

CHAPITRE V. EQUILIBRES CHIMIQUES

1. EQUILIBRE CHIMIQUE – LOI D'ACTION DE MASSE

1.1. Objectifs

Après avoir bien compris les propriétés des principales fonctions thermodynamiques et leurs applications aux corps purs, on peut maintenant envisager l'application de ces fonctions aux réactions chimiques. Comment peut-on relier la variation de l'énergie libre (enthalpie libre) et les concentrations des réactifs et des produits dans un mélange en réaction ? Quelles sont les lois qui gouvernent les réactions ?

1.2. Introduction

Soit le mélange de méthanol et d'acide acétique. Laisse à lui-même, il réagit et se transforme partiellement à la température normale en acétate de méthyle et en eau. Si l'on mélange au contraire de l'acétate de méthyle et de l'eau, le système va évoluer vers la formation de méthanol et d'acide acétique. Si, en outre, on a pris soin dans chacun des deux cas de réaliser des mélanges équimoléculaires, on obtient le même mélange final. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Les deux systèmes précédents évoluent l'un vers l'autre et atteindront un état d'équilibre dynamique. Loin d'être figés, les réactifs continuent de réagir. Il y a donc des réactions directes (de gauche à droite) et indirectes (de droite à gauche) de façon ininterrompue. On dit aussi qu'il y a un équilibre entre deux réactions. Les vitesses des deux réactions étant identiques, on obtient en apparence un état de non-réaction.

1.2.1. Définitions

On appelle mélange tout système constitué d'au moins deux corps purs. Cette définition ne présume pas que les corps purs se dissolvent ou non mutuellement l'un dans l'autre. Par exemple, si la mixture de l'eau et du pentane forme un mélange, il en est de même du chlorure de sodium, NaCl, immergé et donc solubilisé dans de l'eau.

On appelle équilibre homogène tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse. Cette phase est homogène : ses propriétés sont identiques quel que soit le lieu considéré à l'intérieur de cette phase. Par exemple, α -pinène + β -pinène constitue une phase homogène organique. Comme les réactifs ne réagissent pas entre eux, il n'y a pas d'équilibre chimique, mais seulement un équilibre physique. Le mélange de nitrate de potassium et de chlorure de sodium en solution aqueuse conduit à un équilibre chimique : $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{NaNO}_3$

On appelle équilibre hétérogène tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique faisant intervenir au moins deux phases homogènes. La dissolution d'iode dans le mélange eau-tétrachlorure de carbone conduit à une distribution d'iode entre les deux solvants. Il y a un équilibre physique. Par contre, le mélange carbone graphite + dioxyde de carbone gazeux forme l'équilibre chimique hétérogène suivant : $\text{C}(\text{graphite}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

Rappels

$G(T,P) - G(T,P_0) = RT \ln \frac{P}{P_0}$ si $P_0 = 1 \text{ atm}$ (état standard) $\Rightarrow G = G^0(T) + RT \ln P$; $G^0(T)$: enthalpie libre

molaire standard. Pour un mélange idéal de gaz parfaits, l'enthalpie libre molaire d'un constituant A_i dans le mélange est : $G_i = G_i^0(T) + RT \ln P_i$

.....

Considérons la réaction effectuée entre gaz parfaits à température et pression constantes : $(\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2)$ réactifs $\xrightarrow{}$ $(\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4)$ produits, la loi de HESS appliquée à la réaction permet de calculer la variation d'enthalpie libre de réaction : $\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} \Rightarrow \Delta G = \nu_3 G_3 + \nu_4 G_4 - \nu_1 G_1 - \nu_2 G_2$

