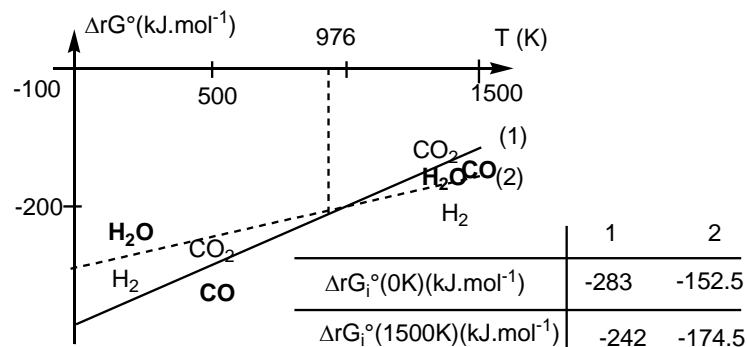


Exercice 1 :



On voit sur le diagramme d'Ellingham, qu'il existe une température d'inversion tel que $\Delta rG^\circ(T_i)=0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Où ΔrG° est associée à la réaction $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$: (1) - (2). $T_i=976K$.

Pour $T > 976K$, H_2O et CO ont des domaines de stabilité conjoints. La réaction d'obtention de H_2 est donc défavorisée thermodynamiquement.

A l'inverse, pour $T < 976K$ H_2O et CO ont des domaines de stabilité disjoints. La réaction d'obtention de H_2 est donc favorisée thermodynamiquement.

Il faut donc travailler à $T < 976K$.

Exercice 2 :

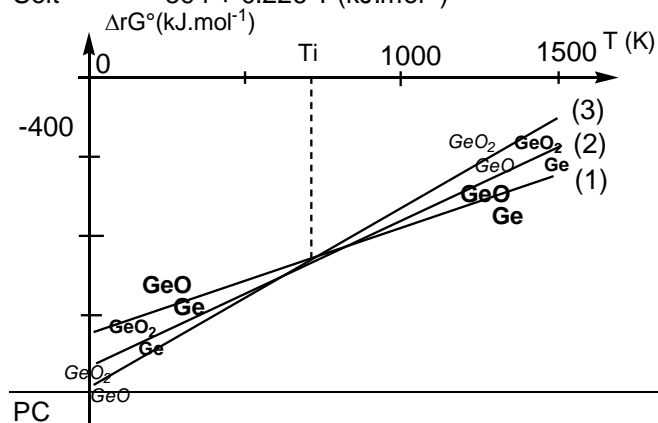
1. On peut envisager 1 3^{ième} couple :
(GeO_2/GeO) : $2 GeO + O_2 \rightarrow 2 GeO_2$ (3)

(3)=2×(2)-(1)

D'où $\Delta rG^\circ_3=2 \times \Delta rG^\circ_2 - \Delta rG^\circ_1$

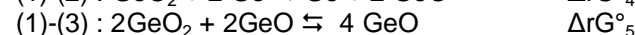
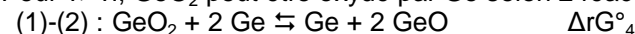
Soit $= -594 + 0.226 T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

T(K)	0	1500
$\Delta rG^\circ_1 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-510	-315
$\Delta rG^\circ_2 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-552	-285
$\Delta rG^\circ_3 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-594	-255



2- On voit que pour $T < T_i$, GeO est à la fois l'oxydant et le réducteur le plus fort. Il va donc se dismuter en Ge et GeO_2 . Seule la courbe (2) a une signification physique.

