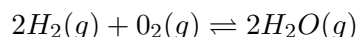
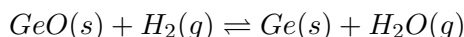
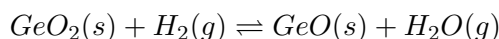


TD Thermochimie : Diagrammes d'Ellingham
Exercice : 1 Réduction de GeO_2 par H_2

Soit la réaction :



1. Exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$.
2. Calculer les constantes d'équilibre des réactions suivantes à 950 K :



3. Dans une enceinte de volume constant, on place une mole de GeO_2 . On porte l'ensemble à 950K et on introduit progressivement de l'hydrogène. En supposant qu'à chaque instant le système est en équilibre, décrire les phénomènes observés au cours de l'introduction de H_2 .
Représenter les variations du rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ en fonction de la quantité n de H_2 introduit.
4. Dans un récipient de volume constant, maintenu à 950K, on mélange 1 mole de GeO_2 et 1,5 mole de H_2 . Déterminer à l'équilibre les quantités des différents constituants.
5. Calculer la variation d'enthalpie libre du système au cours de cette transformation.

Données :

Espèce	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$Ge(s)$	$GeO(s)$	$GeO_2(s)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$	0	-242	0	0	-255	-552
$S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})$	130,6	189	1205	21	73	77

Exercice : 2 Le diagramme d'Ellingham du cuivre

On considère les réactions :

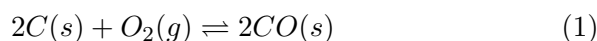

 Les enthalpies libres standard de réaction sont fournies en $J.mol^{-1}$.

1. Déterminer l'expression numérique de $\Delta_r G_3^0(T)$.
2. Étude de la dismutation de l'oxyde de cuivre(I).
3. (a) Écrire l'équation bilan de la réaction de dismutation de cuivre(I) en cuivre et en oxyde de cuivre(II).
(b) Quelle est la variance de cet équilibre ?
(c) Déterminer l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_4^0(T)$ de la réaction de dismutation.
(d) Conclure sur la stabilité thermodynamique de Cu_2O .
(e) Dans une enceinte vide de volume invariable égal à 0.5 litre, maintenue à 700K, on introduit 0,1 mole de $CuO(s)$ et 0,05 mole de $Cu(s)$. Déterminer l'état final du système.

4. Tracer le diagramme d'Ellingham du cuivre et de ses oxydes en reportant les points correspondant aux équations (1), (2) et (3) pour T appartenant à l'intervalle [500,2000K].
5. Quelles modifications faut-il apporter au diagramme précédent dans le domaine où la température T est supérieure à la température de fusion T_{fus} du cuivre?
Donnée : $T_{fus}(Cu, s) = 1356K$.
6. Définir les espèces stables dans chaque domaine.
 Préciser et justifier s'il s'agit de domaines d'existence.

Exercice : 3 Préparation du Nickel

On considère les réactions :



1. Exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$.
2. Montrer qu'à partir d'une température T_0 , la réduction de l'oxyde de nickel par le carbone est possible.
3. Que se passe-t-il si on met, à T=1000K, de l'oxyde de nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière des espèces présentes, et donner la pression partielle de dioxygène à l'équilibre si on introduit 0,4 mol d'oxyde de nickel et 0,2 mol de carbone dans une enceinte de volume 20 L.

Données :

Espèce	$CO(g)$	$NiO(g)$	$O_2(g)$	$Ni(s)$	$C(s)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$	-110,5	-244,3	0	0	0
$S^0(J.K^{-1}.mol^{-1})$	197,6	38,0	205,0	29,9	5,7