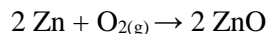


**TD 4 : DIAGRAMME D'ELLINGHAM****Exercice 1 :**

On se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Et, pour tout l'exercice, on ramènera la stœchiométrie des réactions à une mole de O<sub>2</sub>.

a. Construire les courbes  $\Delta_r G^\circ = f(T)$ , pour T comprise entre 500 K et 2000 K, pour la réaction :



Seuls des changements de phase du zinc seront pris en compte sur cette gamme de températures.

b. Tracer sur le même diagramme les droites relatives aux couples Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Al et CO/C.

c. En déduire les diverses possibilités de réduction des oxydes ZnO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Données :

• Entropies molaires absolues S° à 298 K, en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> :

O<sub>2 gaz</sub> : 205,1      Zn solide : 41,6      ZnO solide : 44  
Al solide : 28,46      C graphite : 5,86      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide : 51,1      CO gaz : 198,0

• Changement d'état:

- fusion du zinc : 693 K       $\Delta_{\text{fus}} H^\circ = 6,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .  
- vaporisation du zinc : 1180 K       $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 114,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

• Enthalpies de formation  $\Delta_f H^\circ$  à 298 K, en kJ.mol<sup>-1</sup> :

ZnO solide : -348,2      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solide : -1670      CO gaz : -110,5

**Exercice 2 :**

Données sous 1 bar :

	CO <sub>2</sub> gaz	COgaz	C <sub>graphite</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>gaz</sub>	H <sub>2</sub> gaz	O <sub>2</sub> gaz
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-393,5	-110,5	0	-241,9	0	0
S° (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	213,7	197,6	5,7	187,7	130,5	205,0

Dans le domaine de température dans lequel on travaille [400 K, 1500 K], le carbone reste sous la forme de graphite (solide).

a. Ecrire les réactions d'oxydation par O<sub>2</sub> de C en CO<sub>2</sub> (réaction n°1), de C en CO (réaction n°2) et de H<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O (réaction n°3). Dans toutes ces réactions, on prendra le coefficient stœchiométrique de O<sub>2</sub> égal à 1.

b. Exprimer les relations donnant  $\Delta_r G^\circ_1$ ,  $\Delta_r G^\circ_2$  et  $\Delta_r G^\circ_3$  pour les réactions n°1, n°2 et n°3 en fonction de la température lorsque l'on travaille dans le domaine de température [400 K, 1500 K]. Vous préciserez clairement la (les) hypothèse(s) dans la (les)quelle(s) on travaille. Commenter le signe des pentes obtenues pour les réactions n°2 et n°3.

c. Parmi les deux températures, 965 K et 981 K, identifier en la calculant numériquement la température d'inversion de la réaction n°4 : C + 2H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>, et celle de la réaction n°5 : CO<sub>2</sub> + C → 2 CO.

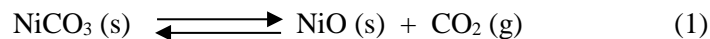
d. Représenter la variation de  $\Delta_r G^\circ_1$ ,  $\Delta_r G^\circ_2$  et  $\Delta_r G^\circ_3$  en fonction de la température sur un même diagramme.

e. Déduire le domaine de température où l'oxydation du carbone par la vapeur d'eau conduit à la formation de dioxyde de carbone.

f. Dans quel domaine de températures, le dioxyde de carbone ainsi formé peut-il réagir sur le carbone résiduel pour former du monoxyde de carbone ?

**Exercice 3 : Obtention du nickel de Sabatier**

Paul Sabatier est un chimiste français qui a reçu le prix Nobel en 1912 pour avoir découvert une méthode d'hydrogénation de composés chimiques en présence de métaux finement divisés jouant le rôle de catalyseurs. L'un de ces métaux est le nickel, Ni, dont il mit au point la préparation en collaboration avec Jean-Baptiste Senderens. L'obtention du nickel de Sabatier s'effectue ainsi en deux étapes, de la manière suivante :

**1. Dissociation thermique du carbonate de nickel :**

On considère l'équilibre (1) :  $\text{NiCO}_3 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

$\text{NiCO}_3 (\text{s})$  et  $\text{NiO} (\text{s})$  sont deux solides non miscibles.

**1.1.** Définir et déterminer la variance du système physico-chimique envisagé. L'expérimentateur peut-il choisir la température et la pression pour lesquelles il y aura équilibre entre tous les constituants ?

