

3. Évolution et optimisation d'une réaction chimique

3.1. Synthèse de l'éthanol

1. $\Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln(Q_n)$

$$\Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ$$

$$\Delta_n H^\circ = \Delta_f H^\circ(C_2H_5OH_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(H_2C=CH_2_{(g)}) = -45.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_n S^\circ = S^\circ(C_2H_5OH_{(l)}) - S^\circ(H_2O_{(l)}) - S^\circ(H_2C=CH_2_{(g)}) = -126 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

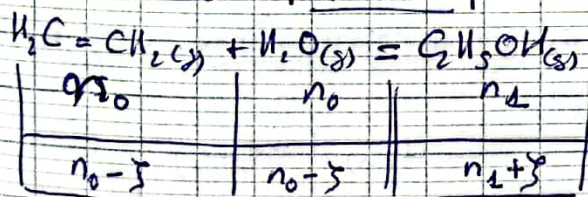
$$Q_n = \frac{p(C_2H_5OH) \times p^\circ}{p(H_2O) \times p(H_2C=CH_2)} = 4,0 \times 10^{-3}$$

donc $\Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln Q_n = -13,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_n G^\circ}{RT}\right) \text{ donc } \Delta_n G^\circ = 4,80 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

donc $K^\circ = 0,236$

2. $[\Delta_n G < 0]$ ou $[Q_n < K^\circ]$ donc le système évolue dans le sens direct



$$p(C_2H_5OH) \ll p(H_2O), p(H_2C=CH_2)$$

donc $n_1 \ll n_0$ d'où l'éq. $Q_n, Q = K^\circ$

donc $\frac{p(C_2H_5OH) \times p^\circ}{p(H_2O) \times p(H_2C=CH_2)} = K^\circ \Rightarrow \frac{p_1 \times p^\circ}{(p^\circ - p_1)^2} = K^\circ$

et $K^\circ \ll 1$ donc $\left(\frac{p_1}{p^\circ}\right)^2 = \frac{K^\circ}{4} = 0,00118$

~~$\frac{p(H_2O)}{p(H_2C=CH_2)} = \frac{p^\circ}{K^\circ} \left(\frac{p_1}{p^\circ} + \frac{p^\circ}{4K^\circ}\right) = \frac{p^\circ}{2K^\circ}$~~

3. $\Delta_n H^\circ < 0 \Rightarrow$ réaction exothermique donc d'après la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_n H^\circ}{RT^2} < 0, \text{ si } T \text{ augmente alors l'équilibre est déplacé}$$

dans le sens indirect.

2 (suite) à l'état d'équilibre $p_{eq}(H_2O) = p_{eq}(H_2C=CH_2) = \sqrt{\frac{p^\circ}{K^\circ} \left(\frac{p_1}{p^\circ} + \frac{p^\circ}{4K^\circ}\right)} = \frac{p^\circ}{2K^\circ} = 0,452 \text{ bar}$

et $p_{eq}(C_2H_5OH) = 0,048 \text{ bar}$

3.2. Dissociation d'un complexe solide

1. $K^\circ = Q_{n,eq}$ donc $\boxed{K^\circ = \frac{P_{eq}}{p^\circ}}$

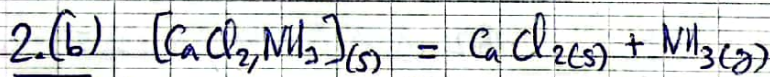
la réaction forme un gaz donc $\Delta_n S^\circ > 0$

$\Delta_n H^\circ > 0$ donc réaction endothermique
donc elle est favorisée par une augmentation de la température

2.(a) $Q_n = \frac{P}{p^\circ} = 1$

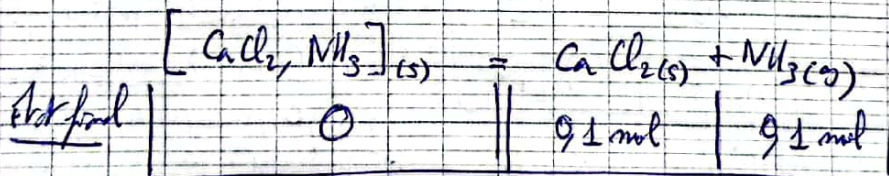
or $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_n G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_n S^\circ}{R} - \frac{\Delta_n H^\circ}{RT}\right) = 1,82$

donc $Q_n \neq K^\circ$ l'équilibre n'est pas atteint



n_0		0		0
$n_0 - x$		x		x

La pression P est fixée à 1 bar $\Rightarrow Q_n < K^\circ$ donc la réaction se fait dans le sens direct jusqu'à rupture d'équilibre donc $n_0 - x = 0$