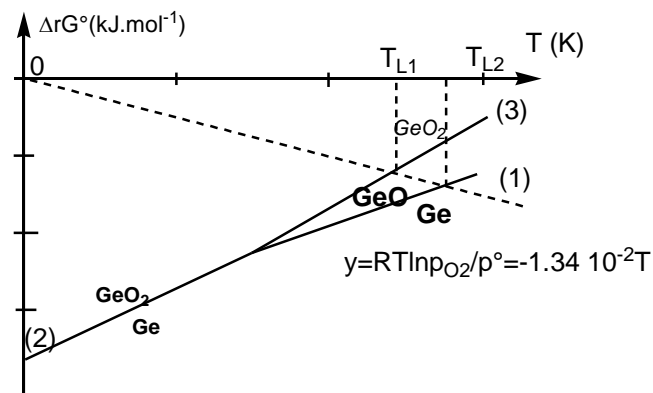
Pour $T > T_i$, GeO_2 peut être oxydé par Ge selon 2 réactions :



Or $\Delta rG^\circ_5 = \Delta rG^\circ_3 - \Delta rG^\circ_1 < \Delta rG^\circ_4 = \Delta rG^\circ_2 - \Delta rG^\circ_1 < 0$

D'où $K_5 > K_4 > 1$, seule la réaction 5 a une signification physique, la droite (2) n'a pas de signification physique Pour $T > T_i$.

3-



On se trouve à $p_{O_2}=P/5=0.2\text{bar}$, le point de fonctionnement se trouve sur la droite $y(T)=RT \ln(p_{O_2}/p^\circ)=-1.34 \cdot 10^{-2} T$ (en kJ.mol^{-1}).

Pour $T < T_{L1}$, il y a corrosion de Ge en GeO_2 (en passant par GeO)

Pour $T_{L1} < T < T_{L2}$, il y corrosion de Ge en GeO

Pour $T > T_{L2}$, Ge ne s'oxyde pas.

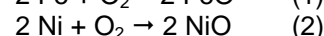
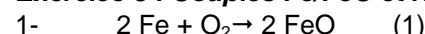
Détermination des T_i , T_{L1} et T_{L2}

$\Delta rG^\circ_1(T_i) = \Delta rG^\circ_2(T_i) = \Delta rG^\circ_3(T_i) \Rightarrow T_i = 875K$

$Y(T_{L1}) = \Delta rG^\circ_3(T_{L1}) \Rightarrow T_{L1} = 2.48 \cdot 10^3 K$

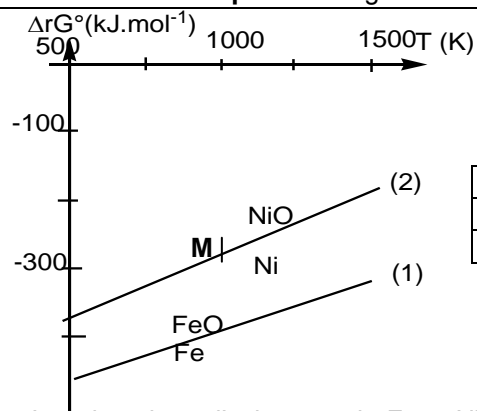
$Y(T_{L2}) = \Delta rG^\circ_1(T_{L2}) \Rightarrow T_{L2} = 3.56 \cdot 10^3 K$

Exercice 3 : Couples Fe/FeO et Ni/NiO



$\Delta rG^\circ_1 = \Delta rH^\circ_1 - T \Delta rS^\circ_1 = -532.8 + 144.6 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol^{-1})

$\Delta rG^\circ_2 = \Delta rH^\circ_2 - T \Delta rS^\circ_2 = -479.6 + 188.8 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol^{-1})



2. Les domaines d'existence de Fe et NiO sont disjointes. La réaction de Fe sur NiO sera alors totale. En effet $\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q$.

Or $Q=1$, d'où $\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ > 0$.

Il y a donc rupture d'équilibre !!!

Réaction :



El 0.1 0.2 0 0

EF 0 0.1 0.1 0.1

(Fe étant le réactif limitant)

Donc à l'équilibre (EF), l'équilibre (3) n'a pas lieu, c'est l'équilibre (2) qui a lieu car Ni et NiO sont encore présents.

