

Exercice avec préparation : Diagramme d'Ellingham simplifié du nickel et du fer

Données

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

à 298 K	Fe _(s)	FeO _(s)	Ni _(s)	NiO _(s)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	0	-272,1	0	-239,8	0
S° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	27,3	57,5	29,9	38,0	205,0
C_p° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	25,1	48,1	26,1	44,3	34,6

Les valeurs de C_p° sont supposées constantes sur l'intervalle de température [298 K ; 1 300 K].

On suppose que l'on travaille dans l'intervalle de température [298 K ; 1 300 K] et on remarque que dans cet intervalle les métaux et leurs oxydes sont solides. Le dioxygène est alors considéré comme un gaz parfait.

1. Écrire les bilans de formation des oxydes mettant en jeu le dioxygène O₂ avec un coefficient stoechiométrique 1.
2. Établir, sans approximation, les expressions littérales puis numériques de $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ pour la réaction d'oxydation du fer écrite à la question 1.
3. Calculer numériquement $\Delta_r H^\circ(1000 \text{ K})$ et $\Delta_r S^\circ(1000 \text{ K})$ pour cette réaction et en déduire que l'approximation d'Ellingham est valable pour le calcul de $\Delta_r G^\circ(1000 \text{ K})$ avec une erreur inférieure à 2%.

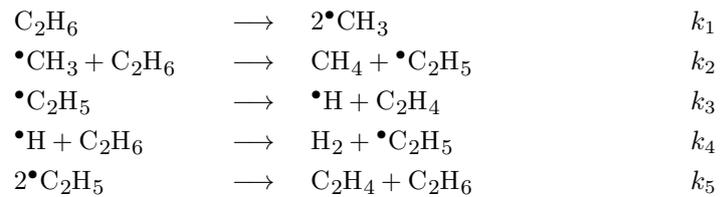
Dans la suite on travaillera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham pour les deux réactions en prenant les grandeurs à 298 K.

4. Tracer, dans le fichier G2D fourni, le diagramme d'Ellingham pour les couples FeO/Fe et NiO/Ni dans l'intervalle de température [500 K ; 1 300 K].
5. Justifier, par rapport à chaque droite tracée, les domaines de stabilité des métaux et oxydes correspondants.
6. Dans l'intervalle de température considéré, les quatre solides peuvent-ils coexister ?
7. Quels solides peuvent coexister ?
8. Déterminer à 1000 K, les pressions de corrosion des deux métaux (la pression de corrosion d'un métal est la pression de dioxygène O₂ à partir de laquelle le métal s'oxyde). Conclure sur la stabilité de ces deux métaux dans l'atmosphère (1 bar, 20% de dioxygène).
9. Dans un récipient de volume constant $V = 10,0 \text{ L}$, maintenu à 1000 K et initialement vide, on introduit les quantités de matière suivantes :
 - a. 0,050 mol de Fe_(s) et 0,100 mol de NiO_(s).
 - b. 0,050 mol de FeO_(s) et 0,050 mol de Ni_(s).
 - c. 0,050 mol de Fe_(s) et 0,050 mol de NiO_(s).
 - d. 0,050 mol de Ni_(s) et 0,100 mol de NiO_(s).

Déterminer dans chaque cas la quantité de chaque solide présent et la pression de dioxygène dans chaque état final. On indiquera alors où le système se situe sur le diagramme d'Ellingham.

Exercice sans préparation : Pyrolyse de l'éthane

Le mécanisme suivant a été proposé :



1. Déterminer la vitesse d'apparition de C_2H_4 en fonction de diverses constantes cinétiques et de la concentration en éthane C_2H_6 . On pourra appliquer l'AEQS aux espèces radicalaires (point associé aux formules brutes ci-dessus).
2. S'agit-il d'une réaction en chaîne ou par stades ? Donner alors l'équation bilan de cette réaction.
3. Déterminer la loi de vitesse relative à ce mécanisme si les chaînes sont longues, c'est-à-dire que la consommation du réactif est essentiellement due à la phase principale de ce mécanisme.
4. Donner les formules de Lewis et les géométries de $\bullet\text{CH}_3$ et C_2H_4 (C : $Z = 6$; H : $Z = 1$).