

## **CHAP IV. APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE ET DE LA CINETIQUE CHIMIQUES A QUELQUES SYSTEMES REACTIONNELS**

---

IV.1. Bilan de matières et d'énergie des systèmes réactionnels

IV.2. Diagrammes d'Ellingham

IV.3. Taux de conversion d'une réaction



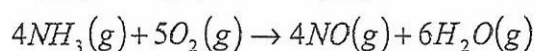
#### IV.1. BILAN DE MATIERES ET D'ENERGIE DES SYTEMES REACTIONNELS (Température de flamme)

##### Objectifs

- Connaissant les propriétés thermophysiques et la quantité d'un minéral donné, calculer la quantité de combustible (gaz naturel, méthane, coke) à utiliser pour fondre le métal contenu dans le minéral.
- Déterminer la température de flamme dans un réacteur ou un four

##### Exemple

2. L'ammoniac est brûlé avec 20 % d'excès d'oxygène selon la réaction suivante :



Si les réactifs sont alimentés à 50 °C pendant que le débit initial de l'ammoniac est 100 mol/s, quelle la température dans le réacteur, en supposant des conditions adiabatiques ?

##### Données

Compounds	$\Delta H_f^\circ$ (mol/J)	$C_P$ (J/mol.K)
$\text{NH}_3(g)$	-46110	35.5
$\text{O}_2(g)$	-	29.4
$\text{NO}(g)$	90250	29.8
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241818	33.6

##### Solution





## IV.2 DIAGRAMMES D'ELLINGHAM (Diagrammes $\Delta G - T$ )

### i) Importance des diagrammes d'Ellingham

L'oxydation par le dioxygène de la plupart des éléments est une réaction naturelle ; c'est la raison pour laquelle la plupart des minerais sont constitués d'oxydes (Alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , magnésie  $\text{MgO}$ , magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , silice  $\text{SiO}_2$ ...).

La connaissance des divers équilibres possibles entre les métaux et leurs oxydes sert de base à l'élaboration des **diagrammes d'Ellingham**, construction fondamentale pour l'interprétation :

- de la corrosion des métaux par voie sèche en présence de dioxygène
- de l'élaboration des métaux par réduction de leurs oxydes.

### ii) Convention

Pour pouvoir comparer directement les conditions de formation de divers oxydes à partir des métaux correspondants, il est impératif de se fixer un point commun.

Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention de l'oxyde à partir d'un corps simple ne mettra en jeu qu'une seule mole de dioxygène.



### iii) Approximation d'Ellingham

Si l'on écrit la variation d'enthalpie et d'entropie d'une réaction en fonction de la température, on aura :

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p(T) dT \\ \Delta_r S^\circ(T) &= \Delta_r S^\circ(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T \Delta_r C_p(T) \frac{dT}{T} \end{aligned} \quad (4.2)$$

$\Delta_r G^\circ(T)$  est une fonction affine de la température. La pente de  $\Delta_r G^\circ(T)$  n'est autre que  $-\Delta_r S^\circ(T^\circ)$ .

Ceci va nous permettre d'obtenir des caractéristiques linéaires par morceau. Cet ensemble de segments s'appelle **Diagramme d'Ellingham**



#### iv) Signe des pentes

Au cours de la réaction de formation de l'oxyde, la variation de la quantité de matière gazeuse peut se présenter sous 3 cas :

$\Delta n > 0$  : cela signifie qu'il y a plus de formation que de disparition de matière gazeuse au sein du système, le désordre est donc plus important, la pente est négative.



$\Delta n = 0$  : la quantité de matière gazeuse est quasiment constante au cours de la réaction, l'ordre reste ce qu'il est, la pente est quasi nulle.