Le point représentatif M est donc à l'intersection de la droite (2) et de la droite T=1000 K, soit M(1000K, -290.8 kJ.mol⁻¹)

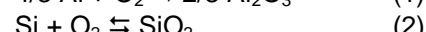
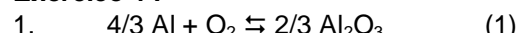
A l'équilibre (2) $K_2 = \exp(-\Delta_r G^\circ_2(1000K)) = Q_{\text{eq},2} = p^\circ / p_{\text{O}_2,\text{eq}}$

D'où $p_{\text{O}_2,\text{eq}} = p^\circ / K_2 = p^\circ \exp(-\Delta_r G^\circ_2(1000K)) = 6.45 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$.

A l'équilibre, le tableau d'avancement donne les différentes quantités de matière, reste à calculer $n_{\text{O}_2,\text{eq}}$.

$n_{\text{O}_2,\text{eq}} = p_{\text{O}_2,\text{eq}} \times V / (RT) = 6.45 \cdot 10^{-11} \times 10 \cdot 10^{-3} / (8.314 \times 1000) = 7.76 \cdot 10^{-17} \text{ mol}$.

Exercice 4 :



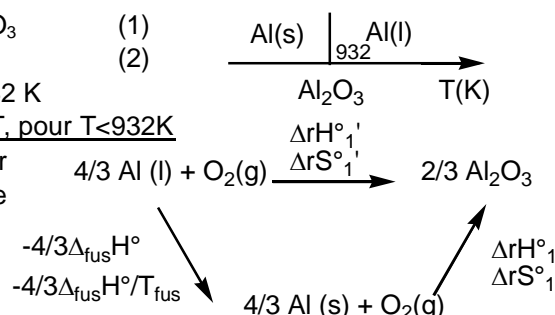
Déterminons $\Delta_r G^\circ_1$ pour T < 932 K

$\Delta_r G^\circ_1(T) = -1117 + 208.9 \cdot 10^{-3} T$, pour T < 932 K

Déterminons $\Delta_r G^\circ_1$ pour

T > 932 K, grâce à un cycle de

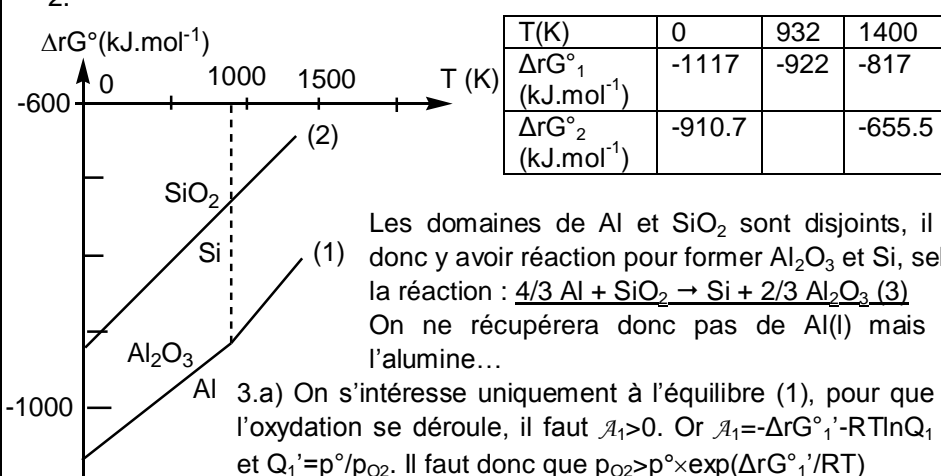
Born Haber à 932K :



D'où $\Delta_r G^\circ_1' = -1131 + 224.4 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol⁻¹) pour T > 932 K

De même, $\Delta_r G^\circ_2(T) = -910.7 + 182.3 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol⁻¹)

2.



Les domaines de Al et SiO₂ sont disjointes, il va donc y avoir réaction pour former Al₂O₃ et Si, selon la réaction : $4/3 \text{ Al} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (3)
On ne récupérera donc pas de Al(l) mais de l'alumine...