3.3. Reformage du méthane

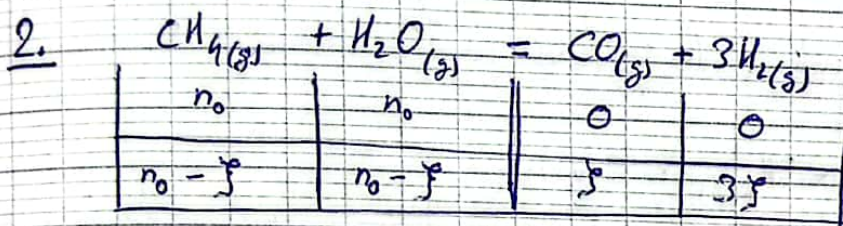
1. $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

valeurs numériques

$$\Delta_r G^\circ = 191,8 + (46,6 \cdot 10^{-3} + 50,8 \cdot 10^{-3}) T - 46,6 \cdot 10^{-3} T \ln T$$

(en kJ.mol⁻¹)

$$\Delta_r G^\circ = -94,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$p(\text{CH}_4) = \frac{n_0 - \xi}{2n_0 + 2\xi} \times P$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_0 - \xi}{2n_0 + 2\xi} \times P$$

$$p(\text{CO}) = \frac{\xi}{2n_0 + 2\xi} \times P$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{3\xi}{2n_0 + 2\xi} \times P$$

3. $Q_r = \frac{p(\text{CO}) \times p(\text{H}_2)^3}{p(\text{CH}_4) \times p(\text{H}_2\text{O}) \times p^{0,2}} = \frac{(\xi) \times (3\xi)^3}{(n_0 - \xi)^2} \times \frac{1}{(2n_0 + 2\xi)^2} \times \frac{P^2}{p^{0,2}}$

$$Q_r = \frac{27 P^2}{4 p^{0,2}} \times \frac{\xi^4}{(n_0^2 - \xi^2)^2}$$

avec $\alpha = \frac{27 P^2}{4 p^{0,2}}$ et $n_0 = 1 \text{ mol}$

4. $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ donc $Q_{r,eq} = K^\circ$ donc $\frac{\alpha \xi^4}{(n_0^2 - \xi^2)^2} = K^\circ$

donc $\frac{\xi^2}{n_0^2 - \xi^2} = \sqrt{\frac{K^\circ}{\alpha}}$ donc $\xi^2 = n_0^2 \times \frac{(K^\circ/\alpha)^{1/2}}{1 + (K^\circ/\alpha)^{1/2}}$

$$\text{donc } \boxed{y = n_0 \times \left(\frac{(K^\circ/\alpha)^{1/2}}{1 + (K^\circ/\alpha)^{1/2}} \right)^{1/2}}$$

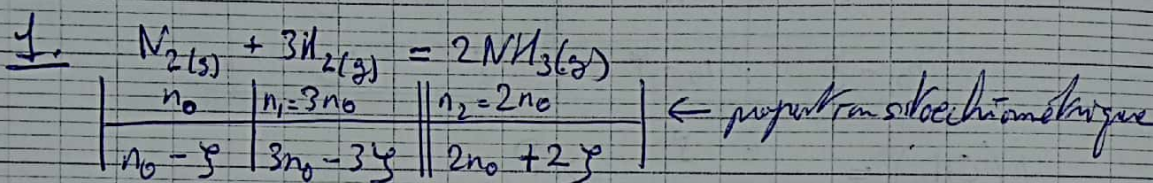
$$K^\circ = 1,06 \cdot 10^4 \quad \text{donc } y = 0,894 \text{ mol}$$

$$p(\text{CH}_4) = 0,280 \text{ bar} \quad p(\text{H}_2\text{O}) = 0,280 \text{ bar} \quad p(\text{CO}) = 2,36 \text{ bar}$$

$$p(\text{H}_2) = 7,08 \text{ bar}$$

3.4. Synthèse de l'ammoniac

3.4.1. Étude de la synthèse de l'ammoniac



$$p(\text{N}_2) = \frac{n_0}{6n_0} P = \frac{1}{6} P$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{3n_0}{6n_0} P = \frac{1}{2} P$$

$$p(\text{NH}_3) = \frac{2n_0}{6n_0} P = \frac{1}{3} P$$

$$Q_{n,i} = \frac{p(\text{NH}_3)^2 \times p^{\circ 2}}{p(\text{N}_2) \times p(\text{H}_2)^3} = \frac{(\frac{1}{3})^2 \times p^{\circ 2}}{(\frac{1}{6}) \times (\frac{1}{2}) \times p^2}$$

$$\boxed{Q_{n,i} = \frac{4}{3} \times \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2} \quad \underline{AN:} \quad Q_{n,i} = 0,013$$

donc $Q_{n,i} > K^\circ$ donc la réaction se fait dans le sens indirect.

