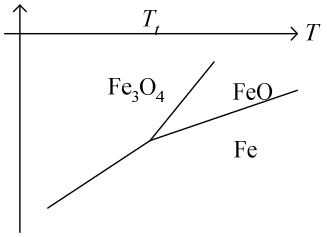
Lorsque $T > T_t$, $\Delta_r G_4^0 > 0$, donc $K_0^4 < 1$ et $A < 0$, Fe et Fe_3O_4 ne peuvent pas coexister.

Lorsque $T < T_t$, $A > 0$, donc FeO ne peut pas exister.

Le diagramme devient alors :



Soit :



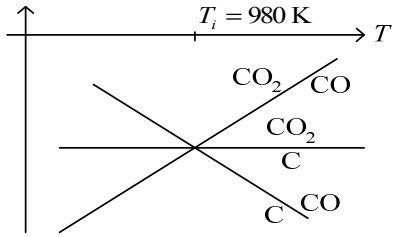
(D'où le nom de point triple pour l'intersection)

6) Exemple 5 : diagramme du carbone

On considère les éléments C, CO, CO_2. On a les réactions :

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta_r G_1^0$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad \Delta_r G_2^0$$
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta_r G_3^0$$

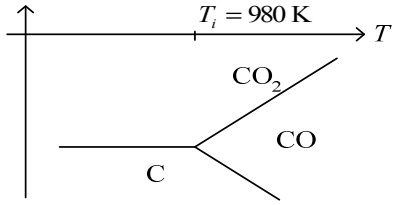
Avec $\Delta_r G_3^0 = \frac{1}{2}(\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0)$



Dismutation de CO :

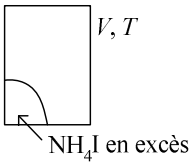
On a aussi la réaction $2CO = C + CO_2$, $\Delta_r G_4^0 = \frac{1}{2}(\Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0)$

On obtient finalement le diagramme :



V Compléments

A) Dissociation de l'iodure d'ammonium



On a deux réactions :

Une rapide : $NH_4I(s) = NH_3(g) + HI(g)$, de constante de réaction K_1^0

Une autre, plus lente : $2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$, de constante K_2^0.

On a rapidement une pression de $P = 0{,}725\text{bar}$, puis progressivement elle augmente jusqu'à $P' = 0{,}807\text{bar}$.

On cherche K_0^1, K_2^0 :

Dans un premier temps, on a le premier équilibre *chimique* (NH_4I est en excès) :

$K_1^0 = \dfrac{P_{HI}P_{NH_3}}{(P^0)^2}$, et $P_{HI} = P_{NH_3}$ (les deux gaz sont présent en quantité égale)

Et donc $P_{HI} = P_{NH_3} = P/2$

D'où $K_1^0 = \left(\dfrac{P}{2P^0}\right)^2 = \dfrac{P^2}{4P^{0^2}} = 0{,}1314$

Ensuite :

$$\underset{n_1-\xi_1}{NH_4I(s)} = \underset{\xi_1}{NH_3(g)} + \underset{\xi_1-\xi_2}{HI(g)} \qquad \underset{\xi_1-\xi_2}{2HI(g)} = \underset{\xi_2}{H_2(g)} + \underset{\xi_2}{I_2(g)}$$

On a $K_2^0 = \dfrac{P_{H_2}P_{I_2}}{P_{HI}^2}$

On a donc quatre relations :

$P' = P_{H_2} + P_{I_2} + P_{HI} + P_{NH_3}$

$K_1^0 = \dfrac{P_{HI}}{P^0}\dfrac{P_{NH_3}}{P^0}$

$P_{H_2} = P_{I_2}$

$n_{NH_3} = n_{HI} + n_{H_2} + n_{I_2}$, soit $P_{NH_3} = P_{HI} + P_{H_2} + P_{I_2}$

On trouve alors après calcul que $K_2^0 = \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{P'^2}{4K_1^0P^{0^2}} - 1\right)^2 = 1{,}428.10^{-2}$

On suppose maintenant que les équilibres sont établis :

(1) On ajoute du NH_4I

(2) On diminue le volume à température constante.

(3) On ajoute du HI à température et volume constants.

(4) On ajoute de l'Argon à température et volume constants.