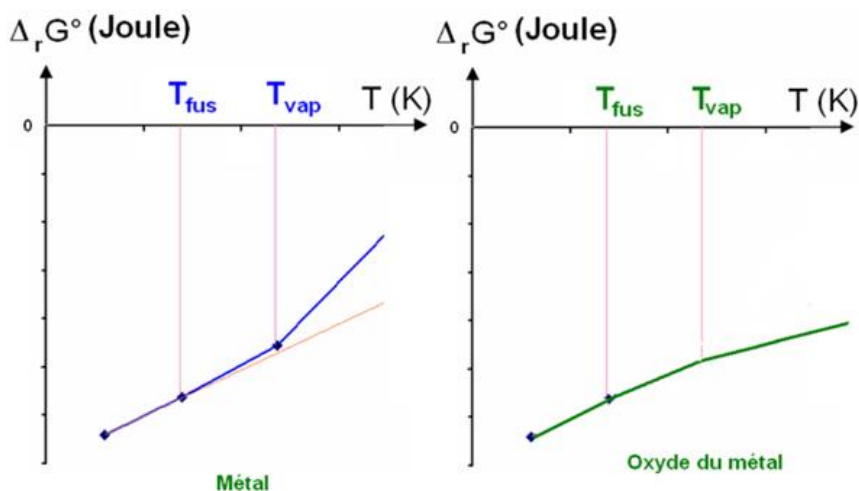


$\Delta n < 0$  : il y a plus de disparition que de formation de matière gazeuse, l'ordre au sein du système augmente, la pente est positive. C'est le cas le plus courant



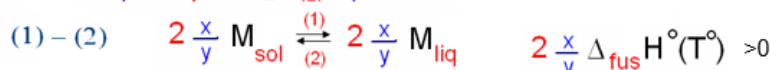
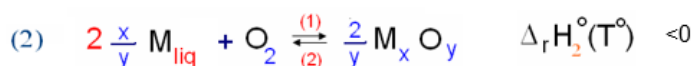
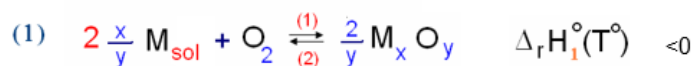
#### v) Changements d'états

Le changement d'état du métal ou de l'oxyde va entraîner une variation relative de la pente de la droite. Dans le cas du métal, lors d'un changement d'état, d'un état condensé à un état moins condensé,  $S^\circ_i$  du réactif augmente car le désordre augmente,  $\Delta_r S^\circ$  diminue donc la pente augmente. Le changement est beaucoup plus important pour la vaporisation. Dans le cas de l'oxyde, lors d'un changement d'état,  $S^\circ_j$  du produit augmente car le désordre augmente  $\Delta_r S^\circ$  augmente donc la pente diminue.



Le changement est beaucoup plus important pour la vaporisation. En résumé, lors d'un changement d'état, il y a continuité de  $\Delta_r G^\circ$  avec présence d'un point anguleux (changement de pente).

Traisons de la **fusion**



$$\Delta_r H_1^\circ(T^\circ) - \Delta_r H_2^\circ(T^\circ) = 2 \frac{x}{y} \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T^\circ) > 0$$

$$\Delta_r H_2^\circ(T^\circ) = \Delta_r H_1^\circ(T^\circ) - 2 \frac{x}{y} \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T^\circ) < 0$$

On a des formules équivalentes pour le changement d'entropie

$$\Delta_r S_2^\circ(T^\circ) = \Delta_r S_1^\circ(T^\circ) - 2 \frac{x}{y} \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T^\circ)$$

## vi) Exemple de trace du diagramme d'Ellingham : le couple ZnO/Zn

Établir le diagramme d'Ellingham du couple ZnO/Zn entre 300 K et 2 200 K.

*Données:*

Enthalpies standard de formation (en kJ mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta_f H^\circ(O_2, g) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(Zn, s) = 0 \quad \Delta_f H^\circ(ZnO, s) = -350,5.$$

Entropies standard absolues (en J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>):

$$S^\circ(O_2) = 205,0 \quad S^\circ(Zn) = 41,6 \quad S^\circ(ZnO) = 43,6.$$

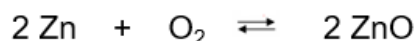
Températures de changement d'état (en K):

$$T_{\text{fus}}(Zn) = 693 \quad T_{\text{vap}}(Zn) = 1180.$$

Enthalpies de changement d'état (en kJ mol<sup>-1</sup>):

