Exercice 4

$$GeO_{2\,s} + H_{2\,g} = GeO_s + H_2O_g \qquad K_1 = 1{,}14$$

$$GeO_s + H_{2\,g} = Ge_s + H_2O_g \qquad K_2 = 0{,}72$$

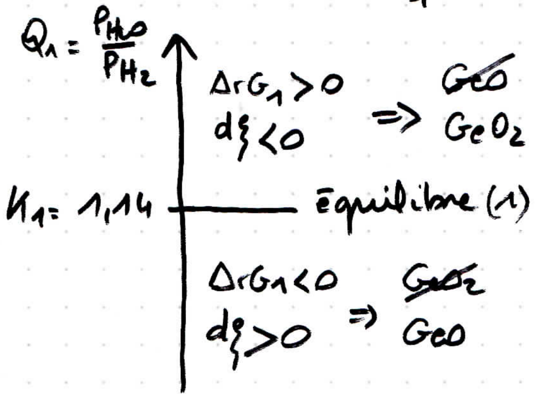
$\boxed{1)}$ Dans le cas où des solides sont réactifs / produits, les équilibres peuvent ne pas être réalisés, cad les solides ABSENTS.

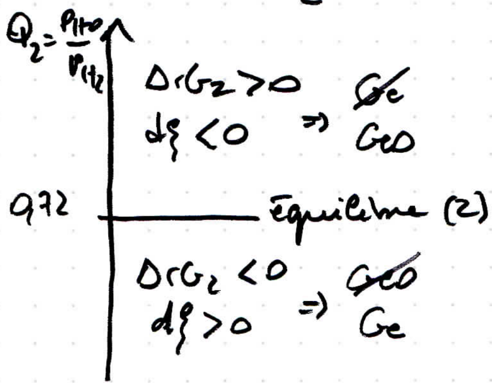
(1) $Q_1 = \dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ (2) $Q_2 = \dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$

les 2 quotients ont la même expression

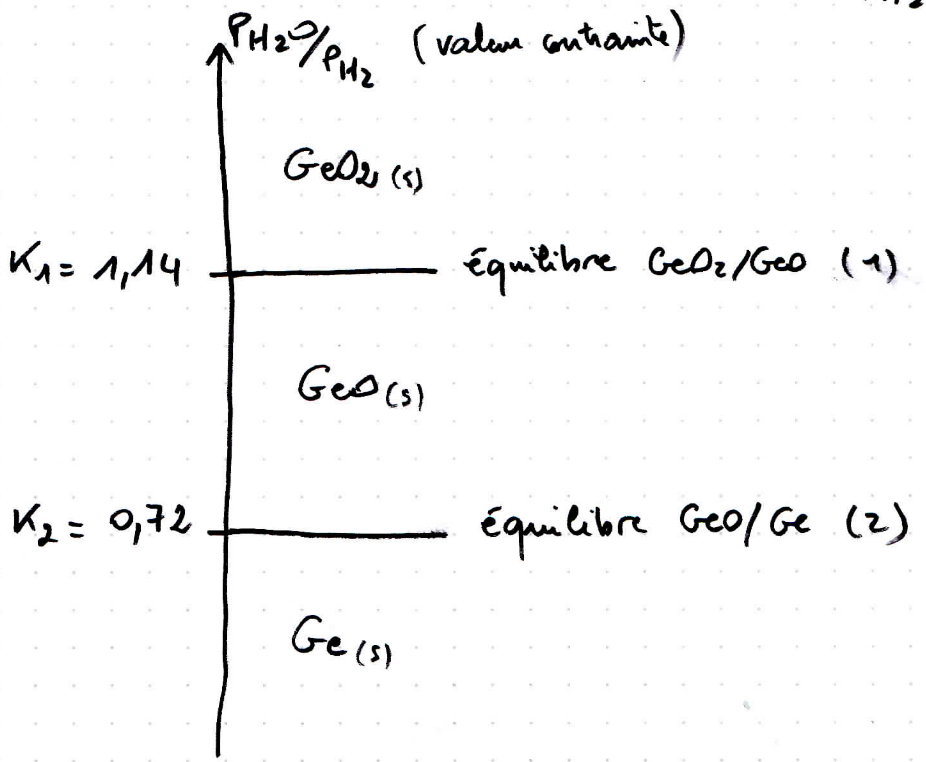
$\Rightarrow$ les 2 équilibres NE peuvent PAS être simultanés.

