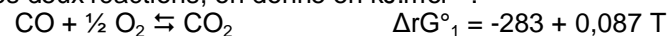


Exercice 1 : Obtention du dihydrogène

Pour les deux réactions, on donne en kJ.mol^{-1} :



En déduire les conditions opératoires d'obtention de H_2 à partir de CO et H_2O .

Exercice 2 : Le germanium donne deux oxydes, GeO et GeO_2 ; on donne en kJ.mol^{-1} :



- Tracer le diagramme d'Ellingham du germanium et de ces oxydes
- Le monoxyde de germanium se dismute-t-il ?
- On oxyde Ge par l'air ($\text{O}_2 + 4 \text{N}_2$) sous $p = 1$ bar. Quel oxyde obtient-on selon la température ?

Exercice 3 : Couples Fe/FeO et Ni/NiO

On donne, à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{FeO}) = -266,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiO}) = -239,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

	Fe	FeO	Ni	NiO	O ₂
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	27.3	57.5	29.9	38.0	205.0

- Tracer, sur le même graphe, le diagramme d'Ellingham des couples Fe/FeO et Ni/NiO , sur l'intervalle de température [500 K, 1500 K].
- On introduit dans une enceinte initialement vide de volume constant $V=10$ L, à $T=1000$ K fixée, 0,1 mole de Fe et 0,2 mole de NiO . Donner la pression partielle de O_2 à l'équilibre et porter le point représentatif de l'équilibre sur le diagramme d'Ellingham précédent. Donner la composition en mole de cet état d'équilibre. On supposera que les réactions devant avoir lieu à 1000 K ne sont pas bloquées cinétiquement.

Exercice 4 :

Les grandeurs molaires standard (enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ$, entropie absolue S°) de l'aluminium, du silicium et de leurs oxydes sont indiquées ci-dessous, pour la température de référence $T = 298$ K.

Composé	O ₂ (g)	Al (s)	Al ₂ O ₃ (s)	Si(s)	SiO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-1676	0	-910.7
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	205.0	28.4	50.9	18.8	41.5

- Etablir pour $T < 1400$ K, les équations $\Delta_r G^\circ_1(T)$ et $\Delta_r G^\circ_2(T)$ d'oxydation de l'aluminium et du silicium, ramenées à la combinaison d'une mole de dioxygène.
 - Montrer, à l'aide du diagramme d'Ellingham correspondant, qu'il est déconseillé de faire fondre l'aluminium dans un creuset en silice.
 - Evaluer la valeur numérique de la pression minimale de dioxygène nécessaire, à $T = 1400$ K, pour que débute l'oxydation:
 - de l'aluminium pur;
 - d'un alliage Fe-Al présentant une activité en aluminium égale à 10^{-2} .
- Donnée : $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Al}) = 10.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}}(\text{Al}) = 932 \text{ K}$ $T_{\text{fus}}(\text{Si}) = 1410 \text{ K}$.

Exercice 5 : Stabilité des oxydes de plomb

Données :

Composé	O ₂ (g)	Pb (s)	PbO(s)	Pb ₃ O ₄ (s)	PbO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-219.1	-718.7	-277.5
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	205.0	64.8	66.5	211.4	68.4

Par ailleurs le plomb fond à 600K et $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Pb}) = 5.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Construire le diagramme d'Ellingham du plomb et de ses 3 oxydes. Observe t-on une réaction de dismutation ?
- On traite à 700K du Pb par de l'air sous $P^\circ = 1$ bar. Quel oxyde obtient-on ?
- Dans un récipient initialement vide, de volume $V=10$ L et maintenu à 700K, on introduit 1 mole de Pb et 1 mole de O_2 . Déterminer l'état final.

Exercice 6 : Equilibre de Boudouard

Données : (à 298 K)

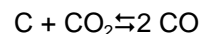
	O ₂	C	CO	CO ₂
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	0	-110.5	-393.5
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205.0	5.7	197.7	213

A. 1. Tracer le diagramme d'Ellingham pour les couples CO/C, CO₂/C et CO₂/CO

2. En déduire le domaine de stabilité des deux oxydes de carbone.

B. Un haut fourneau, destiné à l'élaboration industrielle de la fonte, est constamment alimenté en carbone.

Le carbone y est donc en excès, et l'état d'équilibre final du système dans lequel le carbone est oxydé par le dioxygène est décrit par l'équilibre de Boudouard :



Le dioxygène, en défaut par rapport au carbone, n'apparaît pas dans ce bilan (considéré comme quasiment épuisé à l'équilibre).

Le mélange gazeux n'est composé que de CO et de CO₂ ; on note $x(\text{CO})$ et $x(\text{CO}_2)$ leurs fractions molaires.

1. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction de l'équilibre de Boudouard en fonction de T.

2. Quelle est la variance du système décrit par l'équilibre de Boudouard ? La température et la pression de travail étant fixées, combien de degrés de liberté reste-t-il au système ?

3. Dans quel sens se déplace l'équilibre :

- dans le cas d'une diminution isotherme de la pression ?
- Dans le cas d'un refroidissement isobare ?

4. a. Exprimer la constante d'équilibre thermodynamique associée à l'équilibre de Boudouard en fonction des pressions partielles en CO et en CO₂.

b. Exprimer la relation liant $x(\text{CO})$ et $x(\text{CO}_2)$

c. En déduire l'expression de la constante d'équilibre en fonction de $x(\text{CO})$ seul (on prendra comme pression totale $P = 1 \text{ bar}$)

Remplir le tableau suivant :

T (K)	700	800	900	1000	1100	1200	1300
$x(\text{CO})$							

Tracer la courbe $x(\text{CO}) = f(T)$, nommée courbe de Boudouard.

5. Dans quel sens évolue le système pour un point du plan précédent situé au dessus de la courbe de Boudouard ? Et au dessous ?

6. D'après la courbe de Boudouard, la production de CO est-elle favorisée à haute ou basse température ? Ce résultat est-il en accord avec le diagramme d'Ellingham ?