

TD03 : équilibres chimiques (correction)**Equ001. Du calcaire à la chaux vive (*)**1. Grandeurs de réaction à 298 K :

$$\star \Delta_r H^\circ = -634 - 394 + 1207 = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\star \Delta_r S^\circ = 40 + 214 - 90 = 164 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\star \Delta_r G^\circ = 179 - 0,164 \times 298 = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = (179 - 0,164 \times T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.3. La température d'inversion vérifie $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$, c'est à dire :

$$179 - 0,164 \times T_i = 0 \quad \text{donc} \quad T_i = \frac{179}{0,164} = 1,09 \times 10^3 \text{ K}$$

Equ002. Expression d'un quotient de réaction (*)

Le quotient de réaction peut s'exprimer de différentes façons :

$$Q_r = \left(\frac{p_{CO}}{p^\circ} \right)^2 \frac{p^\circ}{p_{CO_2}} \Rightarrow Q_r = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2} \times p^\circ}$$

$$Q_r = \frac{x_{CO}^2 \times p_{tot}^2}{x_{CO_2} \times p_{tot} \times p^\circ} \Rightarrow Q_r = \frac{x_{CO}^2 p_{tot}}{x_{CO_2} p^\circ}$$

$$Q_r = \frac{n_{CO}^2}{n_{tot}^2} \frac{n_{tot} p_{tot}}{n_{CO_2} p^\circ} \Rightarrow Q_r = \frac{n_{CO}^2}{n_{tot,g} \times n_{CO_2}} \frac{p_{tot}}{p^\circ}$$

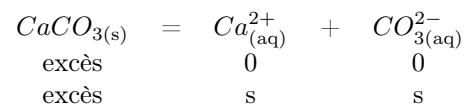
avec $n_{tot,g} = n_{CO_2} + n_{CO}$.**Equ003. Solubilité de la calcite(*)**

1. On calcule l'enthalpie libre standard à partir des enthalpies libres standard de formation :

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\circ = -527,9 - 553,5 + 1128,8 \Rightarrow \Delta_r G^\circ = 47,4 \text{ kJ/mol}$$

2. Connaissant l'enthalpie standard de réaction, on détermine la constante d'équilibre à 298 K :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{47400}{8,314 \times 298}\right) \Rightarrow K^\circ = 4,91 \times 10^{-9}$$

La constante d'équilibre s'exprime en fonction de la solubilité s et de la concentration standard C° :

$$K^\circ = \left(\frac{s}{C^\circ}\right)^2 \Rightarrow s = 7,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Equ033. Dissociation du tétraoxyde de diazote (*)**1. Commençons par dresser un tableau d'avancement en appelant n_0 la quantité initiale de tétraoxyde de diazote :

$N_2O_{4(g)}$	$=$	$2NO_{2(g)}$	\parallel	n_{tot}
n_0		0		n_0
$n_0 - \xi$		2ξ		$n_0 + \xi$
$n_0(1 - \alpha)$		$2\alpha n_0$		$n_0(1 + \alpha)$

Par définition, le taux de dissociation α est le rapport de la quantité de N_2O_4 ayant réagi sur la quantité initiale de N_2O_4 , donc $\alpha = \xi/n_0$.

La densité est le rapport des masses volumiques que l'on peut exprimer à l'aide des masses molaires en utilisant l'équation des gaz parfaits :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{air}} = \frac{PM}{RT} \times \frac{RT}{PM_{air}} = \frac{M}{M_{air}}$$

Les masses molaires se déterminent en considérant les proportions des gaz dans le mélange :

$$- M = \frac{n_0(1 - \alpha)M_{N_2O_4} + 2\alpha n_0 M_{NO_2}}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{(1 - \alpha)92 + 2\alpha \times 46}{1 + \alpha} = \frac{92}{1 + \alpha} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$- M_{air} = 0,20M_{O_2} + 0,80M_{N_2} = 0,20 \times 32 + 0,80 \times 28 = 28,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Ce qui donne : } d = \frac{92}{28,8} \times \frac{1}{1 + \alpha} \Rightarrow d = \frac{3,19}{1 + \alpha} \Leftrightarrow \alpha = \frac{3,19}{d} - 1$$

