

Chapitre 10: Réactions à l'équilibre

- *L'équilibre*
- *Constante d'équilibre*
- *Applications*
 - *synthèse de NH_3 à 400K (cas général)*
 - *synthèse de H_2O*
 - *décomposition de PCl_5*
 - *réaction de Boudouard*
 - *synthèse de NH_3 à 400K (cas particulier)*
- *Déplacement de l'équilibre*
 - *Influence de T, de P et des concentrations*
- *Equilibre entre phases*
- *Variance d'un système*
 - *règle des phases*



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

1

Réactions à l'équilibre (1)

Rappel: Une réaction chimique est caractérisée:

- ΔG_R^0
- sa constante d'équilibre K_T

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R}{R}$$

- K_T et ΔG_R^0 calculés par tables thermodynamiques
- Transformation "agents → produits" souvent incomplète d'où équilibre avec réversibilité de la réaction: 
- Lorsque équilibre atteint,
vitesse de réaction directe = vitesse de réaction inverse



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

2

Réactions à l'équilibre (2)

- $\rightleftharpoons$ symbolise l'équilibre ou la réversibilité de la réaction
- La concentration des agents et des produits à l'équilibre est constante à une température donnée
- L'équilibre ne peut donc être atteint que si le système est FERMÉ
- Expression de la constante d'équilibre pour la réaction:

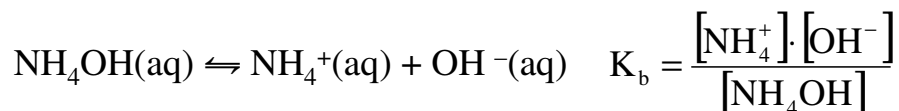
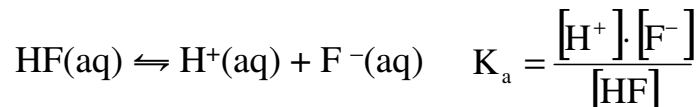
est
$$K_T = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Constante d'équilibre : exemples (1)

- **Ionisation** de l'eau:

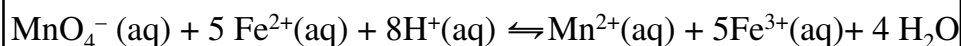
$$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$
- **Dissolution** d'un sel:

$$\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$
- **Dissociation** d'un acide ou d'une base faible:



Constante d'équilibre: exemple (2)

- Réaction d'oxydo-réduction:**



$$K_c = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{H}^+]^8}$$



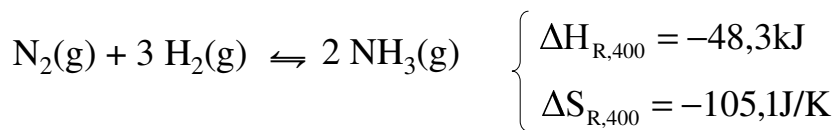
Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

5

Applications : synthèse de NH_3 à 400K

- Calcul de K_p et x_i à l'équilibre : synthèse de $\text{NH}_3(\text{g})$ à 400K**



$$\Delta G_{R,400}^0 = \Delta H_R - T\Delta S_R = -48.300 - 400.(-105,1) = -6.220 \text{ J}$$

$$K_T = e^{-\frac{\Delta G_R^0}{RT}} = e^{\frac{6220}{8,31.400}} = 6,5$$

Réaction en milieu gazeux: $K_p = \frac{p_{(\text{NH}_3)}^2}{p_{(\text{N}_2)} \cdot p_{(\text{H}_2)}^3} = 6,5 \text{ atm}^{-2}$



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

6

Applications : synthèse de NH_3 (suite)

$$K_p = \frac{p_{(\text{NH}_3)}^2}{p_{(\text{N}_2)} \cdot p_{(\text{H}_2)}} = 6,5 \text{ atm}^{-2}$$

Si $p_{(\text{H}_2)} = p_{(\text{N}_2)} = 1 \text{ atm}$

On a: $p_{(\text{NH}_3)} = \sqrt{6,5} = 2,55 \text{ atm} \Rightarrow p_{(\text{NH}_3)} = 2,55 \text{ atm}$

et $P_{\text{tot}} = p_{(\text{N}_2)} + p_{(\text{H}_2)} + p_{(\text{NH}_3)}$
 $= 1 + 1 + 2,55 = 4,55 \text{ atm} \Rightarrow P = 4,55 \text{ atm}$