3.4.2. Température d'inversion

$$\underline{1.(a)} \quad \text{Loi de Hess: } \boxed{\Delta_{\text{all}}^\circ = 2\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})} - \Delta_f H_{\text{H}_2(\text{g})} - \Delta_f H_{\text{N}_2(\text{g})}}$$

AN: $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.(b) extensité et additivité de S $\Rightarrow \Delta_r S^\circ = 2 S^\circ_{\text{NH}_3(g)} - 3 S^\circ_{\text{H}_2(g)} - S^\circ_{\text{N}_2(g)}$

AN: $\Delta_r S^\circ = -198,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ < 0$ car il y a plus de gaz du côté des réactifs que des produits.

1.(c) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

à $T = 298 \text{ K}$ (25°C) AN: $\Delta_r G^\circ(25^\circ \text{C}) = -33,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. $\Delta_r G^\circ(T_f) = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T_f \Delta_r S^\circ = 0$

$\Rightarrow T_f = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$

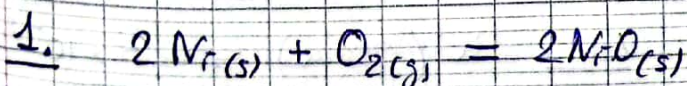
AN: $T_f = 4,66 \text{ K}$

si $T \gg T_f$ ou $T \ll T_f$ alors $K^\circ \gg 1$ ou $K^\circ \ll 1$, donc le sens de la réaction s'inverse autour de la température d'inversion.

3. Pour synthétiser l'ammoniac on veut que $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$ soit quasi-totale donc $K^\circ \gg 1$ donc il est préférable de travailler à 298 K .

4. Même si ce n'est pas thermodynamiquement favorable, on choisit une température élevée pour des raisons de cinétique chimique.

3.5. Concrétisation du nickel



donc $K^\circ = \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2, \text{eq}}}$

$Q_{\text{O}_2} = \frac{p^\circ}{P_{\text{O}_2}}$

2. sens direct si $Q_n < K^\circ$ donc $P_{O_2} > P_{O_2,eq}$

sens indirect si $Q_n > K^\circ$ donc $P_{O_2} < P_{O_2,eq}$

3. Dans l'air $P_{O_2} = 0,20 \times p^\circ = 0,20 \text{ bar}$

donc $P_{O_2} > P_{O_2,eq}$ donc sens direct le nickel s'oxyde

4. Il doit y avoir un blochage cinétique qui empêche l'oxydation

3.6. Décomposition de l'hydrogencarbonate de sodium

1. Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{H_2O(g)} + \Delta_f H^\circ_{CO_2(g)} + \Delta_f H^\circ_{Na_2CO_3(s)} - 2\Delta_f H^\circ_{NaHCO_3(s)}$

AN: $\Delta_r H^\circ = \frac{135}{2397,6} \text{ kJ.mol}^{-1}$

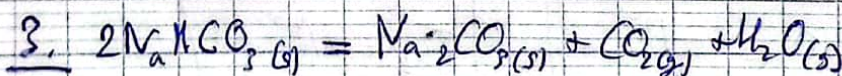
2. Loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

donc $\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln K^\circ}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$ or $\Delta_r H^\circ$ indépendant de T

donc $\ln \left(\frac{K^\circ(T_2)}{K^\circ(T_1)} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

donc $K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1) \times \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right)$

AN: $K^\circ(350 \text{ K}) = 1,7 \times 10^{-3}$



n	0	0	0
n-2j	j	j	j

$$Q_p = \frac{p(\text{CO}_2) \times p(\text{H}_2\text{O})}{p^{02}} = \frac{p^2 \times (RT)^2}{p^{02} \times V^2} = \frac{p_{\text{tot}}^2}{4p^{02}}$$