2. On commence par exprimer la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a_{NO_2}^2}{a_{N_2O_4}} = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4} p^\circ} = \frac{n_{NO_2}^2}{n_{N_2O_4} \times n_{tot}} \frac{p_{tot}}{p^\circ} \Rightarrow K^\circ = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p_{tot}}{p^\circ}$$

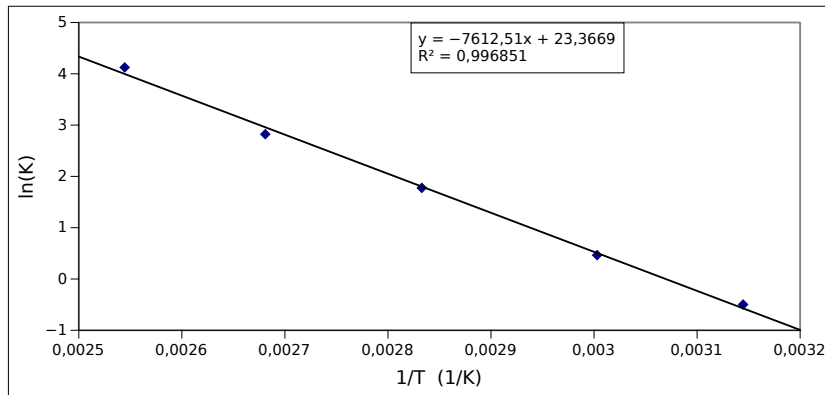
Connaissant la densité d , on en déduit le taux de dissociation α et la constante d'équilibre :

T (K)	318	333	353	373	393
d	2,34	2,08	1,80	1,68	1,62
α	0,363	0,534	0,772	0,899	0,969
K°	0,61	1,59	5,91	16,8	61,8

3. En supposant l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température, la loi de Van't Hoff intégrée conduit à :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Leftrightarrow \ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + A$$

Compte tenu des valeurs précédemment obtenues, on trace $\ln(K^\circ)$ en fonction de $1/T$: la pente vaut $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = -7612$ donc $\Delta_r H^\circ = 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



Equ027. Variance d'un système (**)

Système 1 :

★ **Variance** : 4 paramètres intensifs : p , T , x_{CO} et x_{H_2} et deux relations entre ces grandeurs : constante d'équilibre et $\sum_i x_i = 1$, donc $v = 2$.

★ **Influence de la température** : $\Delta_r H^\circ < 0$, une augmentation isobare de température entraîne un **déplacement d'équilibre dans le sens indirect**.

Raisonnement complet : d'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, avec $\Delta_r H^\circ < 0$, la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température.

Partant d'une situation d'équilibre $Q_i = K^\circ(T_1)$, une augmentation de la température entraîne une diminution de la valeur de la constante d'équilibre, la réaction se déroule alors dans le sens indirect pour que le quotient de réaction soit à nouveau égal à la constante d'équilibre.

★ **Influence de la pression** : la quantité de matière gazeuse diminue lorsque l'on forme les produits, une augmentation isotherme de pression entraîne un **déplacement d'équilibre dans le sens direct**.

Raisonnement complet : le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{n_{tot,g}^3}{n_{CO} \times n_{H_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^3$$

Partant d'une situation d'équilibre $Q_{r,i} = K^\circ(T)$, une augmentation de la pression entraîne une diminution du quotient de réaction, la réaction se déroule alors dans le sens direct pour que le quotient de réaction tende à nouveau vers la constante d'équilibre qui ne change pas, la température étant fixée.

★ **Influence de l'état initial** : si seuls les réactifs sont présents au départ, cela n'impose rien de plus sur les fractions molaires (le produit étant une phase pure) ; si les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, $x_{CO_2} = x_{H_2}/2$, la variance particularisée vaut alors $v' = 1$.

Système 2 :

★ **Variance** : 5 paramètres intensifs : p , T , x_{CO_2} , x_{CO} et x_{O_2} et deux relations entre ces

grandeurs : constante d'équilibre et $\sum_i x_i = 1$, donc $v = 3$.

★ **Influence de la température** : $\Delta_r H^\circ > 0$, une augmentation isobare de température entraîne un **déplacement d'équilibre dans le sens direct**.