3.a) On s'intéresse uniquement à l'équilibre (1), pour que l'oxydation se déroule, il faut $\mathcal{A}_1 > 0$. Or $\mathcal{A}_1 = -\Delta_r G^\circ_1' - RT \ln Q_1$ et $Q_1' = p^\circ / p_{\text{O}_2}$. Il faut donc que $p_{\text{O}_2} > p^\circ \times \exp(\Delta_r G^\circ_1' / RT)$

AN : $p_{\text{O}_2} > 3.33 \cdot 10^{-31} \text{ bar}$

Rmq : l'oxydation est donc favorisée thermodynamiquement sous p°.

3.b) Le raisonnement est le même excepté que $a_{\text{Al}} = 10^{-2}$

d'où $Q_2 = p^\circ / (p_{\text{O}_2} \times a_{\text{Al}}^{4/3})$, d'où $p_{\text{O}_2} > p^\circ \times \exp(\Delta_r G^\circ_1' / RT) / a_{\text{Al}}^{4/3}$

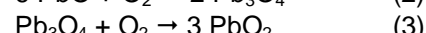
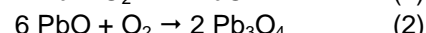
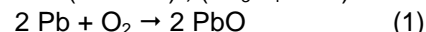
AN : $p_{\text{O}_2} > 1.54 \cdot 10^{-28} \text{ bar}$

Exercice 5 : Stabilité des oxydes de plomb

1. Pour tracer le diagramme d'Ellingham, il faut en 1^{er} lieu, définir les différents couples par do. de Pb successifs :

Espèce	Pb	PbO(s)	Pb ₃ O ₄	PbO ₂
Do (Pb)	0	+II	+8/3	+4

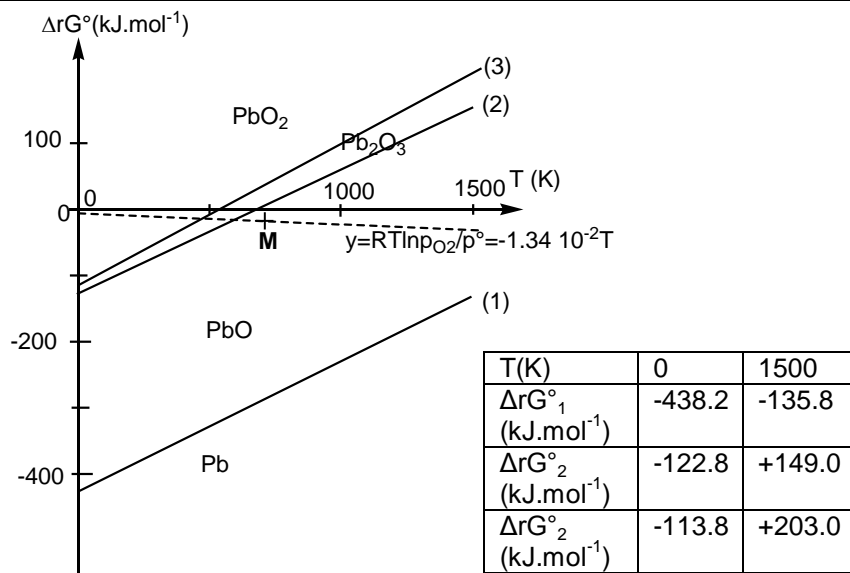
Couples : (PbO/Pb) ; (Pb₃O₄/PbO) et PbO₂/Pb₃O₄)



$\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r H^\circ_1 - T \Delta_r S^\circ_1 = -438.2 + 201.6 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol⁻¹)

$\Delta_r G^\circ_2 = \Delta_r H^\circ_2 - T \Delta_r S^\circ_2 = -122.8 + 181.2 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol⁻¹)

$\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r H^\circ_3 - T \Delta_r S^\circ_3 = -113.8 + 211.2 \cdot 10^{-3} T$ (en kJ.mol⁻¹)



Chaque domaine est bien défini, il n'y a pas de dismutation.