$$\Rightarrow \Delta G = \nu_3(G_3^0 + RT \ln P_3) + \nu_4(G_4^0 + RT \ln P_4) - \nu_1(G_1^0 + RT \ln P_1) - \nu_2(G_2^0 + RT \ln P_2) =$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + \nu_3 RT \ln P_3 + \nu_4 RT \ln P_4 - \nu_1 RT \ln P_1 - \nu_2 RT \ln P_2 \Rightarrow \Delta G = \Delta G^0 + RT(\nu_3 \ln P_3 + \nu_4 \ln P_4 - \nu_1 \ln P_1 - \nu_2 \ln P_2) \Rightarrow$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT(\ln P_3^{\nu_3} + \ln P_4^{\nu_4} - \ln P_1^{\nu_1} - \ln P_2^{\nu_2}) = \Delta G^0 + RT(\ln P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4} - \ln P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}),$$

soit : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{P_3^{v_3} P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}} \right)$; équation qui s'écrit aussi sous la forme : $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i P_i^{v_i}$ avec :

ΔG^0 : variation d'enthalpie libre standard de réaction. L'évolution spontanée de la réaction est que $\Delta G < 0$:

- $\Delta G < 0$: réaction spontanée dans le sens 1 (sens direct : réactifs \rightarrow produits)
- $\Delta G > 0$: réaction spontanée dans le sens 2 (sens inverse : réactifs \leftarrow produits)
- $\Delta G = 0$: réaction chimique en équilibre chimique (réaction est arrêtée)

A l'équilibre thermodynamique : T, P, composition ne varient pas au cours du temps. Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction soit nulle : $\Delta G_T^P = 0$, d'où :

$$\Delta G^0 + RT \ln \prod_i P_i^{v_i} = 0 \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln \prod_i (P_i^{v_i})_{\text{équilibre}}, \text{ posons : } K_T = \prod_i (P_i^{v_i})_{\text{équilibre}} ; \text{ constante d'équilibre (sans}$$

dimension). Il vient : $\Delta G^0 = -RT \ln K_T$, c'est la loi d'action de masse dont l'approche expérimentale a été faite par « GULDBERG et WAAGE » à l'aide des considérations cinétiques.

Remarques :

1. on peut calculer K_T : $\Delta G^0 = -RT \ln K_T \Rightarrow K_T = \exp \left(-\frac{\Delta G^0}{RT} \right)$, connaissant $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$, et :

ΔH^0 et ΔS^0 sont tabulées.

2. la constante d'équilibre thermodynamique K_T ne dépend que de la température (puisque $\Delta G_T = \Delta G_T^0$: ne dépend que de T).
3. l'enthalpie libre standard de réaction ΔG^0 peut être également calculée à partir des enthalpies libres de formation ΔG_f^0 . La loi de HESS donne : $\Delta G^0 = \Delta G_f^0(\text{produit}) - \Delta G_f^0(\text{réactif})$ et par analogie à ΔH_f^0 ,

$$\Delta G_f^0(\text{élément}) = 0 \quad \exp: \Delta G_f^0(C_{\text{graphite}}) = 0 \text{ à } 298 \text{K}.$$

1.3. Constantes thermodynamiques K_a, K_T, K_P, K_c et K_γ

Loi de LEWIS : L'activité d'un composé faisant partie d'un mélange gazeux est égale à la pression partielle de ce composé gazeux multipliée par le coefficient d'activité du gaz à la pression totale du mélange. $a_i = P_i \gamma_i = x_i P \gamma_i$ où x_i est la fraction molaire du gaz i, P est la pression totale, et γ_i est le coefficient d'activité. Pour : un gaz parfait $a_i = P_i$, corps pur (solide, liquide, solvant) $a_i = 1$, soluté (molécules ou ions) très dilué $a_i = c_i$ (c_i : concentration de A_i).

Dans un gaz, $a = P \gamma$ où a est l'activité ou encore appelé la fugacité, P est la pression partielle, et γ est le coefficient d'activité.