★ **Influence de la pression** : la quantité de matière gazeuse augmente lorsque l'on forme les produits, une augmentation isotherme de pression entraîne un **déplacement d'équilibre dans le sens indirect**.

★ **Influence de l'état initial** : si seuls les réactifs sont présents au départ, cela impose $x_{CO} = 2x_{O_2}$, la variance particularisée vaut alors $v' = 1$. Comme il y a un unique réactif, la seconde condition ne modifie pas le résultat précédent.

Système 3 :

★ **Variance** : 4 paramètres intensifs : p , T , x_{H_2O} et x_{H_2} et deux relations entre ces grandeurs : constante d'équilibre et $\sum_i x_i = 1$, donc $v = 2$.

★ **Influence de la température** : $\Delta_r H^\circ > 0$, une augmentation isobare de température entraîne une **évolution dans le sens direct**.

★ **Influence de la pression** : la quantité de matière gazeuse ne change pas lorsque l'on forme les produits, **une augmentation isotherme de pression n'a pas d'influence sur l'équilibre**.

★ **Influence de l'état initial** : les deux réactifs comme les deux produits ne sont pas dans la même phase, la variance particularisée reste égale à la variance. Cependant la quantité de matière gazeuse ne changeant pas au cours de la réaction, la pression n'a pas d'influence sur le système et un seul paramètre (autre que P) suffit à imposer l'équilibre.

Equ007. Formation du méthanol (**)

1. La réaction étant exothermique, elle est thermodynamiquement favorisée par une **température basse**.

Raisonnement complet : d'après la loi de Van't Hoff, $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$, avec $\Delta_r H^\circ < 0$, la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température.

Partant d'une situation d'équilibre $Q_i = K^\circ(T_1)$, une baisse de la température entraîne une augmentation de la valeur de la constante d'équilibre, la réaction se déroule alors dans le sens direct pour que le quotient de réaction soit à nouveau égal à la constante d'équilibre.

2. La quantité de matière gazeuse diminue lorsque l'on forme les produits, la réaction est donc favorisée par une **augmentation de pression**.

Raisonnement complet : le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \frac{n_{CH_3OH} \times n_{H_2O} \times n_{tot}^2}{n_{CO_2} \times n_{H_2}^3} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2$$

Partant d'une situation d'équilibre $Q_{r,i} = K^\circ(T)$, une augmentation de la pression entraîne une diminution du quotient de réaction, la réaction se déroule alors dans le sens direct pour que le quotient de réaction tende à nouveau vers la constante d'équilibre qui ne change pas, la température étant fixée.

3. Le quotient de réaction a pour expression :

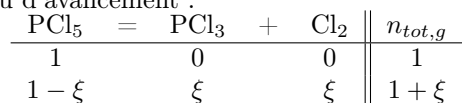
$$Q_r = \frac{n_{CH_3OH} \times n_{H_2O} \times n_{tot}^2}{n_{CO_2} \times n_{H_2}^3} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2$$

L'ajout d'un composant inerte (ici N_2) augmente le quotient de réaction *via* n_{tot} . Partant d'une situation d'équilibre, le quotient de réaction dépasse la constante d'équilibre, ce qui provoque un déplacement d'équilibre dans le sens indirect pour ramener le quotient de réaction à la valeur de la constante d'équilibre.

L'apport de diazote est défavorable à la synthèse.

Equ009. Décomposition thermique de PCl_5 (**)

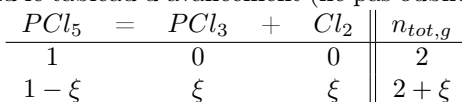
1. Dressons un tableau d'avancement :



À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{p_{PCl_3} \times p_{Cl_2}}{p_{PCl_5} \times p^\circ} = \frac{n_{PCl_3} \times n_{Cl_2} \frac{p_{tot}}{n_{tot,g}}}{n_{PCl_5} \frac{p_{tot}}{n_{tot,g}}} \Rightarrow K^\circ = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(1+\xi)} \frac{p_{tot}}{p^\circ} = f_1(\xi)$$

