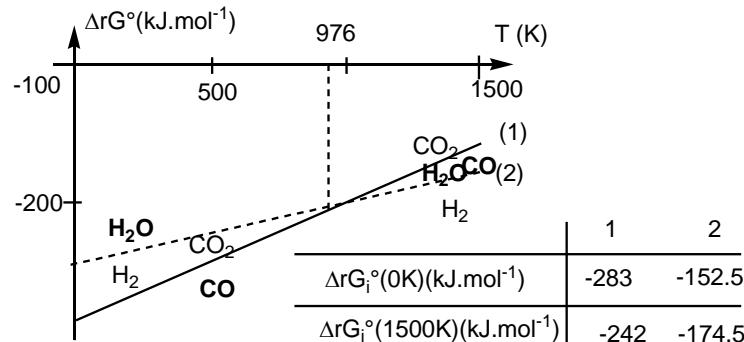


Exercice 1 :



On voit sur le diagramme d'Ellingham, qu'il existe une température d'inversion tel que $\Delta rG^\circ(T_i)=0$ 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.

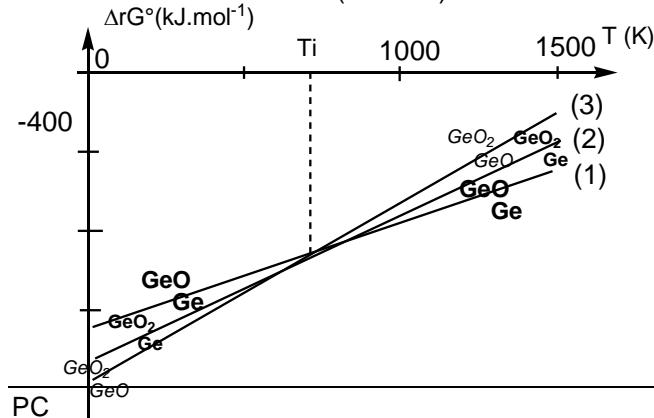
A l'inverse, pour $T < 976K$ H_2O et CO ont des domaines de stabilité disjoints. La réaction d'obtention de H_2 est donc favorisée thermodynamiquement.

Il faut donc travailler à $T < 976K$.

Exercice 2 :

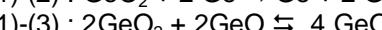
1. On peut envisager 1 3^{ième} couple :
 $(GeO_2/GeO) : 2 GeO + O₂ \rightarrow 2 GeO_2$ (3)
 $(3)=2\times(2)-(1)$

D'où $\Delta rG^\circ_3=2\times\Delta rG^\circ=2\Delta rG^\circ_2-\Delta rG^\circ_1$
Soit $=-594 + 0.226 T$ (kJ.mol⁻¹)



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.

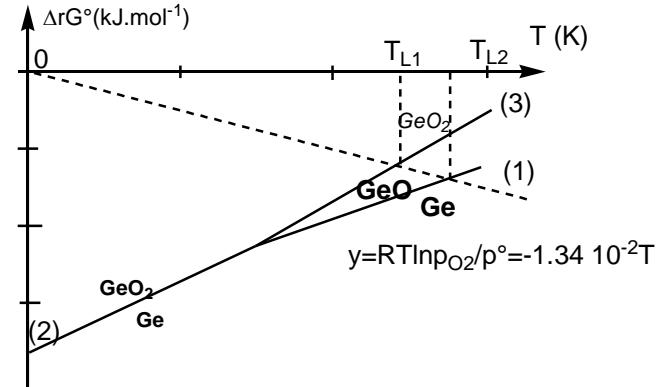
Pour $T > T_i$, GeO_2 peut être oxydé par Ge selon 2 réactions :



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

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 $p_{O2}=P/5=0.2$ bar, le point de fonctionnement se trouve sur la droite $y(T)=RTIn(p_{O2}/p^\circ)=-1.34 \cdot 10^{-2}T$ (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.

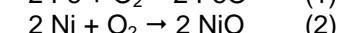
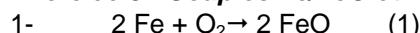
Détermination des T_i , T_{L1} et T_{L2}