Donc :
$$\begin{cases} x_{(\text{N}_2)} = x_{(\text{H}_2)} = \frac{p_{(\text{N}_2)}}{P} = \frac{1}{4,55} = 0,22 \\ x_{(\text{NH}_3)} = \frac{p_{(\text{NH}_3)}}{P} = \frac{2,55}{4,55} = 0,56 \end{cases} \Rightarrow \text{réaction non complète}$$



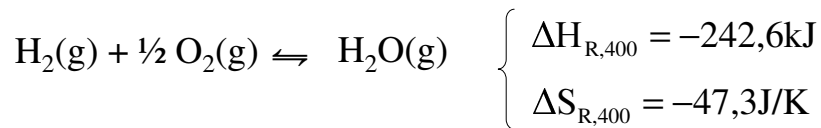
Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

7

Applications : synthèse de H_2O à 400K

- Calcul de K_p et x_i à l'équilibre : synthèse de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ à 400K



$$\Delta G_{\text{R},400}^0 = \Delta H_{\text{R}} - T \Delta S_{\text{R}} = -242600 - 400 \cdot (-47,3) = -223680 \text{ J}$$

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_{\text{R}}^0}{RT} = \frac{223680}{8,31 \cdot 400} = 67,26$$

Réaction
 en milieu gazeux: $K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}} = 1,6 \cdot 10^{29} \text{ atm}^{-1/2}$



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

8

Applications: synthèse de H₂O (suite)

$$K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}} = 1,6 \cdot 10^{29} \text{ atm}^{-1/2}$$

Si $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$

On a: $p(\text{H}_2\text{O}) = 1,6 \cdot 10^{29} \text{ atm}$

et $P_{\text{tot}} = p(\text{H}_2) + p(\text{O}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$
 $= 1 + 1 + 1,6 \cdot 10^{29} \sim 1,6 \cdot 10^{29} \text{ atm} = P$

Donc : $x(\text{H}_2) = x(\text{O}_2) = \frac{p(\text{H}_2)}{P} = \frac{p(\text{O}_2)}{P} = \frac{1}{1,26 \cdot 10^{29}}$
 $= 6,25 \cdot 10^{-30} \neq 0$

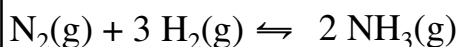


Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

9

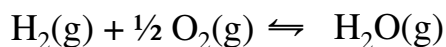
Réactions partielle ou totale



- $\Delta G_{\text{R},400}^0 = -6.220 \text{ J}$

- $K_p = \frac{p(\text{NH}_3)^2}{p(\text{N}_2) \cdot p(\text{H}_2)^3}$
 $= 6,5 \text{ atm}^{-2}$

Réaction partielle



- $\Delta G_{\text{R},400}^0 = -223.680 \text{ J}$

- $K_p = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{1/2}}$
 $= 1,6 \cdot 10^{29} \text{ atm}^{-1/2}$

Réaction totale



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

10

K_p , K_c et coefficient de dissociation (α) *Application à la dissociation de PCl₅*

Définition du coefficient de dissociation:

$$\alpha = \frac{n_{\text{ayant réagi}}}{n_{\text{initial}}}$$



Données:

- $V = 10 \text{ dm}^3$ à 250°C
- $n_0(\text{PCl}_5) = 1 \text{ mol}$
- $n_{\text{éq}}(\text{Cl}_2) = 0,47 \text{ mol}$

$n_{i,0}$	1	0	0	$\Rightarrow n_{\text{tot,éq}} = 1 + 0,47 = 1,47 \text{ mol}$
$n_{i,\text{éq}}$	1-y	y	y	
	1- 0,47	0,47	0,47	
$n_{i,\text{éq}}$	0,53	0,47	0,47	
$x_{i,\text{éq}}$	$\frac{1-0,47}{1,47}$	$\frac{0,47}{1,47}$	$\frac{0,47}{1,47}$	
	0,36	0,32	0,32	or, $p_i = x_i \cdot P$

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

11

Dissociation de PCl₅: K_p (suite)

$$n_{\text{tot}} = 1,47 \text{ mol} \quad P = n \frac{RT}{V} = \frac{1,47 \cdot 0,0821 \cdot 523}{10} \quad P = 6,31 \text{ atm}$$