1.3.1. Constantes thermodynamiques à l'équilibre ou d'équilibre (K_a)

Soit la réaction $a A + b B \rightleftharpoons l L + m M$

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \right) \Rightarrow \Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{(P\gamma)_L^l (P\gamma)_M^m}{(P\gamma)_A^a (P\gamma)_B^b} \right) \Rightarrow \Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_L^l P_M^m \gamma_L^l \gamma_M^m}{P_A^a P_B^b \gamma_A^a \gamma_B^b} \right)$$

Dans cette équation, a_A est l'activité du réactif A,...

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que la variation d'énergie libre au cours de la réaction soit nulle :

$$\Delta G_T^P = 0 \text{ et } \Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_L^l P_M^m \gamma_L^l \gamma_M^m}{P_A^a P_B^b \gamma_A^a \gamma_B^b} \right) \Rightarrow \Delta G_T^0 = -RT \ln \left(\frac{P_L^l P_M^m \gamma_L^l \gamma_M^m}{P_A^a P_B^b \gamma_A^a \gamma_B^b} \right)$$

À température donnée, la valeur du membre de droite de l'équation est constante.

$$K_a = \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} = \frac{P_L^l P_M^m \gamma_L^l \gamma_M^m}{P_A^a P_B^b \gamma_A^a \gamma_B^b} \text{ On pose } K_P = \frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b} \quad \text{et } K_\gamma = \frac{\gamma_L^l \gamma_M^m}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \Rightarrow K_a = K_P * K_\gamma.$$

K_a est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des activités de chacun des constituants de l'équilibre. K_P est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des pressions partielles. K_γ est la constante d'équilibre mesurée ou exprimée en fonction des coefficients d'activité. Pour un gaz réel, cette valeur dépend de la pression totale. Pour un gaz parfait : $K_\gamma = 1$ et $K_a = K_P$. En général, pour un gaz réel, $K_\gamma = 1$ tant et aussi longtemps que la pression totale reste inférieure à 10 atmosphères. D'où : $K_a = K_P = K_T$, Il faut noter que : K_a (réaction directe) = $1 / K_a$ (réaction inverse).

1.3.2. Expression de K_P et de K_C

En phase gazeuse, selon la loi de MARIOTTE, $P = (n/V) RT = c RT$ où c représente le nombre de moles par unité de volume. $K_P = \frac{P_L^l P_M^m}{P_A^a P_B^b} = \frac{(cRT)_L^l (cRT)_M^m}{(cRT)_A^a (cRT)_B^b} = \frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b} (RT)^l (RT)^m (RT)^{-a} (RT)^{-b}$, on a : $K_P = K_C (RT)^{\Delta v}$, avec : $\Delta v = l + m - a - b$, Si $\Delta v = 0$, $\Rightarrow (RT)^{\Delta v} = 1$ et $K_P = K_C$, La transformation se fait à volume constant.

1.3.3. Expression de K_P en fonction de K_y (y représente la fraction molaire)

$$y_x = \frac{n_x}{n_A + n_B + n_C + \dots} = \frac{n_x}{n} = \frac{P_x}{P}$$

L'équation précédente peut se réécrire sous la forme : $K_C = K_P (RT)^{-\Delta v} = \frac{c_L^l c_M^m}{c_A^a c_B^b}$

Comme $c_x = n_x/V$, $y_x = n_x/n$ et $PV = n RT \Rightarrow y_x = c_x (V/n) = c_x (RT/P)$

$$K_y = \frac{y_L^l \cdot y_M^m \dots}{y_A^a \cdot y_B^b \dots} = K_P (RT)^{-\Delta v} \frac{P^{-\Delta v}}{(RT)^{-\Delta v}}$$

$$K_y = K_P P^{-\Delta v}$$

Si à nouveau, la variation de molécularité de la réaction est nulle, $\Delta v = 0$, $\Rightarrow K_y = K_P$ puisque $P^{-\Delta v} = 1$.

Il faut noter que : K_T ne dépend que de la température T , ainsi que pour K_P et K_C , par contre $K_y = f(T, P)$.

