

Méthodologie : détermination de la composition chimique d'un système dans son état final :

I- Cas classique : 1 seul équilibre en phase homogène

Si tous les composés présents sont à l'état gazeux et/ou dissous (solutés) alors l'EF est nécessairement un état d'équilibre chimique.

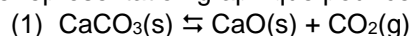
- 1- Ecrire le tableau d'avancement en introduisant ξ_{eq} . Si la quantité initiale n'est pas donnée, alors introduire le taux de dissociation d'un des réactifs : $\alpha_{i,eq} = \frac{n_{i,0} - n_{i,eq}}{n_{i,0}}$
- 2- Ecrire la condition d'équilibre $K=Q_{eq}$, Q_{eq} étant fonction de ξ_{eq} ou $\alpha_{i,eq}$
- 3- Résoudre l'équation correspondante et déterminer ξ_{eq} ou $\alpha_{i,eq}$

II- Cas NON classique : 1 seul équilibre avec au moins 1 réactif pur dans une phase condensée (souvent 1 solide)

Alors risque de rupture d'équilibre ! Si c'est le cas impossible d'appliquer $K=Q_{eq}$

- 1- Faire l'hypothèse que l'on est à l'équilibre
- 2- Appliquer le I- et déterminer ξ_{eq}
- 3- Vérifier l'hypothèse :
 - a. $\xi_{eq} < \xi_{max} \Rightarrow$ l'hypothèse était la bonne et l'ex est terminé !
 - b. $\xi_{eq} > \xi_{max} \Rightarrow$ l'hypothèse était fausse. On n'est pas à l'équilibre chimique : il y a rupture d'équilibre et $\xi = \xi_{max}$. On redétermine les quantités finales avec le nouveau ξ .

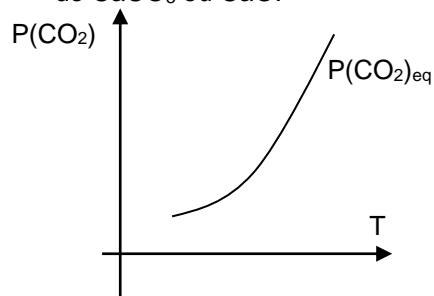
Une représentation graphique pour certains cas:



$V=1$

$K(T) = P(\text{CO}_2)_{eq} / P^\circ$

Cette courbe sépare 2 domaines, associer chaque domaine à l'existence de CaCO_3 ou CaO .



III- Cas NON classique : 2 équilibres

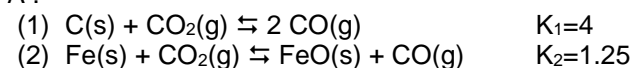
A- Sont-ils simultanés ou successifs ?

1^{er} critère : la variance :

- Si $v < 0 \Rightarrow$ équilibres simultanés impossible \Rightarrow équilibres successifs
- Si $v = 0 \Rightarrow$ les 2 équilibres peuvent être simultanés mais que dans des COP uniques
- Si $v \geq 1 \Rightarrow$ A priori les 2 équilibres peuvent être simultanés

2^{ème} critère : les 2 constantes d'équilibre peuvent-elles être vérifiées simultanément ?

Ex A :



Inconnues :

Contraintes physiques :

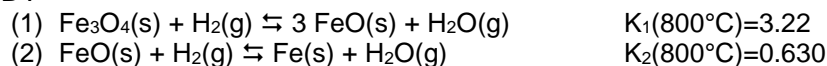
Contraintes chimiques :

$V=$

Compatibilité des lois de Gulberg et Waage :

Chap T-5 : méthodologie : comment calculer les quantités de matière à d'équilibre

Ex B :



Inconnues :

Contraintes physiques :

Contraintes chimiques :

V=

Compatibilité des lois de Gulberg et Waage :

⇒ les 2 équilibres ne peuvent être simultanés : on a d'abord (1) puis (2).

Rmq : P n'est pas facteur d'équilibre, car chaque Q_i en est indépendant. Donc bien qu'on ait la liberté de choisir sa valeur, elle ne modifiera en rien l'équilibre.

B- Cas de 2 équilibres successifs :

On se ramène au cas I :

On écrit 2 tableaux d'avancement, avec un avancement ξ_1 et un avancement ξ_2 . Au plus 1 des équilibres ne peut avoir lieu ⇒ il faut trouver lequel.

Ex : Dans le cas B. On travaille à 800°C et sous P° .