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(Zn) = 6,5 \quad \Delta_{\text{vap}} H^\circ(Zn) = 115,0.$$

### **Solution**



$$\Delta_r H_1^\circ = 2\Delta_f H^\circ(ZnO, s) - \Delta_f H^\circ(O_2, g) - 2\Delta_f H^\circ(Zn, s) = 2 \times -350,5 - 0 - 0 = -701,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 2S^\circ(ZnO, s) - S^\circ(O_2, g) - 2S^\circ(Zn, s) = 2 \times 43,6 - 205,0 - 2 \times 41,6 = -201,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Après la fusion on aura

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - 2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ = -701,0 - 2 \times 6,5 = -714,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - 2 \Delta_{\text{fus}} S^\circ = -201,0 - 2 \times 6,5 \times 1000/693 = -220,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

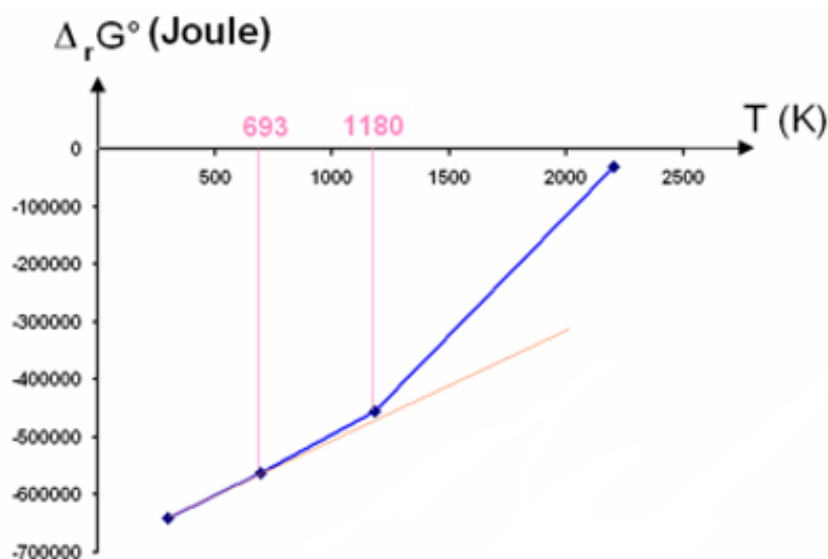
Après la vaporisation on aura

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ - 2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -714 - 2 \times 115 = -944,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^\circ = \Delta_r S_2^\circ - 2 \Delta_{\text{vap}} S^\circ = -220,0 - 2 \times 115 \times 1000/1180 = -414,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

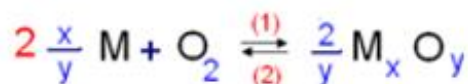


$$\begin{array}{ll}
 T < 693 \text{ K} & \Delta_r G^\circ_1(T) = -701000 - T_x(-201) = -701000 + 201 T \\
 693 < T < 1180 & \Delta_r G^\circ_2(T) = -714000 - T_x(-220) = -714000 + 220 T \\
 1180 < T < 2200 & \Delta_r G^\circ_3(T) = -944000 - T_x(-415) = -944000 + 415 T
 \end{array}$$



### vii) Lecture du diagramme d'Ellingham

Prenons le cas le plus général d'oxydation d'un métal d'équation :



Le système est monovariant donc il existe une relation entre les variables intensives d'action P et T. A l'équilibre on a :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{\prod_i a_i^{v_i'}}{\prod_i a_i^{v_i}} = \Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = 0$$