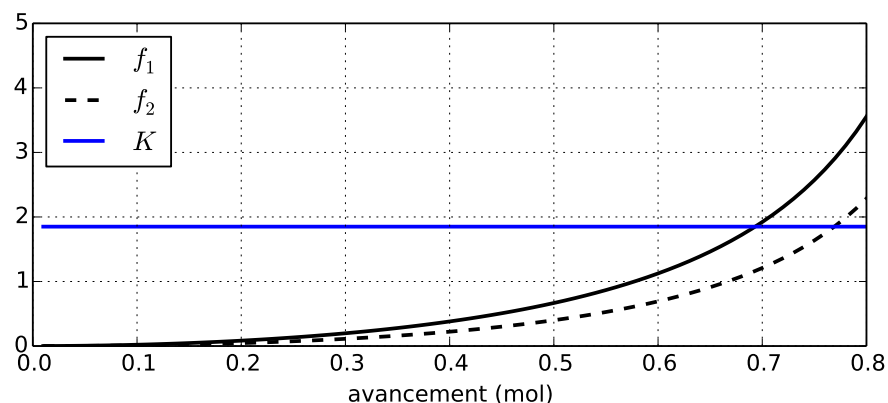
2. Cas n°2 : on reprend le tableau d'avancement (ne pas oublier la mole de gaz inerte) :



On obtient alors l'expression de f_2 :

$$K^\circ = \frac{n_{PCl_3} \times n_{Cl_2} \frac{p_{tot}}{n_{tot,g}}}{n_{PCl_5} \frac{p_{tot}}{n_{tot,g}}} \Rightarrow K^\circ = \frac{\xi^2}{(1-\xi)(2+\xi)} \frac{p_{tot}}{p^\circ} = f_2(\xi)$$

3. Pour trouver l'avancement à l'équilibre, il suffit d'intercepter les courbes du quotient de réaction avec la constante d'équilibre indépendante de l'avancement :



On en déduit : $\xi_1^{eq} = 0,69 \text{ mol}$ et $\xi_2^{eq} = 0,77 \text{ mol}$. La dissociation est favorisée par la présence d'un composé inerte.

4. Le quotient de réaction s'écrit en fonction des nombres de moles :

$$Q_r = \frac{n_{PCl_3} \times n_{Cl_2} \frac{p_{tot}}{n_{tot}}}{n_{PCl_5} \frac{p_{tot}}{n_{tot}}}$$

Partant de la situation d'équilibre 1, l'ajout d'un composant inerte augmente n_{tot} et fait diminuer le quotient de réaction qui devient inférieur à la constante d'équilibre, ce qui favorise une réaction dans le sens direct.

Physiquement, l'introduction d'un gaz inerte a tendance à diluer le mélange, la réaction évolue dans le sens d'augmentation de la quantité de matière gazeuse (sens direct) pour lutter contre cette dilution des espèces gazeuses du mélange.

Equ038. Nickel de Sabatier (Oral Centrale PC, **)

Première partie : dissociation du carbonate de nickel

1. Les paramètres intensifs sont au nombre de deux : pression et température et sont liés par une relation caractérisant l'équilibre chimique (1), en conséquence $v = 1$.

Pour une température fixée, la pression dans l'enceinte est imposée.

2. En supposant l'équilibre existant, on peut écrire :

$$K^\circ(T) = \frac{p_{CO_2}}{p^\circ} = \frac{n_{CO_2} RT}{V p^\circ} \Leftrightarrow n_{CO_2} = \frac{V p^\circ K^\circ(T)}{RT}$$

Pour déterminer la constante d'équilibre, on calcule les grandeurs standard de réaction dans l'approximation d'Ellingham :

$$- \Delta_r H^\circ = -393 - 240 - (-680) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$- \Delta_r S^\circ = 38 + 214 - 118 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = 134 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$- \Delta_r G^\circ(298) = 47 \times 10^3 - 298 \times 134 \Rightarrow \Delta_r G^\circ(298) = 7,07 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

C'est à dire pour la constante d'équilibre à la température d'équilibre :

$$K^\circ(298) = \exp\left(-\frac{7,07 \times 10^3}{8,31 \times 298}\right) \Rightarrow K^\circ(298) = 5,76 \times 10^{-2}$$