2. Variation de K_P et de ($K_a = K_T$) avec T - Équation de VAN'T HOFF

Relation de GIBBS-HELMOLTZ s'obtient de : $G = H - TS \Leftrightarrow H = G + TS$ et

comme : $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP = -SdT + VdP$ donc : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

C'est l'équation de GIBBS-HELMOLTZ énoncée en 1872. La même équation peut s'appliquer aux variations de grandeurs thermodynamiques, par exemple celles survenant au cours d'une réaction chimique, donc en changeant les fonctions G et H par leur variation ΔG et ΔH . On peut aussi calculer les équations suivantes :

Dérivons la fonction G/T par rapport à la température T , on obtient : $\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2}$

$\Rightarrow G = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et $G = T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + H \Rightarrow -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P + G - H = G \Rightarrow H = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$ ou

encore : $\frac{H}{T^2} = - \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P$, A l'équilibre, l'équation $\Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b}$ peut se réécrire sous la forme :

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$$

$\Rightarrow \ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K_a}{dT} = -\frac{1}{R} \left[\frac{d(\Delta G_T^0/T)}{dT}\right]$, mais d'après la relation de GIBBS-HELMOLTZ :

$$\left[\frac{d(\Delta G_T^0/T)}{dT}\right] = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \Rightarrow \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \text{ dans le cas d'un gaz parfait, } K_a = K_P = K_T, \text{ d'où } \frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

C'est l'équation de VAN'T HOFF (1884). Cette équation permet de prévoir facilement l'influence de la température sur un équilibre ($RT^2 > 0$).

Pour intégrer cette équation, il faut non seulement connaître la variation de l'enthalpie standard de réaction, ΔH° , mais également les variations de ΔH° avec la température : $\Delta H^\circ = f(T)$. En considérant l'intervalle de température assez petit, on peut supposer que ΔH° est constant.

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d \ln K_T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \ln K_T \Big|_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow \boxed{\ln \left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right]}$$

2.1. Autre forme de l'équation de VAN'T HOFF

On se souvient de l'équation : $K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$

De plus, $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ avec $P\Delta V = \Delta v RT$ car ($PV = nRT$)

$$\ln K_{C,T} = \ln K_{P,T} - \Delta v \ln RT \Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\Delta v}{T} = \frac{\Delta H_0^T}{RT^2} - \frac{P\Delta V}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_0^T - P\Delta V}{RT^2} = \frac{\Delta U}{RT^2} \Rightarrow$$

$\boxed{\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}}$, La constante d'équilibre par rapport aux concentrations, K_c , joue par rapport à l'énergie interne le même rôle que la constante d'équilibre K_p par rapport à l'enthalpie.

3. La loi de LE CHATELIER - BRAUN

« Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer »

Considérons un système à deux températures différentes T et T' ,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_{P,T} \quad \text{et} \quad \Delta G_{T'}^0 = -RT' \ln K_{P,T'} \quad \text{Ou encore :} \quad \frac{-\Delta G_T^0}{RT} = \ln K_{P,T} \quad \text{et} \quad \frac{-\Delta G_{T'}^0}{RT'} = \ln K_{P,T'}$$

$$\ln K_{P,T} = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{T \Delta S_T^0}{RT} \quad \text{et} \quad \ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta H_{T'}^0}{RT'} + \frac{T' \Delta S_{T'}^0}{RT'}$$

$$\ln K_{P,T} = \frac{-\Delta H_T^0}{RT} + \frac{\Delta S_T^0}{R} \quad \text{et} \quad \ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta H_{T'}^0}{RT'} + \frac{\Delta S_{T'}^0}{R}$$