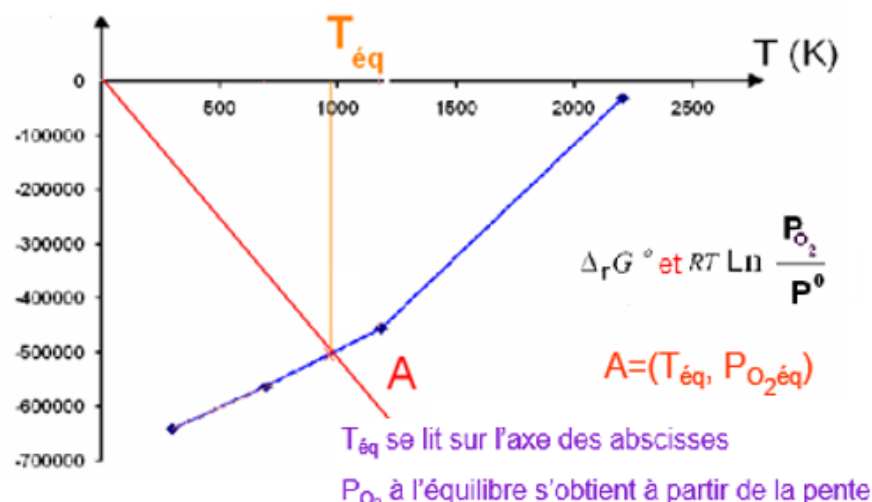
$$\Delta_r G^\circ = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$$



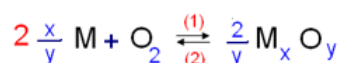
On peut tracer les variations de  $\Delta_r G^\circ$

et de  $RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$  en fonction de la température. Un point de l'espace sera caractérisé par le couple de valeurs  $(T, P_{O_2})$ .

Comme en général,  $P_{O_2} < P^0$  alors la pente est négative



### viii) Domaine d'existence ou de stabilité



A température constante, on peut considérer 3 cas :

\*  $P_{O_2} = P_{O_2 \text{ éq}}$        $\Delta_r G = 0$

Le système est en équilibre. A est le point figuratif sur un segment de droite.

\*  $P_{O_2} > P_{O_2 \text{ éq}}$        $\Delta_r G < 0$

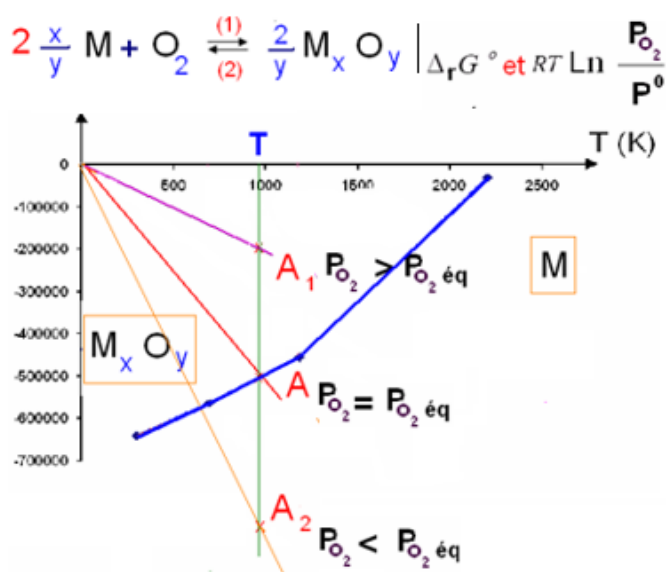
Le système évolue dans le sens de la formation de l'oxyde (sens 1) tant que  $P_{O_2} > P_{O_2 \text{ éq}}$

Domaine de stabilité de l'oxyde au dessus de la droite (Point  $A_1$ ).

\*  $P_{O_2} < P_{O_2 \text{ éq}}$        $\Delta_r G > 0$

Réduction de l'oxyde (sens 2) tant que  $P_{O_2} < P_{O_2 \text{ éq}}$

Domaine de stabilité du métal en dessous de la droite (point  $A_2$ ).



On peut retrouver ces domaines par application de la loi de modération. A partir du point A, une élévation de la température fait avancer la réaction dans le sens endothermique c'est-à-dire vers la formation du métal.