	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$			$p_{i,\text{éq}} = x_i \cdot P$
x_i	0,36	0,32	0,32	
$p_{i,\text{éq}}$	0,36.6,31	0,32.6,31	0,32.6,31	
$p_{i,\text{éq}}$	2,27	2,02	2,02	

$$K_p = \frac{p_{(\text{PCl}_3)} \cdot p_{(\text{Cl}_2)}}{p_{(\text{PCl}_5)}} = \frac{2,02 \cdot 2,02}{2,27} = 1,78 \text{ atm}$$

$$K_p = 1,78 \text{ atm}$$

ULB

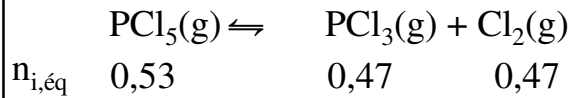
Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

12

Dissociation de PCl_5 : K_c (suite)

Calcul du K_c



Donnée:

- $V = 10 \text{ dm}^3$
- $T = 250^\circ\text{C}$

À l'équilibre:

$$\begin{cases} [\text{PCl}_5]_{\text{éq}} = 0,053 \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{PCl}_3]_{\text{éq}} = 0,047 \text{ mol/dm}^3 \\ [\text{Cl}_2]_{\text{éq}} = 0,047 \text{ mol/dm}^3 \end{cases}$$

et $K_c = \frac{[\text{PCl}_3] \cdot [\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{0,047 \cdot 0,047}{0,053} = 0,042 \text{ mol/dm}^3$

$$K_c = 0,042 \text{ mol/dm}^3$$

Or, on a: $K_p = K_c \cdot (RT) = 0,042 \cdot (0,082 \cdot 523) = 1,80 \text{ atm}$

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

13

Dissociation de PCl_5 : α (suite)

• Connaissant $K_p = 1,78 \text{ atm}$ calculons $\alpha = f(P)$

$$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

$n_{i,\text{éq}}$	$\frac{1-y}{1+y}$	$\frac{y}{1+y}$	$\frac{y}{1+y}$	$n_{\text{tot},\text{éq}} = 1+y$
$X_{i,\text{éq}}$	$\frac{1-y}{1+y}$	$\frac{y}{1+y}$	$\frac{y}{1+y}$	$\alpha = \frac{n_{\text{ayant réagi}}}{n_0} = \frac{y}{1}$

$$K_p = 1,78 = \frac{\left(\frac{y}{1+y}\right)^2 \cdot P^2}{\frac{(1-y) \cdot P}{1+y}} = \frac{y^2 \cdot P}{(1-y) \cdot (1+y)} = \frac{y^2 \cdot P}{1-y^2}$$

$$y^2 = \frac{1,78}{1,78 + P}$$

P(atm)	0,01	0,1	1	10	100
y=α	0,997	0,973	0,80	0,39	0,13

Si $P \nearrow$, dissociation PCl_5 diminue

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

14

Application: réaction de Boudouard

Réaction de Boudouard: $\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$

Calcul de la composition de la phase gazeuse à 2 atm
connaissant $K_p = 1,90$ atm à 1000K.

$$P = p_{(\text{CO})} + p_{(\text{CO}_2)} = 2\text{atm} \quad \Rightarrow \quad p_{(\text{CO}_2)} = P - p_{(\text{CO})}$$

$$K_p = \frac{p_{(\text{CO})}^2}{p_{(\text{CO}_2)}} = 1,90 = \frac{p_{(\text{CO})}^2}{P - p_{(\text{CO})}} = \frac{p_{(\text{CO})}^2}{2 - p_{(\text{CO})}}$$

$$p_{(\text{CO})}^2 + K_p \cdot p_{(\text{CO})} - 2 \cdot K_p = 0 \quad p_{(\text{CO})}^2 + 1,90 \cdot p_{(\text{CO})} - 3,80 = 0$$

$$p_{(\text{CO})} = \frac{-1,90 \pm \sqrt{(1,90)^2 + 4 \cdot 3,80}}{2} = \frac{-1,90 \pm 4,34}{2} = +1,22 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow \quad p_{(\text{CO})} = 1,22 \text{ atm} \quad p_{(\text{CO}_2)} = 2 - 1,22 = 0,78 \text{ atm}$$

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

Rem: NH₃ dans notes cours 15

Le principe de Le Chatelier (1)

Tout équilibre a tendance à se déplacer pour diminuer l'effet des modifications qui lui sont imposées.