On a $A_1 = RT\ln\dfrac{K_1^0}{Q_1} = RT\ln\left(\dfrac{K_1^0}{n_{NH_3}n_{HI}}\left(\dfrac{P^0V}{RT}\right)^2\right)$ ($Q_1 = \dfrac{P_{NH_3}P_{HI}}{P^{0^2}} = n_{NH_3}n_{HI} \times \left(\dfrac{RT}{P^0V}\right)^2$)

Et $A_2 = RT\ln\frac{K_2^0}{Q_2} = RT\ln\left(K_2^0\frac{n_{HI}^2}{n_{H_2}n_{I_2}}\right)$ ($Q_2 = \frac{n_{H_2}n_{I_2}}{n_{HI}^2}$)

Pour (1) : il n'y a aucune modification de l'équilibre (tant qu'on peut négliger la variation de volume due à l'ajout de matière)

Pour (2) : On a $A_1 < 0$, donc l'équilibre de réaction se déplace dans le sens inverse (consommation de HI), *puis* $A_2 < 0$ et l'équilibre se déplace aussi dans le sens inverse.

Pour (3) : on a $A_1 < 0$ et $A_2 > 0$; donc HI est consommé.

Pour (4) : il n'y a aucune modification

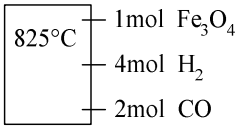
B) Réduction des oxydes de fer

A 825°C :

$Fe_3O_4(s) + H_2 = 3FeO(s) + H_2O$, $K_1^0 = 1$

$FeO(s) + H_2 = Fe + H_2O$, $K_2^0 = 0{,}5$

$H_2 + CO_2 = H_2O + CO$, $K^0 = 1$



On cherche quel équilibre sera atteint.

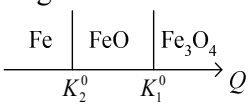
1) Analyse

On a toujours $\frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{CO_2}P_{H_2}} = 1$ à l'équilibre.

On a de plus $Q_1 = Q_2 = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$, et donc comme $K_1^0 \neq K_2^0$, les deux équilibres ne peuvent pas être réalisés simultanément

Mais les deux équilibres peuvent aussi ne pas l'être…

Diagramme :



On a ainsi cinq possibilités.

2) Etat d'équilibre

- Avancements :

$$\underset{1-\xi_1}{Fe_3O_4(s)} + \underset{4-\xi_1-\xi_2-\xi_3}{H_2} = \underset{3\xi_1-\xi_2}{3FeO(s)} + \underset{\xi_1+\xi_2+\xi_3}{H_2O}$$

$$\underset{3\xi_1-\xi_2}{3FeO(s)} + \underset{4-\xi_1-\xi_2-\xi_3}{H_2} = \underset{\xi_2}{Fe} + \underset{\xi_1+\xi_2+\xi_3}{H_2O}$$

$$\underset{4-\xi_1-\xi_2-\xi_3}{H_2} + \underset{-3\xi_3}{CO_2} = \underset{\xi_1+\xi_2+\xi_3}{H_2O} + \underset{2+\xi_3}{CO}$$

- Hypothèse 1 : $Q_1 = Q_2 < K_2^0$

On a $n_{Fe_3O_4} = n_{Fe} = 0$. Donc $\xi_1 = 1\text{mol}$, $\xi_2 = 3\text{mol}$

Et $K^0 = Q_3$, soit $1 = \frac{n_{CO} n_{H_2O}}{n_{H_2} n_{CO_2}} = \frac{(2+\xi_3)(4+\xi_3)}{\xi_3^2}$

Donc $\xi_3 = -\frac{4}{3}\text{mol}$

On obtient ainsi un résultat cohérent pour les quantités de matière.

Mais $Q_1 = Q_2 = 2 > K_2^0$, donc l'hypothèse est fausse.

- Hypothèse 2 : $Q_1 = Q_2 = K_1^0$:

On a alors $n_{Fe} = 0$, donc $\xi_2 = 0$

Et $Q_1 = K_1^0$, c'est-à-dire $\frac{\xi_1 + \xi_3}{4 - \xi_1 - \xi_3} = 1$. Et $Q_3 = K^0$.

Comme avec le premier équilibre $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 1$, on a alors $\frac{2+\xi_3}{-\xi_3} = 1$.

Donc $\xi_3 = -1\text{mol}$, $\xi_1 = 3\text{mol}$

Mais $\xi_1 = 3\text{mol}$ est impossible, puisque sinon on aurait $n_{Fe_3O_4} = -2\text{mol}$!

- Hypothèse 3 : $Q_1 = Q_2 = K_2^0$

On a alors $n_{Fe_3O_4} = 0$. Donc $\xi_1 = 1\text{mol}$

Et $Q_2 = K_2^0$, soit $\frac{1 + \xi_2 + \xi_3}{3 - \xi_2 - \xi_3} = 0{,}5$

Et donc $\frac{1}{2}\frac{2+\xi_3}{-\xi_3} = 1$, soit $\xi_3 = -\frac{2}{3}\text{mol}$. Et $\xi_2 = 1\text{mol}$

Les quantités de matière trouvées sont cohérentes, et aussi pour les quotients de réaction, donc l'hypothèse est validée.