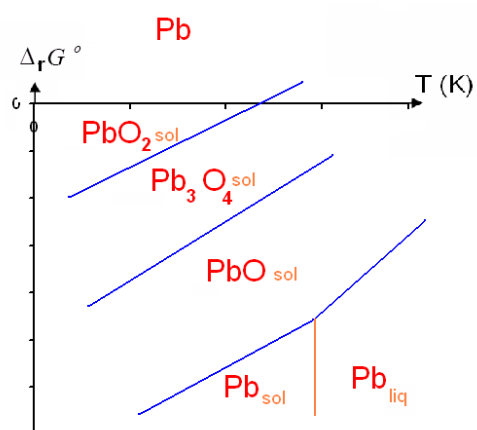
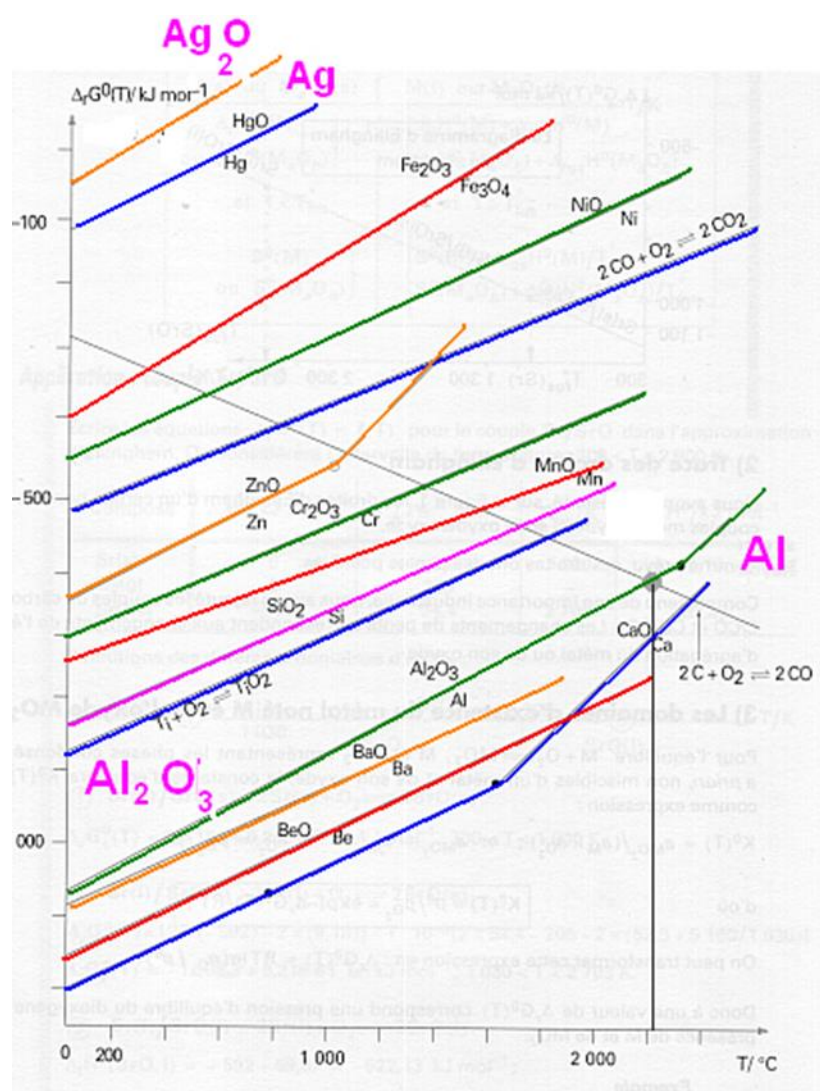
Une augmentation de la pression fait évoluer le système dans le sens de diminuer la quantité de gaz soit dans le sens 1 de formation de l'oxyde.