1. Effet d'une modification de température

- si on **augmente la température**, le système va réagir en $\searrow T$ (c-à-d dans le sens **endothermique**)
 - de gauche à droite si la réaction est endothermique
 - de droite à gauche si la réaction est exothermique
- si on **diminue la température**, le système va réagir en $\nearrow T$ (c-à-d dans le sens **exothermique**)
 - de gauche à droite si la réaction est exothermique
 - de droite à gauche si la réaction est endothermique

ULB

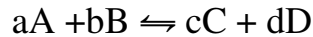
Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

16

Principe de Le Chatelier : effet de la température sur l'équilibre

1. Effet d'une modification de température



Rappel $\ln K_T = -\frac{\Delta G_R^0}{RT} = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$

- Si la réaction est **exothermique**, $\Delta H_R^0 < 0$
 - Donc le terme $-\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$ est **positif**, et si $T \nearrow$, $\ln K_T \searrow$
 - Donc l'équilibre est déplacé **vers la gauche** (en faveur de A et B)
- Si la réaction est **endothermique**, $\Delta H_R^0 > 0$
 - Donc le terme $-\frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \frac{1}{T}$ est **négatif**, et si $T \nearrow$, $\ln K_T \nearrow$
 - Donc l'équilibre est déplacé **vers la droite** (en faveur de C et D)



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

17

Principe de Le Chatelier : effet de la pression sur l'équilibre

2. Effet d'une modification de pression

- si on **augmente la pression**, le système va évoluer dans le sens d'une **diminution du nombre de moles**
- si on **diminue la pression**, le système va évoluer dans le sens d'une **augmentation du nombre de moles**



Rappel: $K_P = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} P^{c+d-a-b}$ car $p_i = x_i P$

Donc, si $(c+d) > (a+b)$ K_P étant constant, si $P \nearrow$ alors $\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \downarrow$



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

18

Application : $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

Influence de P sur l'équilibre: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

Variation de $x_{(NO_2)}$ en fonction de P

avec $K_P = \frac{p_{(NO_2)}^2}{p_{(N_2O_4)}} = 0,154 \text{ atm}$ à 298K

$$P = p_{(NO_2)} + p_{(N_2O_4)} \quad \Rightarrow \quad p_{(N_2O_4)} = P - p_{(NO_2)}$$

$$p_{(NO_2)}^2 + K_P \cdot p_{(NO_2)} - K_P \cdot P = 0$$

$$p_{(NO_2)}^2 + 0,154 \cdot p_{(NO_2)} - 0,154 \cdot P = 0 \quad \Rightarrow \quad p_{(NO_2)} \quad \Rightarrow \quad p_{(N_2O_4)}$$

$$x(NO_2) = \frac{p_{NO_2}}{P} \quad x(N_2O_4) = \frac{p_{N_2O_4}}{P}$$

P(atm)	0,0001	0,001	0,01	1	10	100
$x_{(NO_2)}$	0,999	968	0,69	0,32	0,12	0,03

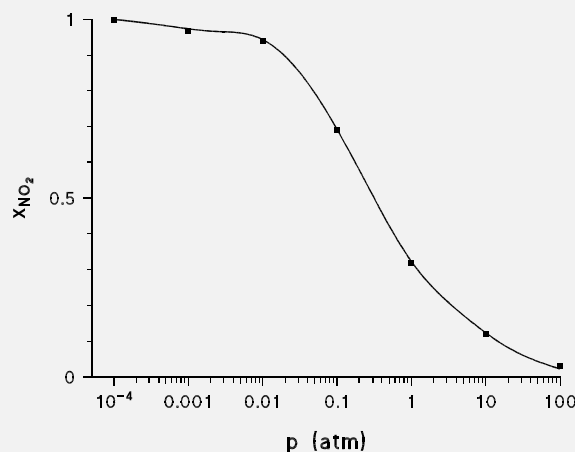
ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