On obtient alors $p_{CO_2} = 5,76 \times 10^{-2} \text{ bar}$. C'est à dire pour la quantité de matière en dioxyde de carbone :

$$n_{CO_2} = \frac{2,0 \times 10^{-3} \times 10^5 \times 5,76 \times 10^{-2}}{8,31 \times 298} \Rightarrow n_{CO_2} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

D'après l'équation de la réaction $n_{NiO}^{eq} = n_{CO_2}^{eq} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ et, par conservation de la matière

$$n_{NiCO_3}^{eq} = 5,3 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

3. À la limite où le dernier grain de carbonate de nickel est encore présent, l'équilibre est encore vérifié et $n_{CO_2}^{(l)} = 0,010 \text{ mol}$, on en déduit :

$$V_{lim} = \frac{n_{CO_2}^{(l)} RT}{p^\circ K^\circ(T)} = \frac{0,010 \times 8,31 \times 298}{10^5 \times 5,76 \times 10^{-2}} \Rightarrow V_{lim} = 4,3 \text{ L}$$

4. On souhaite optimiser le rendement de la réaction :

- (a) La réaction étant endothermique, elle est **favorisée par une augmentation de température**. La variance étant égale à 1, l'augmentation de température à pression fixée entraîne une **rupture d'équilibre avec disparition du carbonate de nickel**.
- (b) Partant d'une situation d'équilibre, une augmentation de la pression entraîne une augmentation du quotient de réaction et une **réaction dans le sens indirect** pour tenter de revenir vers l'équilibre. La variance étant égale à 1, l'augmentation de pression à température fixée entraîne une **rupture d'équilibre avec disparition d'au moins un des deux produits**.

Seconde partie : réduction de l'oxyde de nickel

1. La constante d'équilibre s'écrit :

$$K^\circ(T) = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

En prenant le logarithme de l'expression précédente, on obtient :

$$\log(p_{H_2O}) = \log(p_{H_2}) + \log(K^\circ(T))$$

À température fixée, $\log(p_{H_2O})$ est bien une fonction affine de $\log(p_{H_2})$ de pente 1 et d'ordonnée à l'origine $\log(K^\circ(T))$.

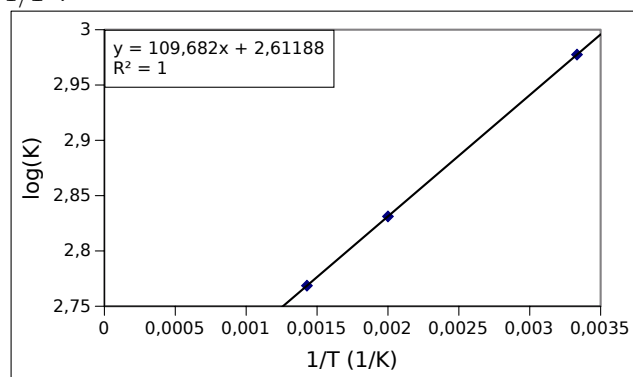
On sait d'autre part que la loi de Van't Hoff s'écrit :

$$\frac{d}{dT}(\ln(K^\circ)) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln(K^\circ) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + cste$$

Ou, sachant que $\log(x) = \ln(x)/\ln(10)$:

$$\log(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln(10)} \times \frac{1}{T} + cste'$$

On trace alors $\log(K^\circ(T))$ (donné par les ordonnées à l'origine des courbes) en fonction de $1/T$:



On constate que les points s'alignent sur une droite avec une pente :

$$-\frac{\Delta_r H^\circ}{R \ln(10)} = 109,68 \text{ K} \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -109,68 \times R \ln(10) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. La réaction étant endothermique, elle est **favorisée dans le sens direct par une baisse de la température**.