$\Delta_r G_1 = RT \ln \dfrac{Q_1}{K_1}$ $\Delta_r G_2 = RT \ln \dfrac{Q_2}{K_2}$

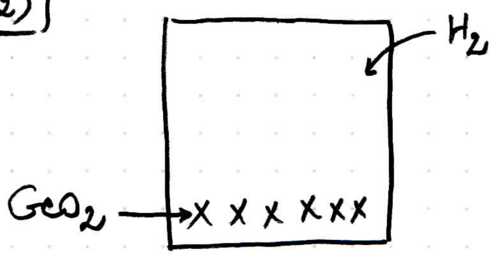




On peut regrouper les 2 axes car ils ont la même ordonnée $\dfrac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$:



(2)



1° équilibre à s'établir :

$$\begin{array}{lcccc} & GeO_2 & + \; H_2 & = \; GeO & + \; H_2O \\ EI & 1 & n & & \\ EF_{éq} & 1-\xi & n-\xi & \xi & \xi. \end{array}$$

évolution prévisible : $+ H_2 \Rightarrow \xi \nearrow$: limite $\xi = 1$.

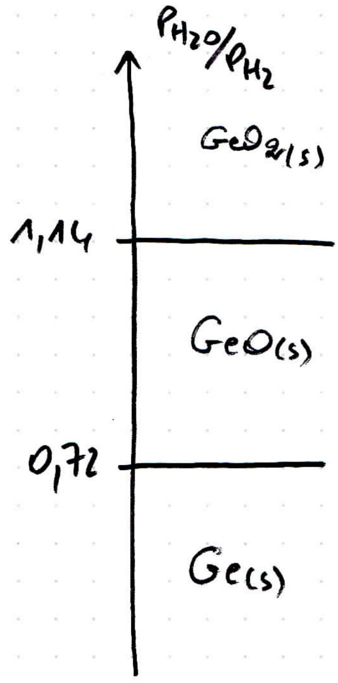
Au delà, GeO_2 aura disparu, 1 mole de GeO sera présente

$\Rightarrow$ 2° équilibre à s'établir :

$$\begin{array}{lcccc} & GeO & + \; H_2 & = \; Ge & + \; H_2O. \\ EI & 1 & n-1 & 0 & 1 \\ EF_{éq} & 1-\xi & n-1-\xi & \xi & 1+\xi. \end{array}$$

évolution prévisible : $+ H_2 \Rightarrow \xi \nearrow$: limite $\xi = 1$.

Au delà, GeO aura disparu, 1 mole de Ge sera présente



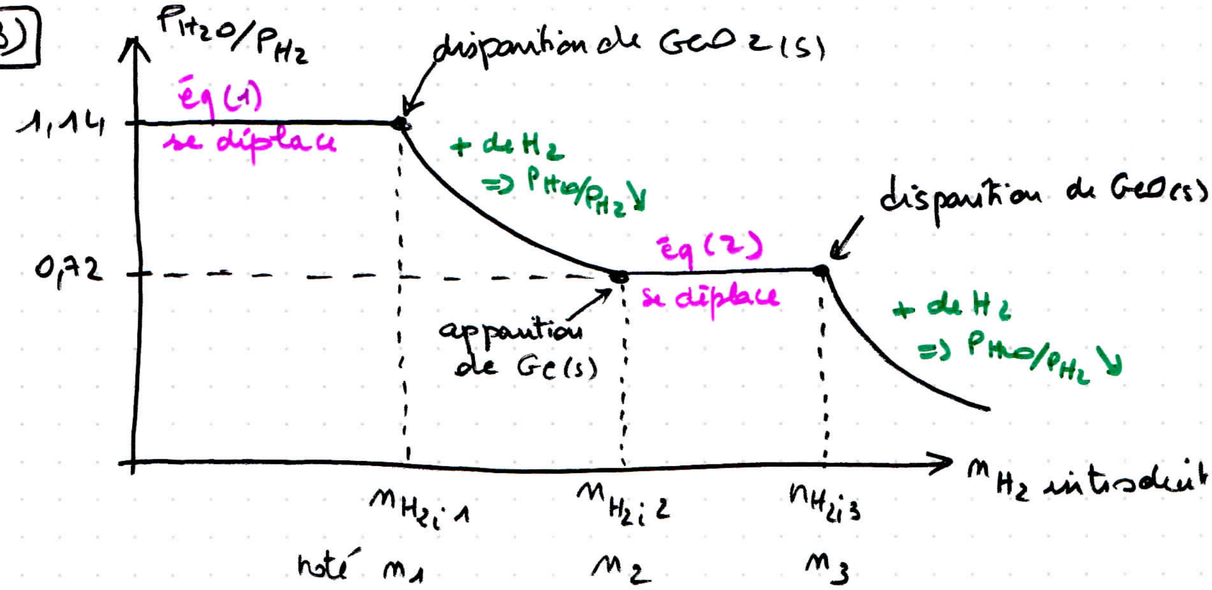
$\leftarrow$ dès ε_{H_2} introduit, l'équilibre s'établit, $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = 1,14$ jusqu'à disparition de GeO_2

$\oplus$ de H_2 sans que rien ne se produise, $P_{H_2O}/P_{H_2} \searrow$

$\leftarrow$ lorsque P_{H_2O}/P_{H_2} atteint 0,72, l'addition ultérieure de H_2 fait disparaître GeO au profit de Ge, l'équilibre se déplace

$P_{H_2O}/P_{H_2} \searrow$, plus rien ne se passe, seul Ge est présent.