à l'équilibre $Q_{p,eq} = K^0(298\text{K})$ donc

$$p_{\text{tot}} = 2p^0 \sqrt{K^0(298\text{K})}$$

$$\xi_{eq} = \frac{p^0 V}{RT} \sqrt{K^0(298\text{K})}$$

AN₂ $p_{\text{tot}} = 0,0014 \text{ bar}$ $\xi_{eq} = 0,85 \text{ mmol}$

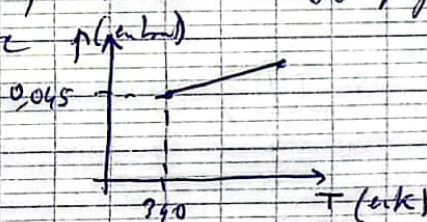
A l'équilibre $\Delta_r G^0 = 0$

4.(a) $\Delta_r H^0 < 0$ donc $K^0(T)$ décroissant donc $p_{\text{tot}} = 2p^0 \sqrt{K^0(T)}$ est croissant durant la première phase avec l'équilibre

Jusqu'à que le $\text{NaHCO}_3(s)$ soit entièrement consommé

lorsque $\xi_{eq} = \frac{p^0 V}{RT} \sqrt{K^0(T_{\text{max}})} = \frac{n}{2}$ ensuite il n'y a

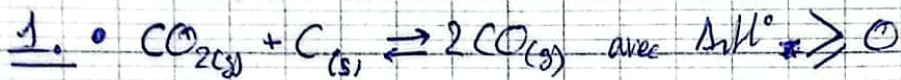
plus de réaction chimique juste loi des gaz parfaits $p = \frac{nR}{V} \times T$



4.(b) phase 1 d'équilibre = $p = 2p^0 \sqrt{K^0(T_1)} \times \exp\left(\frac{\Delta_r H^0}{2R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right)$

phase 2 simple d'équilibre $p = \frac{nR}{V} \times T$

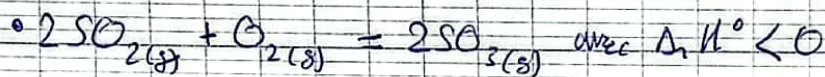
3.7. Règles ou déplacement d'équilibre ?



si $T \uparrow$, déplacement dans le sens direct (endothermique)
Comme $\text{C}_{(s)}$, $Q_n = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2) \times p^\circ}$ donc $\text{C}_{(s)}$ n'intervient pas

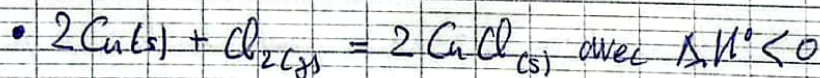
donc on peut consommer tout le $\text{C}_{(s)}$ avec $Q_n < K^\circ$ donc rupture d'équilibre possible.

si $p_{\text{tot}} \uparrow$, déplacement dans le sens indirect (diminution du nombre de gaz)



si $T \uparrow$, déplacement dans le sens indirect (réact. exothermique)
et inverse

si $p \uparrow$, déplacement dans le sens direct (diminution du nombre de gaz)

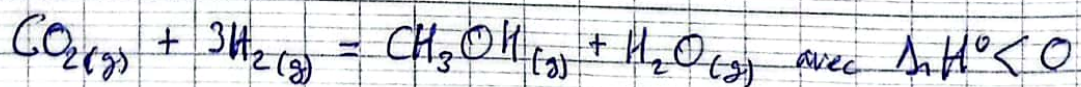


si $T \uparrow$, déplacement dans le sens indirect
rupture d'équilibre possible si $\text{CuCl}_{(s)}$ totalement consommé

si $p \uparrow$, déplacement dans le sens direct

rupture d'équilibre possible si $\text{Cu}_{(s)}$ totalement consommé.

3.8. Formation du méthanol



1. $\Delta H^\circ < 0$ donc sens direct exothermique donc bonne température

2. réactifs : $1 + 3 = 4$ gaz } donc sens direct consomme le gaz
 produit : $1 + 1 = 2$ gaz } donc haute pression

3. $a(T, V) = d_2$ la pression partielle $p_i = n_i \times \frac{RT}{V} = d_2$ donc $Q_r = d_2$
 et $K^0(T) = d_2$
 donc cela ne change rien.

4. si $n(H_2) \uparrow$ alors $p(H_2) \uparrow \Rightarrow Q_r \gg$ donc $Q_r < K^0 \Rightarrow$ sens direct
 donc on a fait introduire du dihydrogène.