2. Déterminons le point représentatif **M** du système, il se trouve à l'intersection de $T=700\text{K}$ et de la droite $y=\ln p_{\text{O}_2}/p^\circ$, or l'air contient 20% de O_2 , donc $p_{\text{O}_2}=0.25\text{bar}$. Le point représentatif est **M** (700K , 9.4 kJ.mol^{-1})

M est dans le domaine d'existence de PbO, il y a donc oxydation de Pb en PbO, selon la réaction (1).

La réaction (1) est totale, en effet $v_1=2+3-1-3=1$. Si on fixe T et p_{O_2} alors $v=-1$, il y a donc rupture d'équilibre !!!

3. Seul 1 des 3 équilibres ne peut avoir lieu.

Déterminons $K_1(700\text{K})=\exp(-\Delta_r G^\circ_1(700)/(R \times 700))=1.48 \cdot 10^{22}$

De même $K_2(700\text{K})=4.99 \cdot 10^{-1}$ et $K_3(700\text{K})=2.88 \cdot 10^{-3}$

(H) Supposons que l'eq (1) soit atteint

Alors $2\text{Pb} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO}$ (1)

EI 1 1 0

EF 1-2ξ 1-ξ 2ξ

Alors $K^\circ_1=p^\circ/p_{\text{O}_2,\text{eq}} \Rightarrow p_{\text{O}_2,\text{eq}}=6.77 \cdot 10^{-23}\text{bar}$, soit $n_{\text{O}_2,\text{eq}}=1.16 \cdot 10^{-23}\text{mol}$, soit $\xi \approx 1\text{mol}$.

Ce qui est impossible !!! car sinon $n_{\text{Pb},\text{eq}} < 0\text{mol}$

Il y a rupture d'équilibre (1) et $\xi=0.5\text{mol}$

EF 0 0.5 1

(H) Supposons que l'eq (2) soit atteint

$6\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4$ (2)

EI 1 0.5 0

EF 1-6ξ 0.5-ξ 2ξ

Alors $K^\circ_2=p^\circ/p_{\text{O}_2,\text{eq}} \Rightarrow p_{\text{O}_2,\text{eq}}=2.00\text{bar}$, soit $n_{\text{O}_2,\text{eq}}=3.44 \cdot 10^{-1}\text{mol}$

soit $\xi=0.5 \cdot n_{\text{O}_2,\text{eq}}=1.56 \cdot 10^{-1}\text{mol}$.

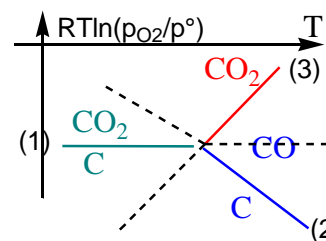
D'où EF $6.2 \cdot 10^{-2}$ $3.44 \cdot 10^{-1}$ $6.87 \cdot 10^{-1}$

Vérifions que l'équilibre (3) n'a pas lieu :

$A_3=R\text{Tln}Q_{\text{eq},3}/Q_3=R\text{Tln}K_3 \times p_{\text{O}_2}=R\text{Tln}K_3/K_2 < 0$, donc la réaction (3) s'effectue dans le sens indirect. L'équilibre (3) n'est pas réalisé.

Exercice 6 : Equilibre de Boudouard

A.1.2. $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (1) $\Delta_r G^\circ_1 = -393.5 - 2.3 \cdot 10^{-3} T$
 $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ (2) $\Delta_r G^\circ_2 = -221.0 - 179.0 \cdot 10^{-3} T$
 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ (3) $\Delta_r G^\circ_3 = -566.0 + 174.4 \cdot 10^{-3} T$
 données en kJ.mol^{-1}



Interprétation : cf. cours

B. 1. (4)=(2)-(1). D'où $\Delta_r G^\circ_4 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1 = 172.5 - 176.7 \cdot 10^{-3} T$ (kJ.mol^{-1})

2. $v_4=2+3-1-2=2$. Si T et P sont fixées, alors $v_{4,\text{eff}}=0$. Il ne reste donc plus aucun degré de liberté, le système à l'équilibre est totalement déterminé.

