

Les diagrammes d'Ellingham

Exercice 1 : Construction de diagrammes d'Ellingham

Pour tout l'exercice, on ramènera la stoechiométrie des réactions à une mole de O₂.

- Construire les courbes Δ_rG°=f(T), pour T comprise entre 500K et 2000 K, pour la réaction :



Pour simplifier, on ne tiendra pas compte des changements de phase que peut subir l'oxyde de zinc.

- Tracer sur le même diagramme les droites relatives aux couples Al₂O₃/Al_(s) et CO/C.
- En déduire les diverses possibilités de réduction des oxydes ZnO et Al₂O₃.

Données :

- Entropies molaires à 298 K, en J.K⁻¹.mol⁻¹ :

$$\text{O}_2 : 205,1$$

$$\text{Zn}_{(s)} : 41,6$$

$$\text{ZnO} : 44$$

$$\text{Al}_{(s)} : 28,46$$

$$\text{C}_{(s)} : 5,86$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : 51,1$$

$$\text{CO} : 198,0$$

- Changement d'état :

- fusion du zinc : 693 K

$$L_f = 6,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- vaporisation du zinc : 1180 K

$$L_v = 114,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

- Enthalpies de formation à 298 K, Δ_fH°, en kJ.mol⁻¹ :

$$\text{Zn} : -348,2$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 : -1670$$

$$\text{CO} : -110,5$$

Exercice 2 : Couples Fe/FeO et Ni/NiO

On donne, à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ_f(\text{FeO}) = -266,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_f(\text{NiO}) = -239,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

| | Fe | FeO | Ni | NiO | O ₂ |
|--|------|------|------|------|----------------|
| S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 27,3 | 57,5 | 29,9 | 38,0 | 205,0 |

- Tracer, sur le même graphe, le diagramme d'Ellingham des couples Fe/FeO et Ni/NiO, sur l'intervalle de température [500 K, 1500 K].

- On introduit dans une enceinte initialement vide de volume constant V=10 l, à T=1000 K fixée :

a. 0,1 mole de Fe + 0,2 mole de NiO

b. 0,2 mole de FeO + 0,1 mole de Ni

c. 0,1 mole de Fe + 0,1 mole de NiO

Donner, dans chaque cas, la pression partielle de O₂ à l'équilibre et porter le point représentatif de l'équilibre (respectivement A, B et C) sur le diagramme d'Ellingham précédent.

Donner la composition en mole de ces états d'équilibre.

On supposera que les réactions devant avoir lieu à 1000 K ne sont pas bloquées cinétiquement.

Exercice 3 : Couples du fer

- Tracer les diagrammes d'Ellingham, sur l'intervalle [500 K, 1500 K], pour les couples suivants :



Rectifier éventuellement le tracé s'il apparaît une dismutation.

- On fixe T=1200 K et on met dans une enceinte initialement vide, de volume fixe, les solides suivants :

0,5 mole de Fe₂O₃

1 mole de Fe₃O₄

2 moles de FeO

2 moles de Fe

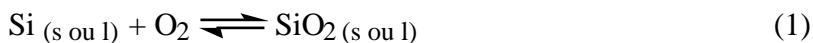
Représenter l'éventuel équilibre final par un point (E) sur le diagramme précédent.

Données : (à 298 K)

| | O ₂ | Fe | FeO | Fe ₃ O ₄ | Fe ₂ O ₃ |
|--|----------------|------|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| Δ _r H° _f (kJ.mol ⁻¹) | 0 | 0 | -266,4 | -1119 | -824,6 |
| S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹) | 205,0 | 27,3 | 57,5 | 146,5 | 87,4 |

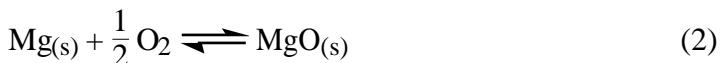
Exercice 4 : Métallurgie du magnésium par voie sèche

On peut préparer le magnésium par voie thermique, en particulier en réduisant la magnésie MgO par le silicium. On donne :



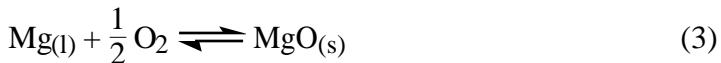
$$\Delta_r G^\circ_1 = -905,16 + 174,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1})$$

relation valable de 298 K à 2500 K même après les fusions respectives de Si (1683 K) et de SiO₂ (1883 K) à la pression atmosphérique.