19

$x(NO_2) = f(P)$ pour $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$



ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

20

Principe de Le Chatelier : effet de la concentration sur l'équilibre

3. Effet d'une modification de concentration

- si on augmente la **concentration en agents** de réaction, le système va évoluer de gauche à droite
- si on augmente la **concentration en produits** de réaction, le système va évoluer de droite à gauche



$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

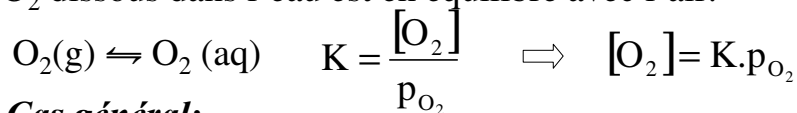
Si dénominateur $\nearrow$,
C et D doivent augmenter $\Rightarrow$
pour garder K_C constant

Equilibres entre phases

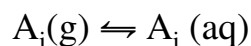
Une substance A_i peut se trouver en équilibre entre 2 phases:

• *équilibre gaz-liquide*

O_2 dissous dans l'eau est en équilibre avec l'air:



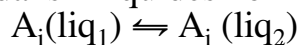
Cas général:



$$[A_i] = K \cdot p_{A_i}$$

• *équilibre liquide-liquide*

A_i dissous dans 2 liquides non miscibles



$$K = \frac{[A_i]_2}{[A_i]_1}$$

Exemple:

métal

scorie

Variance d'un système

Objet: examiner si un système est totalement déterminé.

- Un système est caractérisé par un nombre V de variables
- Ces V variables sont reliées entre elles par E équations mathématiques (relations)

Sur le plan mathématique (variables = inconnues), si

- nombre d'inconnues est **inférieur** au nombre d'équations $V < E$ soit $(V-E) < 0$, le système est **impossible**
- nombre d'inconnues est **égal** au nombre d'équations $V = E$ soit $(V-E)=0$, le système est **totalement déterminé**
- nombre d'inconnues est **supérieur** au nombre d'équations $V > E$ soit $(V-E) > 0$, le système est **indéterminé**

Définition de la variance v : $v=V-E$

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

23

Variance d'un système (1): variables

Soit un système qui comprend:

- c constituants $A_1, A_2, A_3, \dots, A_i, \dots, A_c$
- Répartis dans ϕ phases différentes $1, 2, 3, \dots, j, \dots, \phi$
- Participant à r équilibres chimiques
- **Calcul du nombre de variables**
 - La température et la pression: T et $P \Rightarrow 2$ variables
 - Les concentrations de chaque constituant dans chaque phase:

Fraction molaire du constituant A_i dans la phase j : x_i^j

c variables par phase, ϕ phases $\Rightarrow (c \cdot \phi)$ variables

$\Rightarrow$ en tout : $2 + (c \cdot \phi)$ variables

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

24

Variance d'un système (2): équations

Soit le système qui comprend:

- c constituants $A_1, A_2, A_3, \dots, A_i, A_c$
- Répartis dans ϕ phases différentes 1, 2, 3, ..., j, ... ϕ
- Participant à r équilibres chimiques

Calcul du nombre d'équations

- Pour chaque phase, la somme des fractions molaires est égale à 1 $\sum x_i^j = 1 \Rightarrow \boxed{\phi} \text{ équations}$
 - Entre chaque phase, pour chaque constituant, le rapport des fractions molaires est égale à $K = \frac{x_i^{j+1}}{x_i^j} \Rightarrow \boxed{c \cdot (\phi - 1)} \text{ équations indépendantes}$
 - Pour chaque équilibre, l'expression de $K_T \Rightarrow \boxed{r} \text{ équations}$
- $\Rightarrow$ en tout : $\boxed{\phi + c \cdot (\phi - 1) + r} \text{ équations}$

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

25

Variance d'un système(3): définition

Variance v: nombre de variables indépendantes

qu'il faut se fixer pour que le système soit déterminé

$$\text{Système à } \begin{cases} V = 2 + c \cdot \phi & \text{inconnues} \\ E = \phi + c \cdot (\phi - 1) + r & \text{équations} \end{cases}$$

$V > E$ soit $(V-E) > 0$, le système est **indéterminé**

On a défini la variance $\boxed{v = V - E}$

$$v = (2 + c \cdot \phi) - (\phi + c \cdot (\phi - 1) + r) \text{ donc } \boxed{v = 2 + c - r - \phi}$$

on doit donc se donner arbitrairement **v variables**

indépendantes pour que le système soit **totalelement défini**.