Supposons que les températures T et T' soient proches de telle manière que les enthalpies et les entropies de réaction ne changent pas :

$$\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{T'}^0, \quad \text{et} \quad \Delta S_T^0 \approx \Delta S_{T'}^0,$$

$$\ln K_{P,T} - \ln K_{P,T'} = \frac{-\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) + \frac{\Delta S_T^0}{R} - \frac{\Delta S_{T'}^0}{R}$$

$$\ln K_{P,T} = \ln K_{P,T'} + \frac{-\Delta H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

1. Supposons que la réaction soit exothermique : la variation d'enthalpie est négative, $\Delta H < 0$ et que $T' > T \Rightarrow \ln K_{P,T} > \ln K_{P,T'}$: Autrement dit, la constante d'équilibre décroît lorsque la température T croît : l'équilibre se déplace vers la gauche quand la température croît.

2. Supposons que la réaction soit endothermique : la variation d'enthalpie est positive $\Delta H > 0$ et que $T' > T \Rightarrow \ln K_{P,T} < \ln K_{P,T'}$: Autrement dit, la constante d'équilibre croît lorsque la température T croît : l'équilibre se déplace vers la droite quand la température croît.

Dans chaque cas, pour contrer l'élévation de température, le système tend à absorber de l'énergie.

Si l'on applique un stress à un système en équilibre, celui-ci réagit de manière à éliminer ce stress, de façon à annihiler la déformation imposée. Ce principe est aussi aisément vérifiable dans le cas où la déformation appliquée est une variation de pression.

4. Effet de gaz inerte

a. À haute pression, l'ajout d'un gaz inerte modifie les coefficients d'activité γ_i et donc la valeur de la constante d'équilibre K_γ .

b. À faible pression, il n'y a pas d'effet de cette nature (ou celui-ci est marginal). Il y a cependant changement des pressions partielles tout comme de la pression totale.

4.a. Si le système opère à volume constant

Écrivons l'expression de la constante K_P :

$$K_P = \frac{(y_L P)^\ell \cdot (y_M P)^m \dots}{(y_A P)^a \cdot (y_B P)^b \dots} = \frac{\left(\frac{n_L}{n} P\right)^\ell \cdot \left(\frac{n_M}{n} P\right)^m \dots}{\left(\frac{n_A}{n} P\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{n} P\right)^b \dots}$$

Car $y_i = n_i / n$ et $n = n_A + n_B + \dots + n_L + n_M + \dots$. Donc,

$$K_P = \frac{\left(\frac{n_L}{n} P\right)^\ell \cdot \left(\frac{n_M}{n} P\right)^m \dots}{\left(\frac{n_A}{n} P\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{n} P\right)^b \dots} = \frac{(n_L)^\ell \cdot (n_M)^m \dots \cdot P^{\Delta v}}{(n_A)^a \cdot (n_B)^b \dots \cdot n^{\Delta v}}$$
$$K_P = \frac{n_L^\ell \cdot n_M^m \dots \left(\frac{P}{n}\right)^{\Delta v}}{n_A^a \cdot n_B^b \dots}$$

Si le volume V est constant, quand le nombre n croît, la pression P croît également et n est proportionnel à P : $n \propto P$. Il en résulte que le rapport P/n est constant quel que soit n . Il n'y a donc pas d'effet.

⇒ Dans un système opérant à volume constant (système isochore) l'ajout d'un gaz inerte n'a pas d'effet sur la réaction.

4.b. Si le système opère à pression constante

Dans le cas de système isobare, trois cas se présentent.

4.b.1. Si la molécularité ne change pas au cours de la réaction, si $\Delta v = 0$, lorsqu'on ajoute un gaz inerte, le rapport $(P/n)^{\Delta v} = 1$ et il n'y a pas d'effet sur la réaction.

4.b.2. $\Delta v > 0$, quand n croît, le précédent rapport décroît. Pour compenser cette décroissance et afin de respecter la constante d'équilibre, le rapport :

$$\frac{n_L^\ell \cdot n_M^m \dots}{n_A^a \cdot n_B^b \dots}$$

doit croître. Il doit donc y avoir déplacement d'équilibre vers la droite et donc une augmentation dans la formation des produits.

