

**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.

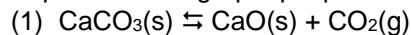
- 1- Ecrire le tableau d'avancement en introduisant  $\xi_{eq}$ . Si la quantité initiale n'est pas donnée, alors introduire le taux de dissociation d'un des réactifs :  $\alpha_{i,eq} = \frac{n_{i,0} - n_{i,eq}}{n_{i,0}}$
- 2- Ecrire la condition d'équilibre  $K = Q_{eq}$ ,  $Q_{eq}$  étant fonction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

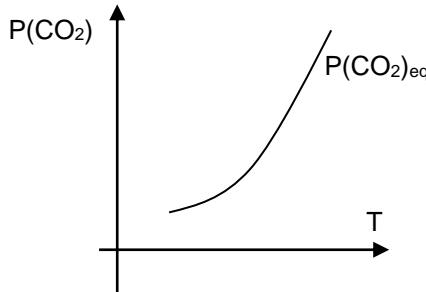
Une représentation graphique pour certains cas:



$V=1$

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

Cette courbe sépare 2 domaines, associer chaque domaine à l'existence de  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{CaO}$ .



**III- Cas NON classique : 2 équilibres**

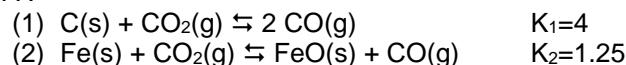
A- Sont-ils simultanés ou successifs ?

**1<sup>er</sup> 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<sup>ième</sup> critère : les 2 constantes d'équilibre peuvent-elles être vérifiées simultanément ?**

Ex A :



Inconnues :

Contraintes physiques :

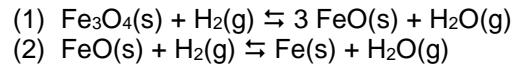
Contraintes chimiques :

$V=$

Compatibilité des lois de Gulberg et Waage :

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

Ex B :



$$K_1(800^\circ\text{C}) = 3.22$$

$$K_2(800^\circ\text{C}) = 0.630$$

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  $\xi_1$  et un avancement  $\xi_2$ .** Au plus 1 des équilibres ne peut avoir lieu ⇒ il faut trouver lequel.

Ex : Dans le cas B. On travaille à  $800^\circ\text{C}$  et sous  $P^\circ$ .

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					

$$\Rightarrow \xi_{\max 1} =$$

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

$$\Rightarrow \xi_{\max 2} =$$

Si on est à l'équilibre :

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

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

	a)	b)	c)	d)
$\xi_{\text{eq}1}$				
Équilibre chimique 1 (OUI/NON)				
$\xi_{\text{réel}1}$				
$\xi_{\text{eq}2}$				
Équilibre 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  $\xi_{\text{eq}1} = n \times K_1 / (1 + K_1) < \xi_{\max 1} = 5 \text{ mol}$ , c'est à dire 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)

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

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  $\xi_{\text{eq}2} > 0$ )
- mais pas trop pour qu'il ne soit pas rompu (cad  $\xi_{\text{eq}2} < 3\xi_{\text{réel}1}$ ).

Il est atteint quand  $K_2=Q_2 \Rightarrow \xi_{\text{eq}2}=(K_2(n-\xi_{\text{réel}1})-\xi_{\text{réel}1})/(K_2+1)=n\times K_2/(1+K_2)-\xi_{\text{réel}1}$

Or lorsque l'éq 2 est atteint, l'éq 1 est rompu  $\Rightarrow \xi_{\text{réel}1}=\xi_{\text{max}1}=5 \text{ mol}$

Donc  $0 < \xi_{\text{eq}2}=(K_2(n-5)-5)/(K_2+1) < 3\xi_{\text{réel}1} = 15 \text{ mol}$

Soit  $12.9 < n < 51.7$

Si l'équilibre 2 est atteint alors  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=K_2 = 0.630$ .

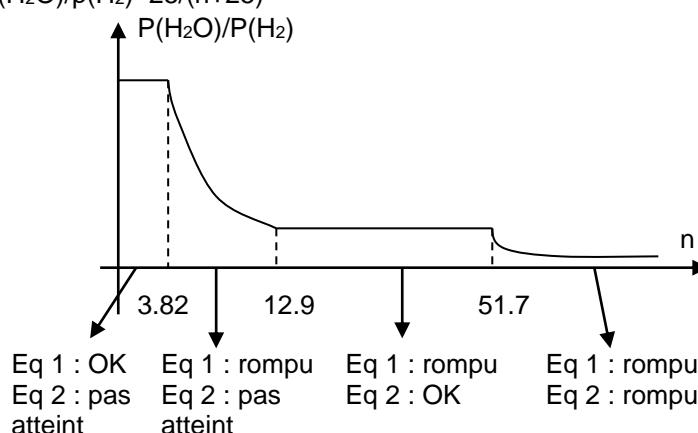
Donc en résumé :

si  $n < 3.82 \text{ mol}$ , l'éq 1 est atteint mais pas le 2  $\Rightarrow p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=K_1=3.22=\text{constante}$

si  $3.82 < n < 12.9$ , il y a rupture de 1 ( $\xi_{\text{réel}1}=5 \text{ mol}$ ) et pas encore équilibre de 2 ( $\xi_{\text{réel}2}=0 \text{ mol}$ )  $\Rightarrow p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=5/(n+5)$

si  $12.9 < n < 51.7 \text{ mol}$ , il y a rupture de 1 ( $\xi_{\text{réel}1}=5 \text{ mol}$ ) et l'éq 2 est atteint  $\Rightarrow p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=K_2=0.630=\text{constante'}$

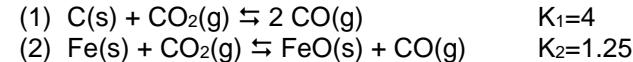
si  $n > 51.7 \text{ mol}$ , il y a rupture des 2 équilibres ( $\xi_{\text{réel}1}=5 \text{ mol}$  et  $\xi_{\text{réel}2}=15 \text{ mol}$ )  $\Rightarrow p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)=25/(n+25)$



### C- Cas de 2 équilibres simultanés

On écrit 1 tableau d'avancement, avec un avancement  $\xi_1$  et un avancement  $\xi_2$ .

Ex : dans le cas A



Dans un volume de  $20\text{L}$ , à  $1020\text{K}$ , on introduit 1 mol de Fe, 1 mol de C et  $1.2 \text{ mol de CO}_2$ . Calculer  $\alpha$  et  $\beta$  les avancements des réactions (1) et (2).

	C	$\text{CO}_2$	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