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

26

Variance d'un système : applications

$$v = 2 + c - r - \phi$$

Exemple 1: Système à 1 constituant

$$c = 1 \quad r = 0 \quad v = 2 + c - r - \phi = 2 + 1 - 0 - \phi \quad v = 3 - \phi$$

• **1 seule phase:** $\phi = 1 \Rightarrow v = 3 - \phi = 2 \Rightarrow v = 2$

Il faut se donner T et P pour déterminer l'état du système

• **2 phases:** $\phi = 2 \Rightarrow v = 3 - \phi = 1 \Rightarrow v = 1$

Il suffit de donner T pour déterminer P (état du système)

$P = f(T) \Rightarrow$ diagramme de phases d'un corps pur



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

27

Variance

c=1 $\phi=2$

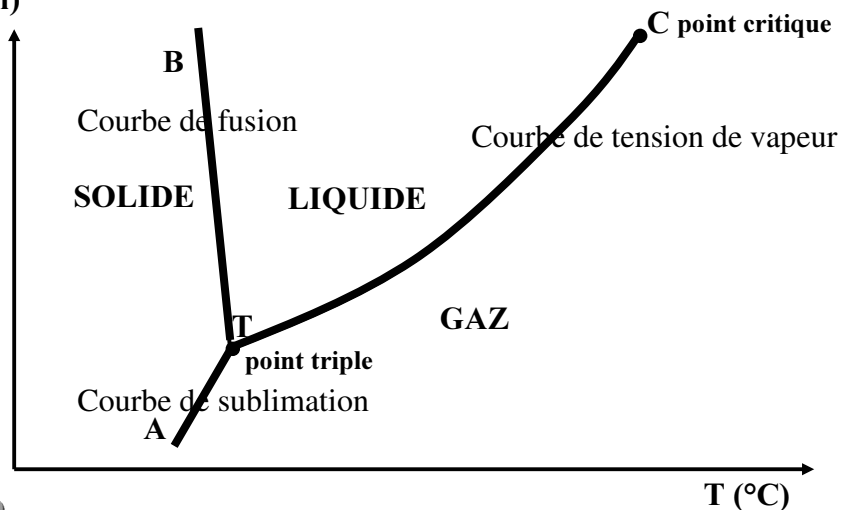
$\Rightarrow P = f(T)$: diagramme de phases d'un corps pur

• **c = 1**

$\phi = 2$

$$v = 2 + c - r - \phi = 3 - \phi = 1 \Rightarrow v = 1$$

P (atm)



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

28

Variance – applications: 1 constituant

$$v = 2 + c - r - \phi$$

Exemple 1: Système à 1 constituant

$$c = 1 \quad r = 0 \quad v = 2 + c - r - \phi = 2 + 1 - 0 - \phi \quad v = 3 - \phi$$

• **1 seule phase:** $\phi = 1 \Rightarrow v = 3 - \phi = 2 \Rightarrow v = 2$

Il faut se donner T et P pour déterminer l'état du système

• **2 phases:** $\phi = 2 \Rightarrow v = 3 - \phi = 1 \Rightarrow v = 1$

Il suffit de donner T pour déterminer P (état du système)