Equ035. Transformation de l'uranite en tétrafluorure d'uranium ()**

1. Les paramètres intensifs sont au nombre de 4 : p , T et les deux fractions molaires de la phase gazeuse ; les relations entre ces grandeurs sont au nombre de 2 : constante d'équilibre et $\sum_i x_i = 1$, ce qui impose une variance $v = 2$ pour le système.
2. Influence d'une augmentation de pression :

Le quotient de réaction a pour expression (en notant $n_{tot,g}$ le nombre de moles total à l'état gazeux) :

$$Q = \frac{n_{H_2O}^2 n_{tot,g}^2}{n_{HF}^4} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2$$

Partant d'une situation pour laquelle $Q_1 = K^\circ(T)$ une augmentation de pression entraîne une diminution du quotient de réaction $Q_2 < Q_1$, le retour à l'équilibre nécessite une augmentation de Q et donc une **réaction dans le sens direct**.

Plus simplement, une augmentation de pression nécessite selon la loi de modération une réaction dans le sens de la diminution d'entités gazeuses, c'est à dire une réaction dans le sens direct.

Influence d'une augmentation de la température :

On commence par déterminer l'enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(H_2O) + \Delta_f H^\circ(UF_4) - 4\Delta_f H^\circ(HF) - \Delta_f H^\circ(UO_2)$$

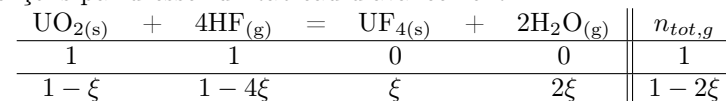
$$\Delta_r H^\circ = 2 \times (-242) + (-1921) - 4 \times (-271) - (-1085) \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -236 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après la loi de Van't Hoff, pour cette réaction exothermique, la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la température.

Partant d'une situation d'équilibre pour laquelle $Q_1 = K^\circ(T_1)$, une augmentation de la température entraîne une diminution de la constante d'équilibre $K^\circ(T_2) < K^\circ(T_1)$, le quotient de réaction doit diminuer pour rejoindre la constante d'équilibre, ce qui entraîne une **réaction dans le sens indirect**.

Plus simplement, d'après la loi de modération, pour cette réaction exothermique, une augmentation de la température favorise la réaction dans le sens endothermique, c'est à dire, dans le cas présent, dans le sens indirect.

3. Commençons par dresser un tableau d'avancement :

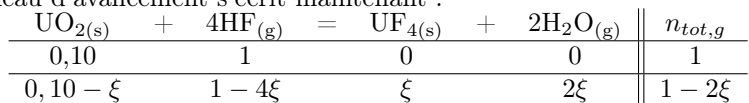


Ce qui impose pour la constante d'équilibre (avec $p_{tot} = p^\circ$) :

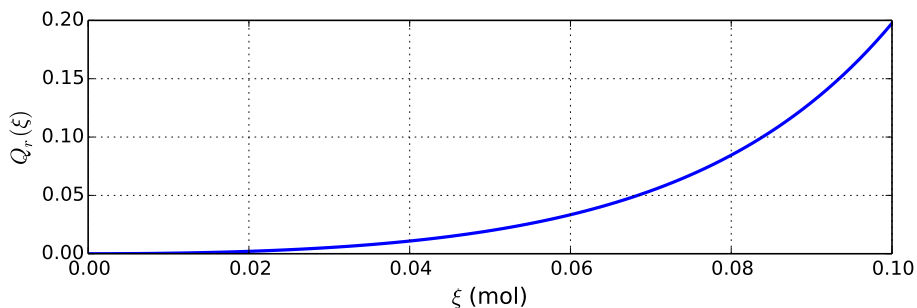
$$K^\circ = \frac{n_{H_2O}^2 n_{tot,g}^2}{n_{HF}^4} \left(\frac{p^\circ}{p_{tot}} \right)^2 = \frac{(2\xi)^2 (1 - 2\xi)^2}{(1 - 4\xi)^4} = 900 \Rightarrow \frac{2\xi(1 - 2\xi)}{(1 - 4\xi)^2} = 30$$

On obtient une équation du second degré : $484\xi^2 - 242\xi + 30 = 0$, dont on conserve la racine inférieure à l'avancement maximal ($\xi_{max} = 0,25 \text{ mol}$), c'est à dire $\xi_{eq} = 0,23 \text{ mol}$.