3.9. Dissociation de l'oxyde cuivreux

1. (a) à l'équilibre $Q_{r,eq} = K^0(T)$ donc $\frac{p_{O_2,eq}}{p^0} = K^0(T)$

$$\text{donc } \boxed{p_{O_2,eq} = K^0(T) \times p^0 = \text{une fct de } T}$$

1. (b) si uniquement $Cu_2O(s)$ initialement alors $p_{O_2,i} = 0 \text{ bar} \Rightarrow Q_{r,i} = 0$

donc $Q_{r,i} < K^0$ donc la réaction évolue dans le sens direct telle
 que $p_{O_2} \rightarrow p_{O_2,eq}$.

$$2. \begin{cases} \Delta_n G^0(T_1) = \Delta_n H^0 - T_1 \Delta_n S^0 \\ \Delta_n G^0(T_2) = \Delta_n H^0 - T_2 \Delta_n S^0 \end{cases}$$

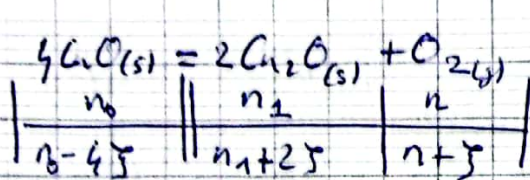
$$\text{donc } \begin{cases} \Delta_n S^0 = \frac{\Delta_n G^0(T_1) - \Delta_n G^0(T_2)}{T_2 - T_1} \\ \Delta_n H^0 = \frac{T_2 \Delta_n G^0(T_1) - T_1 \Delta_n G^0(T_2)}{T_2 - T_1} \end{cases}$$

$$\text{AV: } \Delta_n S^0 = 177,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_n H^0 = 248,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$3. (a) Q_{r,i} = \frac{p_{O_2,i}}{p^0} = \frac{n RT_3}{p^0 V} \quad \text{AV: } Q_{r,i} = 0,1$$

donc $Q_{r,i} < K^0$ donc évolution dans le sens direct



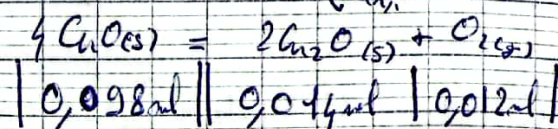
CuO(s) reactif limitant
 donc $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{4} = 0,025 \text{ mol}$

à l'équilibre $Q_{\text{eq}} = K^\circ$
 donc $\frac{(n_1 + 2\xi) K T_3}{p \cdot V} = K^\circ$

donc $\xi + \frac{\xi^2}{n} Q_{\text{eq}} = K^\circ$

donc $\xi_1 = n \left(\frac{K^\circ}{Q_{\text{eq}}} - 1 \right) = 9,002 \text{ mol}$

donc état final = état d'équilibre

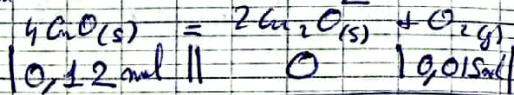


3. (b) $Q_{\text{eq}} = \frac{n K T_3}{V} = 0,2 > K^\circ \Rightarrow$ sens direct

à l'équilibre $Q_{\text{eq}} = K^\circ \Rightarrow \xi_1 = n \left(\frac{K^\circ}{Q_{\text{eq}}} - 1 \right) = -0,008 \text{ mol}$

$\text{Cu}_2\text{O(s)}$ réactif limitant donc $n_1 + 2\xi_{\text{max}} = 0 \Rightarrow \xi_{\text{max}} = -\frac{n_1}{2} = -0,005 \text{ mol}$

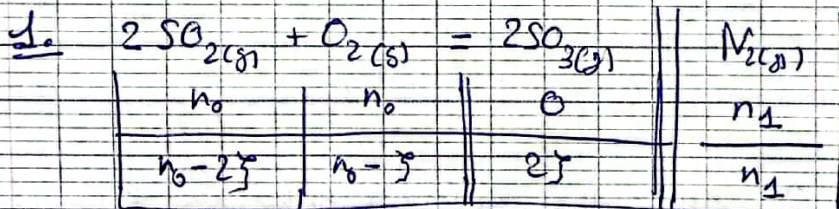
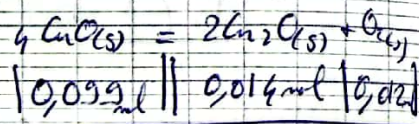
donc état final = maximum d'équilibre