L'oxyde est toujours au dessus des segments de droite du diagramme d'Ellingham.





ix) Domaine de stabilité de divers oxydes d'un même métal



### x) Réaction entre couples : Caractère total de la réaction

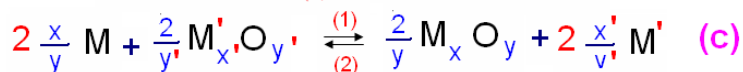
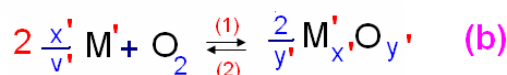
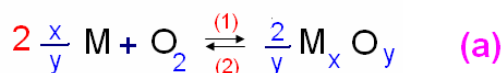
Considérons le cas général où le métal ou son oxyde sont dans un état condensé. Il est alors impossible à deux couples rédox différents de coexister en présence d'oxygène. Comme les pentes sont très proches et les ordonnées à l'origine très différents, il n'est pas possible de trouver une température  $T_0$  telle que  $\Delta_r G^\circ_1(T_0) = \Delta_r G^\circ_2(T_0)$  condition nécessaire à la coexistence des deux couples (Le calcul donnerait une valeur fortement négative).

Une réaction totale aura lieu dans un sens ou l'autre.

#### Remarque :

La coexistence est possible si l'un des éléments des couples rédox est un gaz; la pente est nulle ou positive et l'intersection de deux segments est possible.

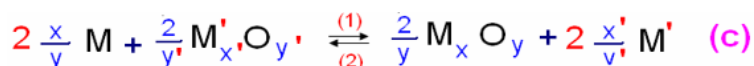
### xi) Sens de la réaction



(c) = (a) – (b) implique que  $\Delta_r G^\circ_c = \Delta_r G^\circ_a - \Delta_r G^\circ_b$

Si (1) est le sens d'évolution spontané,  $\Delta_r G^\circ_c$  doit être négative ; d'où  $\Delta_r G^\circ_a < \Delta_r G^\circ_b$  pour toute température

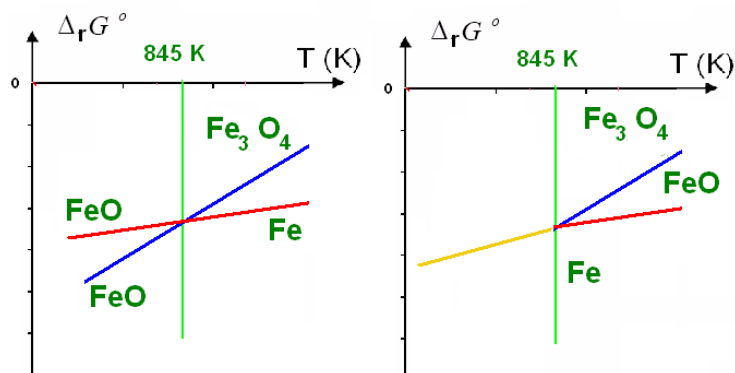
**Remarque :** La réaction spontanée est telle que tout métal réduit les oxydes placés au-dessus de lui dans un diagramme d'Ellingham



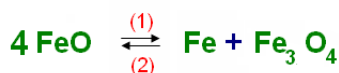
La réaction totale est celle qui se produit entre l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre couple ayant des domaines d'existence disjoints.



### xii) Dismutation

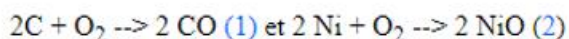


FeO est oxydant d'un couple et réducteur de l'autre. Il ne peut pas exister en deux domaines séparés. Il se dismute en Fe et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



### xviii) Exemple résolu

On étudie les réactions :



1. Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.
2. En déduire un moyen de préparation du nickel.

	CO	NiO	Ni	C	O <sub>2</sub>
$\Delta H_f^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	-110,5	-244,3	0	0	0
$S_f^\circ \text{ J mol}^{-1}$	197,6	38	29,9	5,7	205

corrigé

calcul des  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta H_1^\circ = 2 \Delta H^\circ(\text{CO}) - 2 \Delta H^\circ(\text{C}) - \Delta H^\circ(\text{O}_2) = -221 \text{ kJ mol}^{-1}$$