4.b.3. $\Delta v < 0$, quand n croît, le rapport $(P/n)^{\Delta v}$ croît.

Pour compenser cette croissance et afin de respecter la constante d'équilibre, le rapport

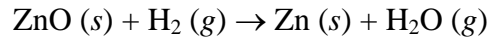
$$\frac{n_L^\ell \cdot n_M^m \dots}{n_A^a \cdot n_B^b \dots}$$

doit décroître. Il doit donc y avoir déplacement d'équilibre vers la gauche. En d'autres termes, il y a diminution dans la formation des produits.

5. Constante d'équilibre pour une réaction hétérogène

Ces réactions sont industriellement nombreuses et économiquement importantes. Elles incluent les réactions de décomposition d'oxydes, de carbonates, d'hydrates salins, ...

Soit la réaction



L'équation

$$K_a = \frac{a_L^{\ell} a_M^m}{a_A^a a_B^b \dots}$$

S'écrit

$$K_a = \frac{a_{\text{Zn(s)}} a_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{a_{\text{ZnO(s)}} a_{\text{H}_2\text{(g)}}$$

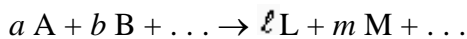
L'activité d'un solide pur ou d'un liquide pur est égale à l'unité jusqu'à de hautes pressions et pratiquement à toutes températures.

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{a_{\text{H}_2\text{(g)}}} \approx \frac{P_{\text{H}_2\text{O(g)}}}{P_{\text{H}_2\text{(g)}}$$

On peut donc ignorer les solides et les liquides purs dans l'établissement de la constante d'équilibre.

Démonstration thermodynamique :

Soit la réaction



Et supposons que les constituants A, B, .. L, M, .. se partagent en deux groupes :

a- des solides ou liquides purs distingués par l'indice i, et b- des gaz parfaits distingués par l'indice j.

$\Delta G_T^P = \sum_i (G_T^P) + \sum_j (G_T^P)$ avec $(G_T^P)_j = (G_T^0)_j + RT \ln P_j$; Pour un solide ou un liquide pur, la variation de

l'énergie libre avec la pression est négligeable. Donc, $(G_T^P)_i = (G_T^0)_i \Rightarrow \Delta G_T^P = \sum_i (G_T^P) + \sum_j (G_T^0)_j + \sum_j RT \ln P_j$.

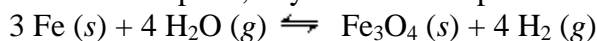
À l'équilibre, la variation de l'énergie libre est nulle : $\Delta G_T^P = 0 \Rightarrow \sum_j RT \ln P_j = - \left[\sum_i (G_T^0)_i + \sum_j (G_T^0)_j \right]$

Conclusion :

$$\frac{P_L^{\ell} \cdot P_M^m \dots}{P_A^a \cdot P_B^b \dots} = K_P = e^{-\Delta G_T^0 / RT}$$

Dans l'expression de la constante K_P , on ne tient compte que des pressions partielles des composés gazeux. Par contre, dans l'expression de ΔG , tous les composants interviennent.

Exemple 1, oxydation du fer par l'eau. L'équilibre suivant gouverne le système :



$$K_P = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = e^{-\Delta G_T^0 / RT}$$

$$\Delta G_T^0 = 4 \overline{G}_T^0(\text{H}_2) + \overline{G}_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) - 3 \overline{G}_T^0(\text{Fe}) - 4 \overline{G}_T^0(\text{H}_2\text{O})$$

On aurait pu écrire :

$$K_P = \frac{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{1 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Il aurait alors fallu comprendre que dans la phase solide Fer, il n'y a que du fer et que sa pression hypothétique est de un (1) atmosphère ou encore, ce qui est plus juste, que son activité thermodynamique est égale à l'unité.