4. $\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ sens direct

Si ξ est un solide donc rien ne change

3.10. Synthèse du trioxysulfure de soufre



$n = 0,9 \Rightarrow \xi = n \times n_0$

donc $\xi = n \times \xi_{\text{max}}$ or $\xi_{\text{max}} = \frac{n_0}{2}$

donc $\xi = \frac{n}{2} \times n_0 < \xi_{\text{max}}$

à l'équilibre $Q_{\text{eq}} = K^\circ$ donc $\frac{p(\text{SO}_3)^2 \times p^\circ}{p(\text{SO}_2)^2 \times p(\text{O}_2)} = K^\circ$

or $p_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$

donc $\frac{4 \times \xi^2 \times (2n_0 - \xi + n_1)}{(n_0 - 2\xi)^2 \times (n_0 - \xi)} \times \frac{p^\circ}{P} = K^\circ$

$$n \gamma = \frac{n}{2} \times n_0 \text{ donc } \frac{\sqrt{x} \times \frac{1}{4} \times n^2 \times n_0^2 \times (2n_0 - \frac{n}{2}n_0 + n_1)}{(1-n)^2 n_0^2 \times (1 - \frac{n}{2})n_0} \times \frac{p^0}{p} = K^0$$

$$\text{donc } P = \frac{n^2 (2 - n/2 + n_1/n_0)}{(1-n)^2 \times (1 - n/2)} \times \frac{p^0}{K^0}$$

$$\text{AN: } P = 0,10 \text{ bar}$$

2. $\text{réactifs} \Rightarrow 2+1 = 3 \text{ gaz}$
 $\text{produits} \Rightarrow 2 \text{ gaz}$ } donc si $P \uparrow$ alors réaction dans le sens direct
 donc le rendement tend vers 1

3. on a établi :

$$\frac{n^2 (2 - n/2 + n_1/n_0)}{(1-n)^2 \times (1 - n/2)} = K^0 \times \frac{p}{p^0}$$

si $P = p^0$ et $K^0 = 10^4 \gg 1$ alors $n \approx 1 - \varepsilon$ avec $\varepsilon \ll 1$

$$\text{donc } n^2 \approx 1, (2 - \frac{n}{2} + \frac{n_1}{n_0}) \approx \frac{3}{2} + \frac{n_1}{n_0}$$

$$(1-n)^2 \approx \varepsilon^2 \quad 1 - \frac{n}{2} \approx \frac{1}{2}$$

$$\text{donc } \frac{3/2 + \frac{n_1}{n_0}}{\varepsilon^2/2} \approx K^0$$

$$\text{donc } \varepsilon \approx \sqrt{\frac{3 + 2n_1/n_0}{K^0}}$$

$$\text{donc } n \approx 1 - \sqrt{\frac{3 + 2n_1/n_0}{K^0}} \quad \text{AN: } n = 0,96 = 96\%$$

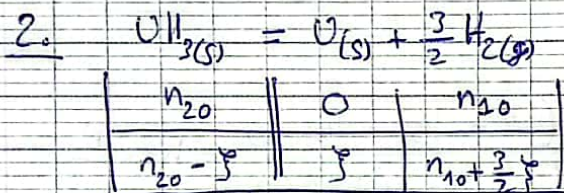
3.11. Décomposition de $\text{UH}_3(\text{s})$

1. $K^\circ = Q_{r,eq} \Rightarrow K^\circ = \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \right)^{3/2}$

$$\Rightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{3}{2} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ}\right)\right)$$

$$\text{donc } K^\circ(T) = \exp\left(\frac{3}{2} \times 57,81 - \frac{3 \times 14640}{2T} - \frac{3 \times 5,65}{2} \ln(T)\right)$$

Alors $K^\circ(700\text{K}) = 0,838$



$$Q_{r,T} = \left(\frac{p_{\text{H}_2,T}}{p^\circ} \right)^{3/2}$$

$$Q_{r,T} = \left(\frac{n_{10} R T}{p^\circ V} \right)^{3/2} \quad \text{Alors } Q_{r,T} = 0,014$$

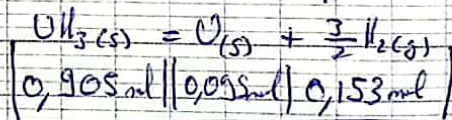
donc $Q_{r,T} < K^\circ \Rightarrow$ évolution dans le sens direct.

$\text{UH}_3(\text{s})$ réactif limitant $\Rightarrow \xi_{\text{max}} = n_{20} = 1,0 \text{ mol}$

si équilibre $Q_{r,T} = \left(\frac{(n_{10} + \frac{3}{2}\xi) R T}{p^\circ V} \right)^{3/2} = \left(1 + \frac{3\xi}{2n_{10}} \right)^{3/2} \times Q_{r,T} = K^\circ$