4. Le tableau d'avancement s'écrit maintenant :



Ce qui donne pour le quotient de réaction : $Q_r(\xi) = \frac{(2\xi)^2(1-2\xi)^2}{(1-4\xi)^4}$. Traçons cette fonction sur $\xi \in [0, 0,10]$, la dernière valeur correspondant à l'avancement maximal imposé par la quantité initiale de UO_2 .



On constate que le quotient de réaction est une fonction croissante qui ne peut atteindre la constante d'équilibre. Il y a donc **rupture d'équilibre**. La réaction est totale $\xi_f = \xi_{max} = 0,10 \text{ mol}$.

5. Partant de l'équilibre :

$$Q_1 = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot},g}^2}{n_{\text{HF}}^4} \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{tot}}} \right)^2 = K^\circ(T)$$

L'ajout d'un composant inerte augmente $n_{\text{tot},g}$ et donc le quotient de réaction. Le retour à l'équilibre nécessite une **réaction dans le sens indirect**.

Equ011. Équilibres successifs (***)

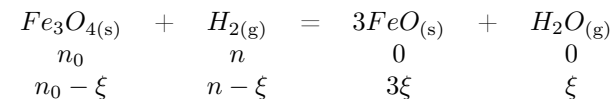
1. Les équilibres, **s'ils existent (!!!)**, ont pour constantes d'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{eq}}{p_{\text{H}_2}^{eq}} \quad \text{et} \quad K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{eq}}{p_{\text{H}_2}^{eq}}$$

Une même fraction ne pouvant avoir deux valeurs distinctes, ces équilibres sont donc **incompatibles et successifs**. Dans un premier temps, l'absence de fer solide interdit d'écrire la seconde égalité.

2. Première étape : l'équilibre (1) est le premier à se réaliser. Tant que cet équilibre existe :

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{K_1^\circ} \Rightarrow \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,31$$



Cet équilibre prend fin lorsque la totalité de l'oxyde de fer III a été consommé, soit $\xi = n_0$, à la limite d'existence de l'équilibre, on peut écrire :

$$K_1^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{n_0}{n - n_0} \Rightarrow n = n_1 = \frac{n_0(1 + K_1^\circ)}{K_1^\circ} \Rightarrow \underline{n_1 = 5,24 \text{ mol}}$$

En conclusion, pour $n \in]0; n_1 = 5,24]$, $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{K_1^\circ} = 0,31$.

Deuxième étape : L'équilibre (1) étant rompu, le rapport des pressions peut évoluer librement, selon :

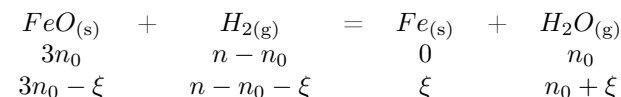
$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n - n_0}{n_0}$$

Et ceci, jusqu'à ce que le second équilibre soit réalisé, ce qui impose :

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{n_0}{n - n_0} \Rightarrow n = n_2 = \frac{n_0(1 + K_2^\circ)}{K_2^\circ} \Rightarrow \underline{n_2 = 10,4 \text{ mol}}$$

En conclusion, pour $n \in [5,24; 10,4]$, $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n - n_0}{n_0} = \frac{n - 4}{4}$

Troisième étape : le second équilibre est alors réalisé, on dresse le tableau d'avancement, en prenant garde aux valeurs initiales issues de l'équilibre précédent :



Tant que cet équilibre est réalisé :

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{K_2^\circ} \Rightarrow \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,61$$

Cet équilibre prend fin lorsque FeO est entièrement consommé, c'est à dire pour $\xi = 3n_0$. À la limite d'existence de l'équilibre, on peut écrire :

$$K_2^\circ = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} = \frac{4n_0}{n - 4n_0} \Rightarrow n = n_3 = \frac{4n_0(1 + K_2^\circ)}{K_2^\circ} \Rightarrow \underline{n_3 = 41,4 \text{ mol}}$$

En conclusion, pour $n \in]n_2 = 10,4; n_3 = 41,4]$, $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{K_2^\circ} = 1,61$.

Dernière étape : L'équilibre (2) étant rompu, le rapport des pressions peut évoluer librement, selon :

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n - 4n_0}{4n_0} = \frac{n - 16}{16}$$

On peut alors tracer une courbe récapitulative :