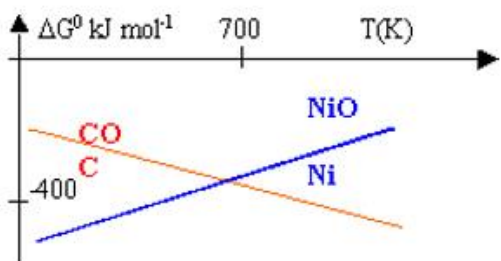
$$\Delta H_2^\circ = 2 \Delta H^\circ(\text{NiO}) - 2 \Delta H^\circ(\text{Ni}) - \Delta H^\circ(\text{O}_2) = -488,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_1^\circ = 2 S^\circ(\text{CO}) - 2 S^\circ(\text{C}) - S^\circ(\text{O}_2) = 178,8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2^\circ = 2 S^\circ(\text{NiO}) - 2 S^\circ(\text{Ni}) - S^\circ(\text{O}_2) = -188,8 \text{ J mol}^{-1}$$

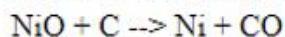
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \mid \Delta G_1^\circ = -221\,000 - 178,8 T \mid \Delta G_2^\circ = -488\,600 + 188,8 T$$



En égalisant ces 2 dernières expressions on trouve l'intersection des droites à  $T = 728 \text{ K}$ .

Il est donc possible de réduire NiO par le carbone au dessus de cette température, en vue de préparer le nickel.



$$\text{A } 1000 \text{ K, } \Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ donc } K = 2,3 \cdot 10^5, \text{ réaction totale}$$



### IV.3. TAUX DE CONVERSION D'UNE REACTION

#### IV.3.1. Définitions

##### *Titre molaire*

De façon générale, pour décrire la composition d'un mélange réactionnel, les grandeurs pertinentes sont les grandeurs molaires : nombre de moles  $n$  en réacteur fermé débit (flux) molaire  $F$  en réacteur ouvert

Le titre molaire d'un gaz  $j$  sera noté  $y_j$  et le titre molaire d'une espèce condensée  $x_j$  :

$$y_j = \frac{n_j}{n_{total}} \quad \text{ou} \quad y_j = \frac{F_j}{F_{total}}$$

nombre de moles  $n$ 
en réacteur fermé

débit (flux) molaire  $F$ 
en réacteur ouvert

##### *Taux de conversion*

Dans le cas d'une opération mettant en jeu une seule réaction, on caractérise le déroulement de cette réaction à l'aide d'un taux de conversion. Il est toujours défini par rapport à un réactif clé que l'on choisit. Généralement c'est le réactif présent en défaut étant donné d'une part la stœchiométrie de la réaction, et d'autre part les nombres de moles initiaux de réactifs pour une opération discontinue ou les débit (flux) molaires entrants pour une opération continue. Ce réactif est parfois appelé réactif limitant.

$$n_A = n_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad \text{en réacteur fermé}$$

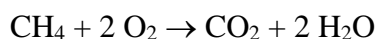
$$F_A = F_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad \text{en réacteur ouvert}$$

L'indice 0 correspond à l'état de référence. L'état de référence choisi est le plus souvent l'instant initial dans le cas d'une opération discontinue, et l'entrée du réacteur pour une opération continue en régime permanent.

*Question : Quelle est la différence entre le taux d'avancement et le taux de conversion ?*

#### IV.3.2. Exemple

On réalise la réaction ci-dessous dans un réacteur en régime permanent. Ce réacteur est alimenté en continu par 15 mol h<sup>-1</sup> de méthane, 35 mol h<sup>-1</sup> de dioxygène pur et 5 mol h<sup>-1</sup> d'eau.



⊗ Quel est le réactif limitant dans ce cas ?

*Le méthane ; en effet il faut, d'après l'équation de la réaction, 2 moles de dioxygène pour oxyder 1 mole de méthane, or on dispose de  $35 \text{ mol h}^{-1}$  de dioxygène susceptible d'oxyder  $35/2=17,5 \text{ mol h}^{-1}$  de méthane, alors que seulement  $15 \text{ mol h}^{-1}$  de méthane entrent dans le réacteur : c'est le réactif limitant.*

⊗ Pour un taux de conversion de 80% de ce réactif limitant, calculer les flux molaires sortants du réacteur.