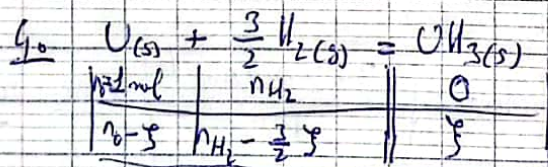
donc $\xi_{eq} = \frac{2n_{10}}{3} \times \left(\left(\frac{K^\circ}{Q_{r,T}} \right)^{2/3} - 1 \right) = 0,095 \text{ mol} < \xi_{\text{max}}$

donc état final = état d'équilibre



3. $\text{UH}_3(\text{s})$ et $\text{U}(\text{s})$ sont solides

donc ça ne change rien



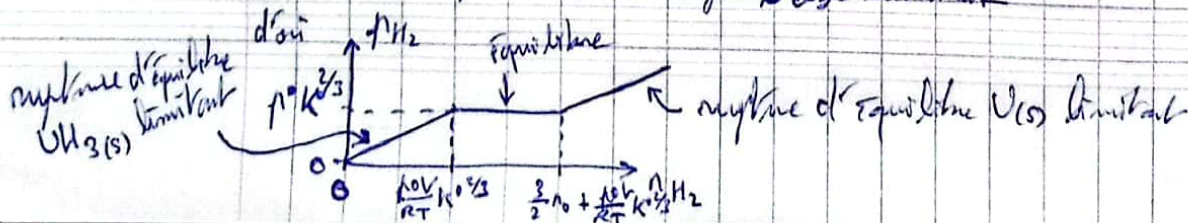
à l'équilibre $Q_{r,T} = K^\circ \Rightarrow \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \right)^{3/2} = K^\circ$

donc $\left(\frac{(n_{\text{H}_2} - \frac{3}{2}\xi) R T}{p^\circ V} \right)^{3/2} = K^\circ^{2/3}$

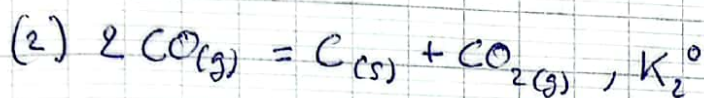
donc $\xi_{eq} = \frac{2}{3} \left(n_{\text{H}_2} - \frac{p^\circ V}{R T} K^\circ^{2/3} \right)$

avec $\xi < 0$ impossible car il n'y a pas de $\text{UH}_3(\text{s})$

et $\xi > n_0$ impossible car il n'y a pas de H_2 limitant



3.12. Cas de deux équilibres simultanés



1. hyp. les deux équilibres sont atteints donc $K_1^\circ = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\circ} \Rightarrow p(\text{CO}_2) = p^\circ K_1^\circ$
et $K_2^\circ = \frac{p(\text{CO}_2) \times p^\circ}{p(\text{CO})^2} \Rightarrow p(\text{CO})^2 = p^\circ \times \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} \Rightarrow p(\text{CO}) = p^\circ \sqrt{\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}}$

les pressions des deux gaz sont fixées, si on ajoute un solide on ne modifie pas le quotient de réaction $\Rightarrow$ il n'y a pas de réaction

2. si on ajoute du $\text{CO}(g)$ alors $p(\text{CO}) > p_{\text{eq}}(\text{CO})$ donc $Q_{r,2} < K_2^\circ$
donc la réaction (2) se fait dans le sens direct.

Ce qui produit du $\text{C}(s)$ et du $\text{CO}_2(g)$. Ainsi $p(\text{CO}_2) > p_{\text{eq}}(\text{CO}_2)$

donc $Q_{r,1} > K_1^\circ$ donc la réaction (1) se fait dans le sens indirect

Ce qui produit du $\text{CaCO}_3(s)$ et consomme du $\text{CaO}(s)$.

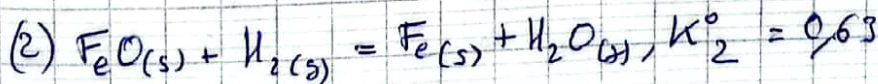
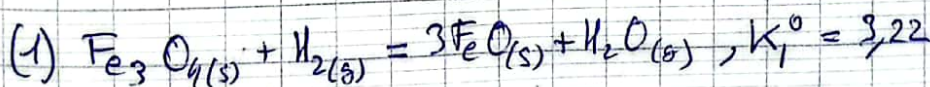
Ainsi jusqu'à que $p(\text{CO}_2) = p^\circ K_1$ et $p(\text{CO}) = p^\circ \sqrt{\frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}}$

donc on a la réaction bilan



de constante d'équilibre $K^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ}$