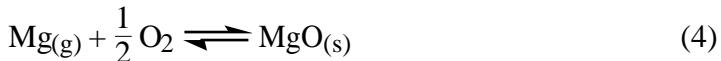
$$\Delta_r G^\circ_2 = -600,65 + 102,4 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1})$$

relation valable de 298 K à 923 K (fusion du magnésium).



$$\Delta_r G^\circ_3 = -606,50 + 108,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1})$$

relation valable de 923 K à 1380 K (ébullition du magnésium).



$$\Delta_r G^\circ_4 = -734,50 + 201,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1})$$

relation valable de 1380 K à 2500 K.

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Peut-on réduire la magnésie par le silicium à 298 K à la pression atmosphérique (1 bar) ? Sinon, à partir de quelle température cette réaction de réduction est-elle possible ? On utilisera la représentation d'Ellingham.

2. Lorsque la réaction de réduction est possible, dans quel état physique obtient-on le magnésium ? Etablir dans ce cas l'expression de Δ_rG°(T) de la réaction de réduction de la magnésie.

3. Calculer, à la température d'inversion de la réaction, la pression partielle du magnésium à l'équilibre.

Sur quels facteurs peut-on facilement agir pour favoriser la production du magnésium ?

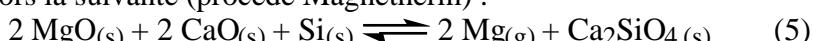
• On indiquera deux méthodes différentes.

• On précisera laquelle est la plus rentable industriellement.

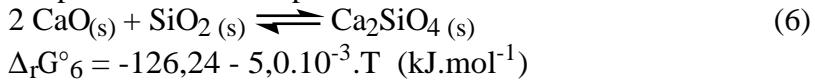
Rem : on admettra que les phases solides et liquides sont à l'activité unité.

4. Etablir une relation du type $\ln(P) = f(\frac{1}{T})$ entre la pression partielle du magnésium à l'équilibre et la température T. Calculer cette pression à 1673 K.

5. Dans l'industrie, la réaction de réduction est adaptée aux matières premières dont on dispose, en particulier la dolomie CaO, MgO (mélange équimolaire) et la réaction de réduction est alors la suivante (procédé Magnétherm) :



A partir des données précédentes et de la donnée suivante :

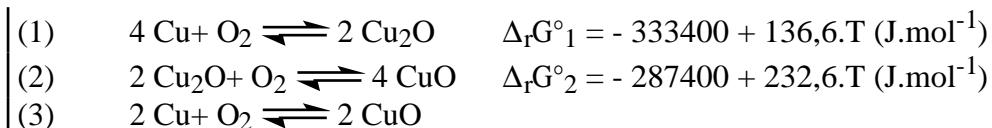


calculer $\Delta_rG^\circ_5$ de la réaction de réduction de la dolomie par le silicium à 1673 K, et en déduire la pression partielle du magnésium à l'équilibre à cette température.

Comparer cette dernière valeur à celle obtenue dans la question précédente. Conclure.

Exercice 5 : Stabilité des oxydes de cuivre

On considère les réactions :



☞ toutes les espèces ci-dessus contenant l'élément cuivre sont solides.

1. Exprimer $\Delta_rG^\circ_3 = f(T)$. Tracer le diagramme d'Ellingham pour les trois couples.

Echelles : 1 cm pour 2 kJ.mol⁻¹.
 1 cm pour 100 K

L'expérience montre qu'en présence d'air, à 25 °C, le cuivre comme les oxydes cuivreux Cu₂O et cuivrique CuO se conservent très bien; interpréter.

2. A 1220 K, pour chacun des équilibres, calculer la constante d'équilibre et la pression de dioxygène.

3. On utilise un récipient indéformable de volume 2 litres dans lequel on introduit une certaine masse d'oxyde CuO ; on fait le vide ; on porte à la température de 1220 K. Déterminer l'état final (masse des solides et pression de dioxygène) lorsqu'on met initialement :

- a. 3 grammes de CuO.
- b. 5 grammes de CuO.

Données :

- Masses molaires (g.mol⁻¹) = O : 16 Cu : 63,5
- R = 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.