**1.2.** En utilisant les données, calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298K.

**1.3.** Quelle est l'influence d'une augmentation de la température sur l'équilibre ? Justifier votre réponse.

**1.4.** Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression sur l'équilibre ? Justifier votre réponse.

**1.5.** Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 298 K.

**1.6.** Lorsque tous les constituants,  $\text{NiCO}_3 (\text{s})$ ,  $\text{NiO} (\text{s})$  et  $\text{CO}_2 (\text{g})$ , sont présents initialement, calculer l'enthalpie libre de la réaction à 298 K dans les deux cas suivants :

a- si  $P(\text{CO}_2) = 5 \text{ bar}$

b- si  $P(\text{CO}_2) = 10^{-2} \text{ bar}$

Conclure dans chaque cas sur l'évolution du système.

**2. Réduction de l'oxyde de nickel par le dihydrogène :**

On considère l'équilibre (2) :  $\text{NiO} (\text{s}) + \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

La figure 1 représente le diagramme d'Ellingham, entre 300 et 2000 K, associé aux couples NiO/Ni et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  (les réactions correspondantes sont ramenées à une mole de dioxygène). A l'état solide, le nickel et son oxyde, NiO, seront considérés comme non miscibles.

**2.1.** Ecrire les équations donnant les réactions d'oxydation correspondant aux couples NiO/Ni et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  avec la convention ci-dessus. Dans ce qui suit, ces réactions seront notées respectivement (3) et (4).

**2.2.** Quelle approximation fait-on lors de la construction d'un diagramme d'Ellingham ? On supposera par la suite que l'on travaille dans le cadre de cette approximation.

**2.3.** Sur la figure 1, l'équation de la droite correspondant au couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est :

$$\Delta_r G^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} (T) = -492 + 0,111 T \quad (\text{en kJ.mol}^{-1})$$

Compléter le diagramme en indiquant pour chaque graphe le couple correspondant et les domaines de présence des composés en jeu.

**2.4.** Au point A, on observe un très faible changement de pente sur le graphe (a). Quelle est la raison de ce changement de pente ? Justifier qualitativement le signe de ce changement de pente.

**2.5.** Etude de la réaction (3) :

a- En supposant les trois constituants Ni, NiO et  $\text{O}_2$ , initialement tous présents en même temps dans un réacteur, quel(s) paramètre(s) va/vont régir le sens d'évolution de la réaction ? Justifier votre réponse.

Quelle est la variance du système à l'équilibre ? Que cela signifie-t-il ?

**b-** A l'aide des données thermodynamiques fournies, donner l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (3),  $\Delta_r G^\circ_{\text{NiO/Ni}}(T)$ , entre 300 et 2000 K.

**c-** Donner l'expression de la pression partielle en oxygène à l'équilibre,  $P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ , en fonction de T et de  $\Delta_r G^\circ_{\text{NiO/Ni}}(T)$ . Quel nom porte cette pression partielle d'équilibre ?

**d-** A 300 K, quelle est l'évolution attendue d'un système comprenant un barreau de nickel exposé à l'air libre (on supposera qu'une mole d'air est constituée de 0,8 mol de  $\text{N}_2$  et de 0,2 mol de  $\text{O}_2$ ) ? Justifier votre réponse.

En réalité, l'évolution prévue à 300 K n'est pas observée : proposer une explication.

**2.6.** Discuter qualitativement, à l'aide du diagramme d'Ellingham, de la possibilité de réduction de NiO (s) par le dihydrogène gazeux,  $\text{H}_2$  (g).

**2.7.** Calculer la constante d'équilibre  $K_{900}$ , associée à l'équilibre (2) à 900 K.

**2.8.** Dans un réacteur fermé de volume constant égal à 2 L porté à 900 K, on place initialement du NiO solide (dont on négligera le volume) et 2 bar de dihydrogène (gaz parfait).

**a-** Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_{900}$  en fonction de  $\xi_{\text{eq}}$ , avancement de la réaction à l'équilibre.