C) Dissociation des carbonates

On considère les réactions à $T = 819°\text{C}$:

$MgCO_3(s) = MgO(s) + CO_2$, de constante $K^0 = 0{,}4$

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2$, de constante $K^{0\prime} = 0{,}2$

Dans une enceinte de volume $V = 22{,}4\text{L}$, à la température $T = 819°\text{C}$, on introduit une mole de $MgCO_3$, deux de MgO, deux de $CaCO_3$ et une de CaO.

On cherche l'état final.

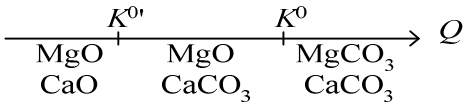
1) Analyse

- On a le même quotient de réaction $Q = \frac{P_{CO_2}}{P^0}$ pour les deux réactions.

On ne peut donc pas avoir d'équilibre simultané.

On a $A = RT \ln \frac{K^0}{Q}$, $A' = RT \ln \frac{K^{0\prime}}{Q}$

- On obtient le diagramme :



2) Relations "universelles"

- Conservation de la matière :

$MgCO_3$	$\rightarrow$	MgO	$+$	CO_2		$CaCO_3$	$\rightarrow$	CaO	$+$	CO_2
$1-\xi_1$		$2+\xi_1$		$\xi_1+\xi_2$		$2-\xi_2$		$1-\xi_1$		$\xi_1+\xi_2$

- Loi des gaz parfaits :

$P_{CO_2}V=(\xi_1+\xi_2)RT$

3) Hypothèses

- On suppose $Q<K^{0\prime}$

On a alors $\xi_1=1\text{mol}$, $\xi_2=2\text{mol}$

Et donc $P_{CO_2}=\dfrac{3RT}{V}=6P^0$ donc l'hypothèse ne convient pas

- On suppose $Q=K^{0\prime}$

On a alors $\xi_1=1\text{mol}$, $P_{CO_2}=0{,}2P^0$

Donc $\xi_2=\dfrac{P_{CO_2}V}{RT}-\xi_1=-0{,}95\text{mol}$

L'hypothèse est donc valable (mais on continue quand même pour voir…)

- On suppose $Q>K^{0\prime}$, $Q<K^0$

On a alors $\xi_1=1\text{mol}$, $\xi_2=-1\text{mol}$ donc $P_{CO_2}=0$ et $Q=0$

- On suppose $Q=K^0$

On a alors $\xi_2=-1\text{mol}$, $P_{CO_2}=0{,}4P^0$

Donc $\xi_1=\dfrac{P_{CO_2}V}{RT}-\xi_2=1{,}1\text{mol}$

- On suppose $Q>K^0$

On a alors $\xi_2=-1\text{mol}$, $\xi_1=-2\text{mol}$, donc $P_{CO_2}<0$.

D) Variation simultanée de *T* et *P*.

On considère la réaction $N_2+3H_2=2NH_3$.

On donne d'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0=-184\text{kJ.mol}^{-1}$ à 300K

On prend une enceinte à l'équilibre à la pression $P=1\text{bar}$, $T=300\text{K}$

On augmente la température dans l'enceinte de $\Delta T=1\text{K}$, et on veut faire varier la pression de sorte que l'équilibre ne se déplace pas.

1) Analyse

D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température déplacera l'équilibre dans le sens de consommation des produits.

Ainsi, il faut que la variation de pression corresponde à une consommation des réactifs, c'est-à-dire à une diminution du volume ; il faut donc d'après la loi de Le Chatelier augmenter la pression.

2) Quantitativement

On a : $K^0(T) = \dfrac{P^{0^2} P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_3}^3} = \dfrac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_3}^3} \dfrac{P^{0^2}}{P^2}$

Et $K^0(T)$ varie avec la température, $\dfrac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_3}^3}$ est à maintenir constant et $\dfrac{P^{0^2}}{P^2}$ varie avec la pression.

En différenciant logarithmiquement, on obtient pour la transformation :

$d(\ln K^0(T)) = -2\dfrac{dP}{P}$

Et donc $\dfrac{\Delta_r H^0 dT}{RT^2} = -2\dfrac{dP}{P}$

D'où $\Delta P = \dfrac{-P\Delta_r H^0 \Delta T}{2RT^2} \approx 0{,}12\text{bar}$

(on trouve bien le signe prévu dans l'analyse)