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

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

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

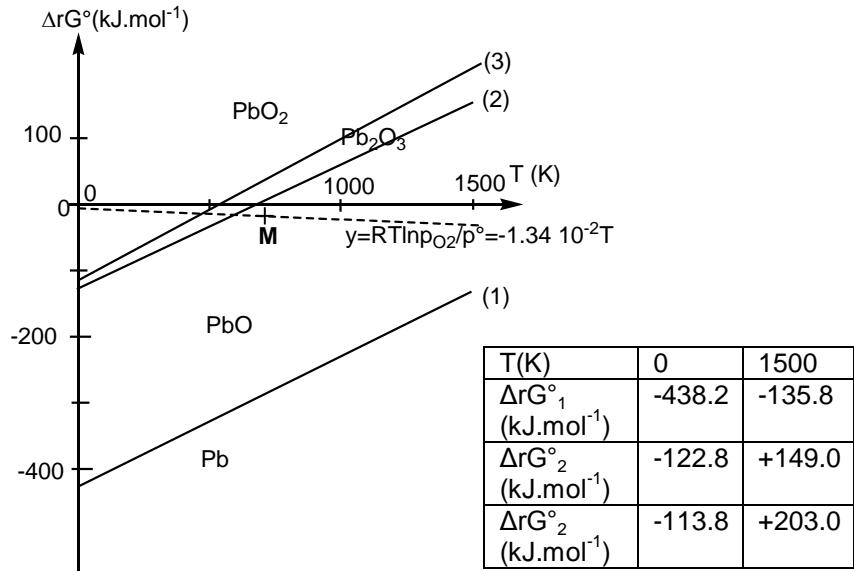
Exercice 3 : Couples Fe/FeO et Ni/NiO



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

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

Correction TD chap M-1 : Diagrammes d'Ellingham



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** ($700\text{K}, 9.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$)
M est dans le domaine d'existence de PbO, il y a donc oxydation de Pb en PbO, selon la réaction (1).

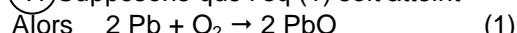
La réaction (1) est totale, en effet $v_1=2+3-1-3=1$. Si on fixe T et p_{O_2} alors $v=-1$, il y a donc rupture d'équilibre !!!

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

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

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'éq (1) soit atteint



$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & 1 & 1 & 0 \\ \text{EF} & 1-2\xi & 1-\xi & 2\xi \end{array}$$

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 $\xi=0.5 \text{ mol}$

$$\begin{array}{ccc} \text{EF} & 0 & 0.5 & 1 \end{array}$$

H Supposons que l'éq (2) soit atteint



$$\begin{array}{ccc} \text{EI} & 1 & 0.5 & 0 \\ \text{EF} & 1-6\xi & 0.5-\xi & 2\xi \end{array}$$

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 $\xi=0.5-n_{\text{O}_2,\text{eq}}=1.56 \cdot 10^{-1}\text{mol}$.
D'où EF $6.2 \cdot 10^{-2} \cdot 3.44 \cdot 10^{-1} \cdot 6.87 \cdot 10^{-1}$

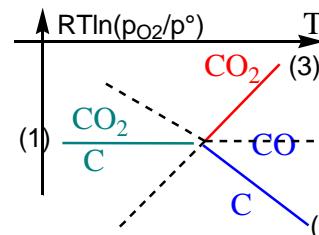
Vérifions que l'équilibre (3) n'a pas lieu :

$A_3=RT\ln Q_{\text{eq},3}/Q_3=RT\ln K_3 \times p_{\text{O}_2}=RT\ln K_3/K_2<0$, 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)	$\Delta rG^\circ_1 = -393.5 - 2.3 \cdot 10^{-3} \text{ T}$
	$2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	(2)	$\Delta rG^\circ_2 = -221.0 - 179.0 \cdot 10^{-3} \text{ T}$
	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	(3)	$\Delta rG^\circ_3 = -566.0 + 174.4 \cdot 10^{-3} \text{ T}$

données en kJ.mol^{-1}



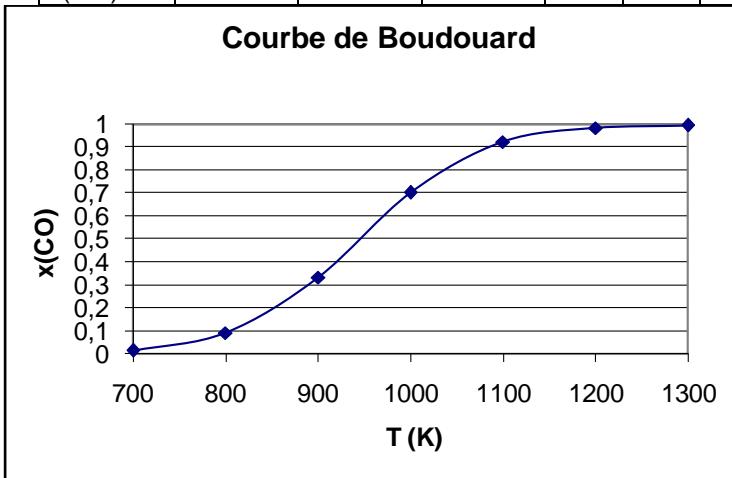
Interprétation : cf. cours

- B. 1. (4)=(2)-(1). D'où $\Delta rG^\circ_4 = \Delta rG^\circ_2 - \Delta rG^\circ_1 = 172.5 - 176.7 \cdot 10^{-3} \text{ T}$ (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, cad 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 $\Delta rH^\circ_4>0$, 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. $K_4=x(\text{CO})^2 P/(x(\text{CO}_2)p^\circ)=x(\text{CO})^2/(1-x(\text{CO}))$, 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).