**b-** Déterminer les pressions partielles des différentes espèces gazeuses présentes à l'équilibre

**2.9.** On part d'un mélange NiO (s),  $\text{H}_2$  (g), Ni (s) et  $\text{H}_2\text{O}$  (g) à l'équilibre. Indiquer en le justifiant le sens de déplacement de l'équilibre,

**a-** si l'on augmente la pression totale du système en maintenant sa température constante ?

**b-** si l'on augmente la température du système tout en maintenant sa pression totale constante ?

**c-** si l'on ajoute du Ni (s) au système ?

**d-** si l'on ajoute du diazote au système à température et volume total maintenus constants ?

### Données :

Composé	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
Ni	1455	2913
NiO	1990	

Formule	Etat	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Ni	solide		29,9	17,5
NiO	solide	- 239,7	38	
NiCO <sub>3</sub>	solide	- 680,0	118	
CO <sub>2</sub>	gaz	- 393,5	213	
O <sub>2</sub>	gaz		205,2	

$\Delta_f H^\circ$  désigne l'enthalpie standard de formation à 298 K,  $S^\circ$  désigne l'entropie molaire standard à 298 K, et  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$  désigne l'enthalpie standard de fusion.

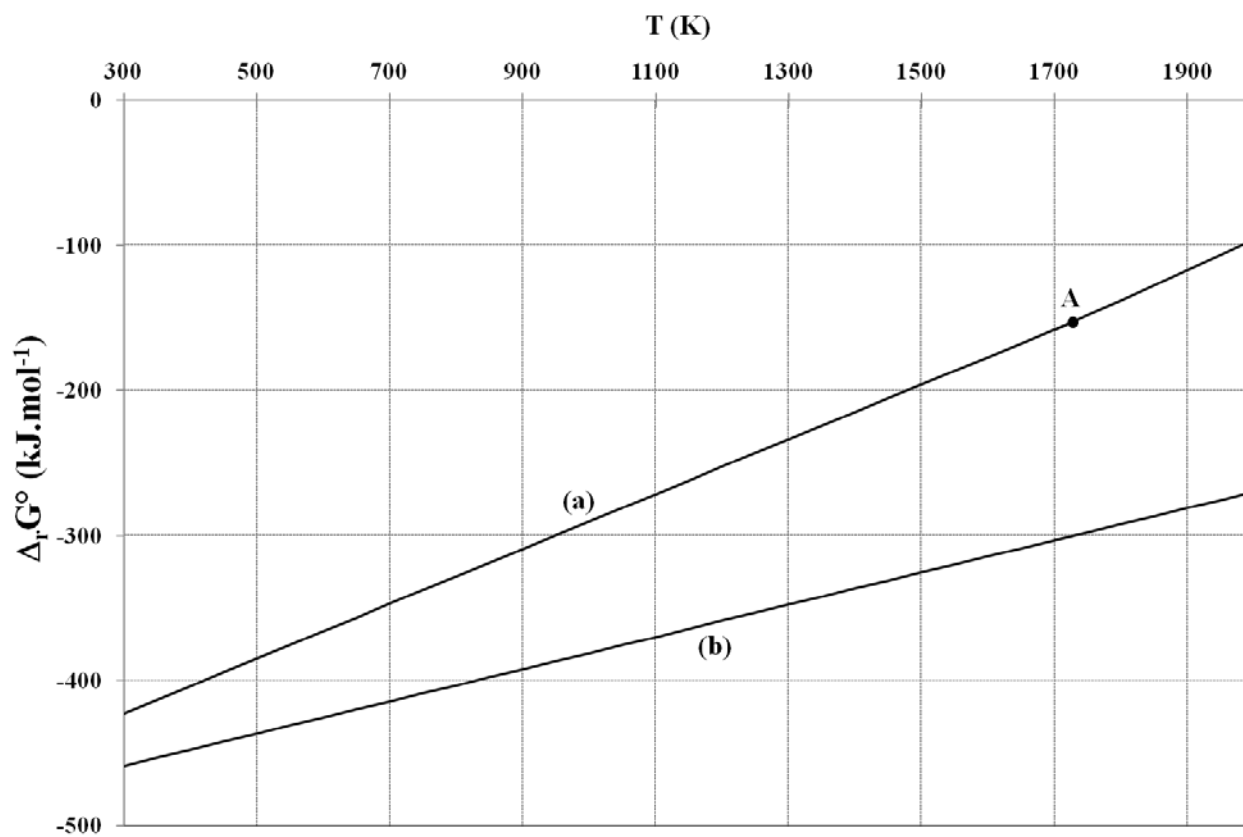


Figure 1 : diagramme d'Ellingham du nickel et du dihydrogène