3)



Détermination de n_1 : Equilibre (1) atteint à la limite de disparition de GeO_2

	GeO_2	+ H_2	$\longrightarrow$ GeO	+ H_2O
EI	1	n_1	0	0
EF_1	$1-\xi_1=0$ $\xi_1=1$	$n_1-\xi_1$ $=n_1-1$	ξ_1 1	ξ_1 1

Etat d'équilibre (1) $\Rightarrow$ $1{,}14 = \dfrac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \dfrac{1}{n_1-1} \Rightarrow \boxed{n_1 = \dfrac{2{,}14}{1{,}14} = 1{,}88}$ mol

Détermination de n_2 : Equilibre (2) atteint à la limite d'apparition de Ge

	GeO	+ H_2	$\longrightarrow$ Ge	+ H_2O
EI	1	n_2-1	0	1
EF_2	$1-\cancel{\varepsilon}$	$n_2-1-\cancel{\varepsilon}$	ε	$1+\cancel{\varepsilon}$

(ε négligeable).

Etat d'équilibre (2) $\Rightarrow$ $0{,}72 = \dfrac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \dfrac{1}{n_2-1} \Rightarrow \boxed{n_2 = \dfrac{1{,}72}{0{,}72} = 2{,}39}$ mol

Détermination de n_3 : Equilibre (2) atteint à la limite de disparition de GeO

	GeO	+ H_2	$\longrightarrow$ Ge	+ H_2O
EI	1	n_3-1	0	1
EF_3	$1-\xi_2=0$ $\xi_2=1$	$n_3-1-\xi_2$ $=n_3-2$	ξ_2 1	$1+\xi_2$ 2

Etat d'équilibre (2) $\Rightarrow$ $0{,}72 = \dfrac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \dfrac{2}{n_3-2} \Rightarrow \boxed{n_3 = \dfrac{3{,}44}{0{,}72} = 4{,}78}$ mol

4) $n_{H_2} = 1,5$ mol : seul l'équilibre 1 s'est établi :

	GeO_2	$+ \; H_2$	$= \; GeO$	$+ \; H_2O$
EI	1	1,5	0	0
$EF_{éq.}$	$1-\xi$	$1,5-\xi$	ξ	ξ

À l'équilibre : $1,14 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \frac{\xi}{1,5-\xi} \Rightarrow \boxed{\xi = \frac{1,71}{2,14} = 0,80 \text{ mol}}$

$$\Rightarrow \left| \begin{array}{l} n_{H_2} = 0,7 \text{ mol} \\ n_{H_2O} = 0,8 \text{ mol} \\ n_{GeO_2} = 0,2 \text{ mol} \\ n_{GeO} = 0,8 \text{ mol} \end{array} \right.$$ à l'EF d'équilibre.

5) La variation d'enthalpie libre $= \Delta G \; (\neq \Delta_r G)$.

$$\Delta G = G_{EF} - G_{EI} = \sum_i^{EF} n_i \mu_i - \sum_i^{EI} n_i \mu_i$$

$$\Rightarrow \Delta G = 0,2\,\mu^\circ_{GeO_2} + 0,7\,\mu^\circ_{H_2} + 0,7\,RT \ln \frac{P^f_{H_2}}{P^\circ} + 0,8\,\mu^\circ_{GeO} + 0,8\,RT \ln \frac{P^f_{H_2O}}{P^\circ} + 0,8\,\mu^\circ_{H_2O}$$
$$- \mu^\circ_{GeO_2} - 1,5\,\mu^\circ_{H_2} - 1,5\,RT \ln \frac{P^i_{H_2}}{P^\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta G = 0,8 \underbrace{\left(\mu^\circ_{H_2O} + \mu^\circ_{GeO} - \mu^\circ_{GeO_2} - \mu^\circ_{H_2}\right)}_{\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_1} + 0,7\,RT \ln \frac{0,7\,RT}{VP^\circ} + 0,8\,RT \ln \frac{0,8\,RT}{VP^\circ} - 1,5\,RT \ln \frac{1,5\,RT}{VP^\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta G = -0,8\,RT \ln K_1 + RT \ln \frac{0,7^{0,7} \cdot 0,8^{0,8} \; \cancel{\left(\frac{RT}{VP^\circ}\right)^{0,7}} \cancel{\left(\frac{RT}{VP^\circ}\right)^{0,8}}}{1,5^{1,5} \; \cancel{\left(\frac{RT}{VP^\circ}\right)^{1,5}}}$$

$$\Rightarrow \Delta G = -0,8 \times 8,314 \times 950 \times \ln 1,14 + 8,314 \times 950 \times \ln \frac{0,7^{0,7} \cdot 0,8^{0,8}}{1,5^{1,5}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G = -9,01 \text{ kJ}}$$