3. Loi de Le Chatelier : une diminution de P, à T fixée, fait évoluer le système dans le sens d'une augmentation du nombre de mole gazeuse, c'est-à-dire dans le sens direct.

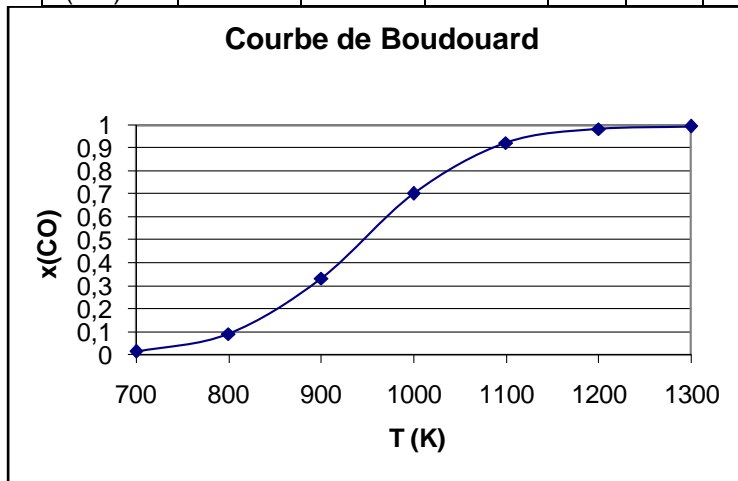
Loi de Van't Hoff : une diminution de T, à P fixée, fait évoluer le système dans le sens exothermique. Or $\Delta_r H^\circ_4 > 0$, donc l'évolution est dans le sens indirect.

4.a. $K_4=Q_{\text{eq},4}=p_{\text{CO}}^2/(p_{\text{CO}_2}p^\circ)$

b. Contrainte mathématique: $x(\text{CO})+x(\text{CO}_2)=1$

c. $K_4=x(\text{CO})^2P/(x(\text{CO}_2)p^\circ)=x(\text{CO})^2/(1-x(\text{CO}))$, avec $P=p^\circ$

T (K)	700	800	900	1000	1100	1200	1300
K_4	$2.28 \cdot 10^{-4}$	$9.26 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$	1.66	10.9	52.6	199
$x(\text{CO}) \cdot 10^2$	1.50	9.17	33.2	70.2	92.2	98.2	99.5



5. Soit M_1 au dessus de la courbe, alors pour T fixée, $x(\text{CO}) > x(\text{CO})_{\text{eq}}$

Alors $x(\text{CO})^2/(1-x(\text{CO})) > x(\text{CO})_{\text{eq}}^2/(1-x(\text{CO})_{\text{eq}})$, soit $Q_4 > Q_{\text{eq},4}$.

Alors $A_4 = RT \ln Q_{\text{eq},4}/Q_4 < 0$, la réaction évolue dans le sens indirect et ce domaine correspond à ceux de C et CO_2 .

A l'inverse, le domaine du dessous est celui de CO.

6. D'après la courbe de Boudouard, la production de CO est favorisée à haute T ($x(\text{CO})$ est une fonction croissante de T). Ceci est compatible avec le diagramme d'Ellingham, qui donne que CO est plus stable à haute température. En effet pour $T < T_i$ CO se dismute en C et CO_2 , selon la réaction inverse de (4).

⚠⚠⚠ : attention ici, ces domaines sont des domaines de prédominance et non d'existence (si C est présent en assez grande quantité, il n'y a pas de rupture d'équilibre).