3.13. Cas de deux équilibres successifs



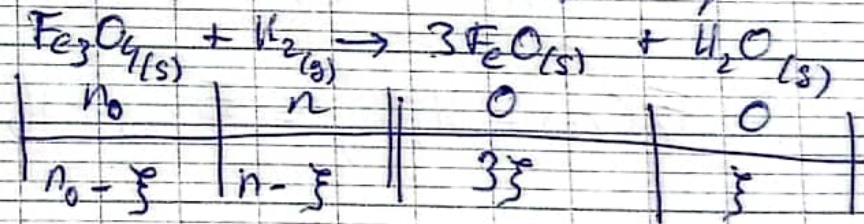
1. Supposons que oui, alors $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = K_1^\circ$ (1).

et $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = K_2^\circ$ (2) d'où $K_1^\circ = K_2^\circ$

or $K_1^\circ \neq K_2^\circ$ donc nous avons montré par l'absurde
que ces deux équilibres ne peuvent
pas être simultanés.

2. Pour n faible, $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = Q_n$ de deux réactions

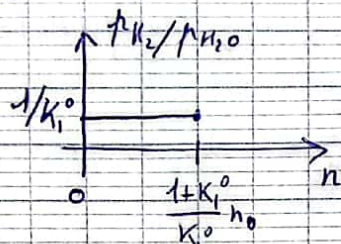
on introduit le facteur de la réaction (1) donc pour n faible elle se fait jusqu'à l'éq de (1)



$$n \frac{\xi}{n - \xi} = K_1^0 \Rightarrow \xi = \frac{K_1^0}{1 + K_1^0} n$$

et $Q_n = K_1^0 > K_2^0$ donc (2) favorable au sens indirect mais $\text{Fe}(s)$ absent donc (2) n'a pas lieu

jusqu'à $\xi = n_0$ donc $n = \frac{1+K_1^0}{K_1^0} n_0$



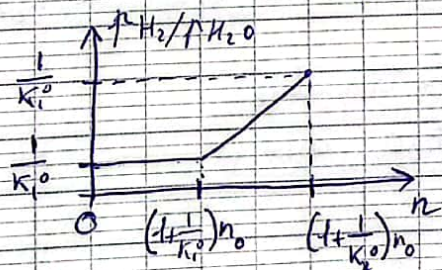
Pour $n > \frac{1+K_1^0}{K_1^0} n_0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ est complètement consommé donc (1) n'a pas lieu

et $Q_n > K_2^0$ donc (2) n'a pas lieu dans le sens indirect car $\text{Fe}(s)$ absent

$$\text{donc } p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_0}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}} \text{ et } p(\text{H}_2) = \frac{n-n_0}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$$

$$\text{donc } \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n}{n_0} - 1$$

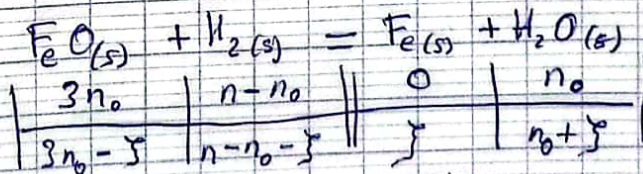
jusqu'à que $Q_n = K_2^0$ donc $\frac{n}{n_0} - 1 = \frac{1}{K_2^0}$ donc $n = \frac{1+K_2^0}{K_2^0} n_0$



Pour $n > \frac{1+K_2^0}{K_2^0} n_0$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ complètement consommé donc (1) n'a pas lieu

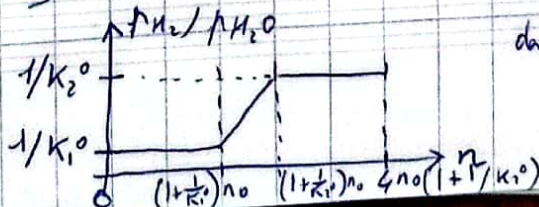
et $Q_n < K_2^0$ donc (2) a lieu dans le sens direct car (1) a produit du $\text{FeO}(s)$

$$\text{donc } \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = K_2^0$$



jusqu'à $\xi = 3n_0$ donc $n = 4n_0$ or $\frac{n_0+\xi}{n-(n_0+\xi)} = K_2^0$ donc $\xi + n_0 = \frac{K_2^0}{1+K_1^0} n$

$$\text{donc } (1 + \frac{1}{K_2^0}) 4n_0 = n$$



Pour $n > 4n_0 \left(\frac{1}{K_2^0} \right)$ (1) n'a pas lieu car Fe_2O_3 complètement consommé
 (2) FeO

donc $p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{4n_0}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$ et $p(\text{H}_2) = \frac{n - 4n_0}{n_{\text{tot}}} \times p_{\text{tot}}$

donc $\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} = \frac{n}{4n_0} - 1$

Pour conclure :