$P = f(T) \Rightarrow$ diagramme de phases d'un corps pur

• **3 phases:** $\phi = 3 \Rightarrow v = 3 - \phi = 0 \Rightarrow v = 0$

Système invariant: T et P sont déterminés : point triple

ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

29

Variance

c=1 $\phi=3$

• **c = 1**

$\phi = 3$

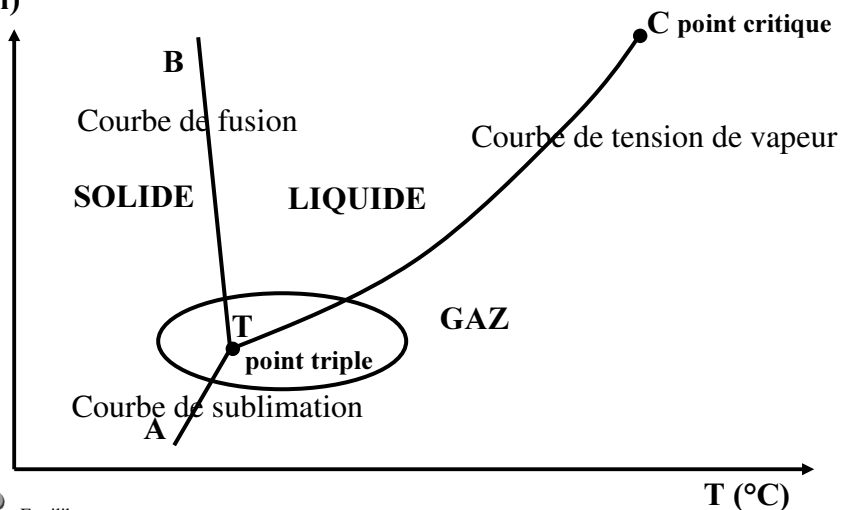
$v = 2 + c - r - \phi$

$= 3 - \phi = 0 \Rightarrow$

v = 0

Système invariant: T et P sont déterminés $\Rightarrow$ point triple

P (atm)



ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

30

Variance : applications – 2 constituants

$$v = 2 + c - r - \phi$$

Exemple 2: Système à 2 constituants - aucune réaction

$$c = 2 \quad r = 0 \quad v = 2 + c - r - \phi = 2 + 2 - 0 - \phi = 4 - \phi \quad v = 4 - \phi$$

• **1 seule phase:** $\phi = 1 \quad \Rightarrow \quad v = 4 - \phi = 3 \quad \Rightarrow \quad v = 3$

Il faut se donner T, P et x_1 pour déterminer l'état du système

• **2 phases:** $\phi = 2 \quad \Rightarrow \quad v = 4 - \phi = 2 \quad \Rightarrow \quad v = 2$

Il faut se donner T et x_1 pour déterminer P

A T donné, $P=f(x_i)$: lois de Raoult

ULB

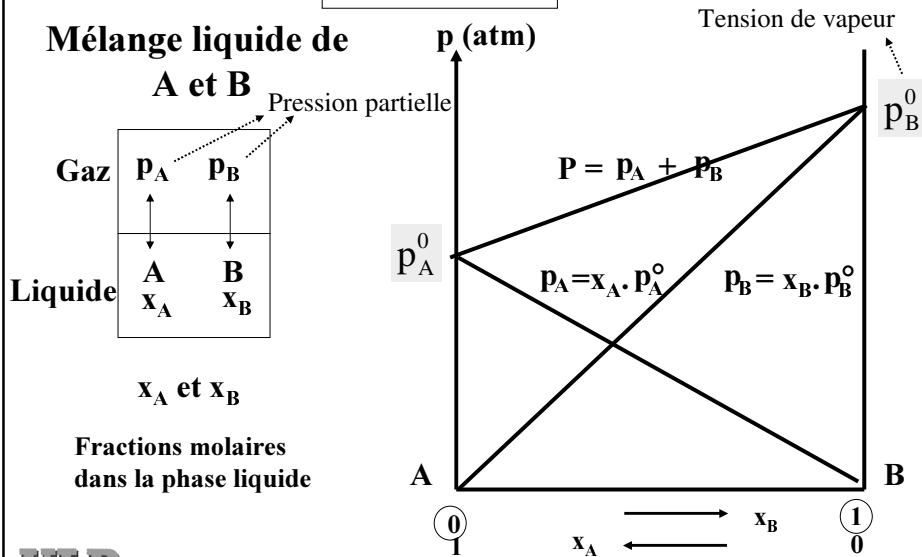
Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

31

Equilibre liquide -gaz (lois de Raoult)

À une T donnée



ULB

Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

32

Variance : applications – 3 constituants

$$v = 2 + c - r - \phi$$

Exemple 3: Système à 3 constituants - 1 réaction

$$c = 3 \quad r = 1 \quad \phi = 3 \quad (2 \text{ solides et un gaz})$$

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

Donc, si on se donne T, la pression P est déterminée:

$$P=f(T) \quad \text{avec} \quad P = p_{\text{CO}_2}$$

$$T \Rightarrow \Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow K_T = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = p_{\text{CO}_2}$$

$$P = p_{\text{CO}_2} = e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}}$$



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

33

Chapitres choisis de Chimie Générale

Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana
Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung

afontana@ulb.ac.be cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)

Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)

50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1– B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>



Equilibres

Réalisation: Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

34