Donner la composition à l'équilibre dans les 4 cas suivants, où on introduit :

a) 5 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et 1 mol de $\text{H}_2(\text{g})$

b) 5 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et 10 mol de $\text{H}_2(\text{g})$

c) 5 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et 20 mol de $\text{H}_2(\text{g})$

d) 5 mol de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et 60 mol de $\text{H}_2(\text{g})$

Dans tous les cas :

	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	3 $\text{FeO}(\text{s})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
EI	5		n		0		0
EF							

⇒ $\xi_{\max 1} =$

	$\text{FeO}(\text{s})$	+	$\text{H}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{s})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
EI							
EF							

⇒ $\xi_{\max 2} =$

Si on est à l'équilibre :

$K_1=Q_{\text{eq},1} =$

$K_2=Q_{\text{eq},2} =$

	a)	b)	c)	d)
$\xi_{\text{eq}1}$				
Equilibre chimique 1 (OUI/NON)				
$\xi_{\text{réel}1}$				
$\xi_{\text{eq}2}$				
Equilibre chimique 2 (OUI/NON)				
$\xi_{\text{réel}2}$				

Rmq : Etude de $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ en fonction de n

1/ L'équilibre 1 est atteint tant que $\xi_{\text{eq}1} = n \times K_1 / (1 + K_1) < \xi_{\max 1} = 5 \text{ mol}$, cad tant que $n < 3.82 \text{ mol}$, alors $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = K_1 = 3.22$.

Chap T-5 : méthodologie : comment calculer les quantités de matière à d'équilibre

(tant que l'équilibre 1 est atteint $Q_1=Q_2=K_1 = 3.22 > K_2$, donc $A_2 < 0$, donc l'équilibre 2 n'est pas atteint)

$\forall n > 3.82$ mol, il y a rupture d'équilibre 1 et $\xi_{réel1} = \xi_{max1} = 5$ mol.

2/ Quelles sont les conditions pour que l'équilibre 2 soit atteint :

il faut qu'il y ait :

- assez de quantités de matière pour que l'équilibre 2 soit atteint (cad $\xi_{eq2} > 0$)
- mais pas trop pour qu'il ne soit pas rompu (cad $\xi_{eq2} < 3\xi_{réel1}$).

Il est atteint quand $K_2=Q_2 \Rightarrow \xi_{eq2}=(K_2(n-\xi_{réel1})-\xi_{réel1})/(K_2+1)=n \times K_2/(1+K_2)-\xi_{réel1}$

Or lorsque l'eq 2 est atteint, l'eq 1 est rompu $\Rightarrow \xi_{réel1}=\xi_{max1}=5$ mol

Donc $0 < \xi_{eq2}=(K_2(n-5)-5)/(K_2+1) < 3\xi_{réel1} = 15$ mol

Soit $12.9 < n < 51.7$

Si l'équilibre 2 est atteint alors $p(H_2O)/p(H_2)=K_2 = 0.630$.

Donc en résumé :

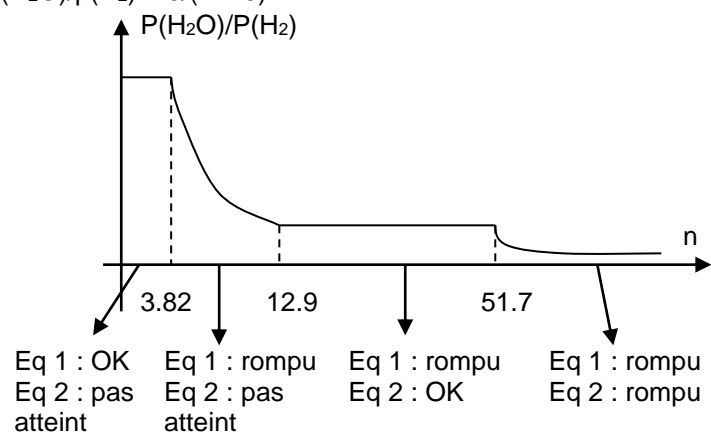
si $n < 3.82$ mol, l'eq 1 est atteint mais pas le 2 $\Rightarrow p(H_2O)/p(H_2)=K_1=3.22=$ constante

si $3.82 < n < 12.9$, il y a rupture de 1 ($\xi_{réel1}=5$ mol) et pas encore équilibre de 2 ($\xi_{réel2}=0$ mol) $\Rightarrow p(H_2O)/p(H_2)=5/(n+5)$

si $12.9 < n < 51.7$ mol, il y a rupture de 1 ($\xi_{réel1}=5$ mol) et l'eq 2 est atteint $\Rightarrow p(H_2O)/p(H_2)=K_2=0.630=$ constante'

si $n > 51.7$ mol, il y a rupture des 2 équilibres ($\xi_{réel1}=5$ mol et $\xi_{réel2}=15$ mol)

$\Rightarrow p(H_2O)/p(H_2)=25/(n+25)$



C- Cas de 2 équilibres simultanés

On écrit 1 tableau d'avancement, avec un avancement ξ_1 et un avancement ξ_2 .

Ex : dans le cas A



Dans un volume de 20L, à 1020K, on introduit 1 mol de Fe, 1 mol de C et 1.2 mol de CO_2 . Calculer α et β les avancements des réactions (1) et (2).

	C	CO_2	CO	Fe	FeO
EI	1	1.2	0	1	0
Av1					
Av2					
EF					

A l'équilibre :

$K_1 =$

$K_2 =$

IV- Cas NON classiques :

Grande variabilité dans les exercices