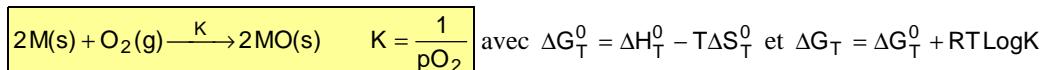


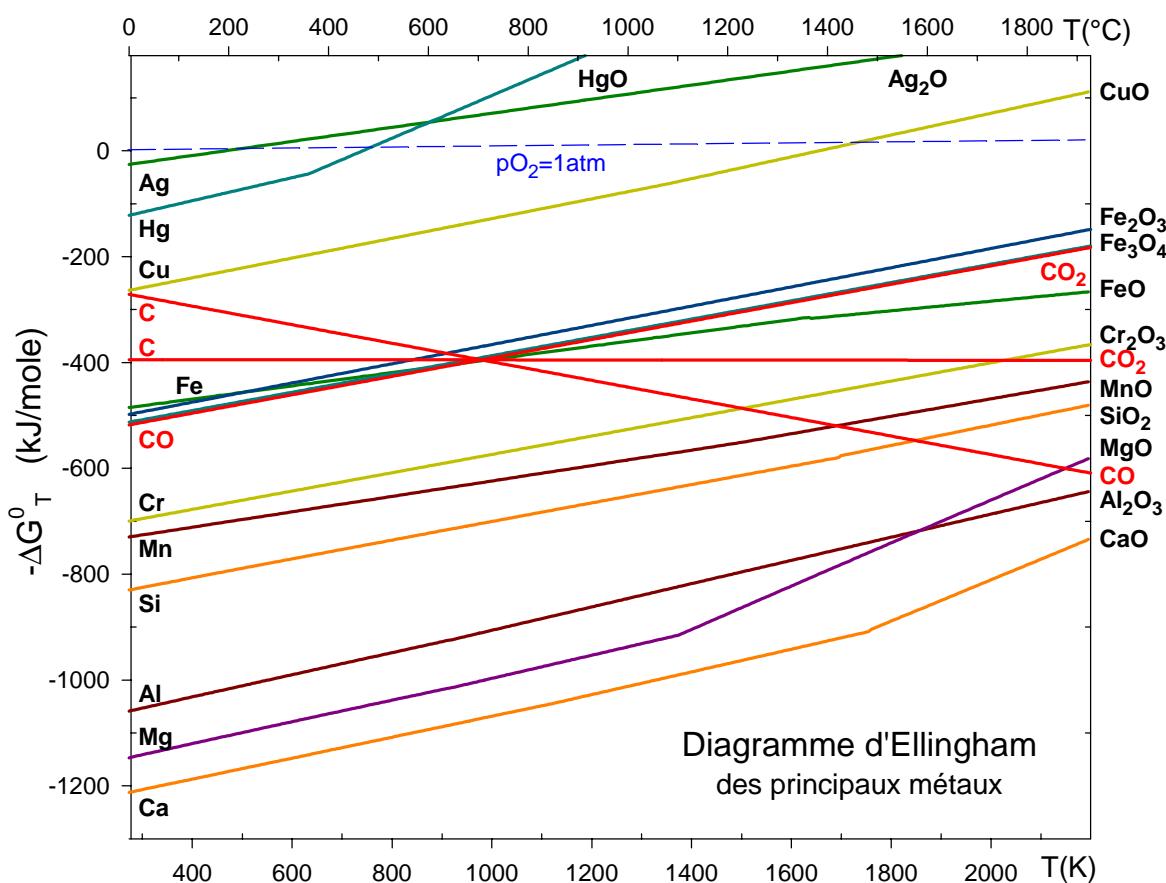
## Utilisation du diagramme d'Ellingham

On représente l'enthalpie libre  $\Delta G_T^0$  de formation des oxydes pour une mole d'oxygène  $pO_2 = 1 \text{ atm}$ . La réaction est



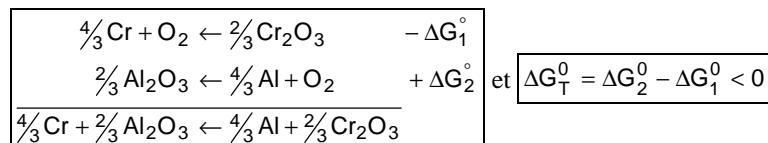
Corrélat :

- Si  $\Delta G_T < 0$ , la réaction évolue dans le sens de la flèche de manière spontanée (sinon c'est l'inverse)
- A l'équilibre ( $\text{MO} + \text{M} + \text{O}_2$ ) :  $\Delta G_T = 0$  et  $\Delta G_T^0 = -RT\log K = RT\log pO_2$  (donc pour  $pO_2 = 1 \text{ atm}$  on a  $\Delta G_T^0 = 0$ ) représente la température pour laquelle l'oxyde est en équilibre avec  $\text{O}_2$  pour  $P=1 \text{ atm}$ .
- Les "droites"  $\Delta G_T^0 = f(T)$  représentent donc les enthalpies libres de formation des oxydes.
- On accède au tracé à partir des relations :  $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$



Exemple :

On prévoit que dans l'état solide sous  $pO_2 = 1 \text{ atm}$ , Al est plus réducteur que Cr (l'enthalpie de formation de l'oxyde d'aluminium est plus faible que celle de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Par conséquent **le diagramme d'Ellingham renseigne sur les propriétés redox dans l'état solide pour les oxydes**. On peut prévoir que :



Conclusion :

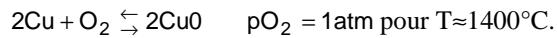
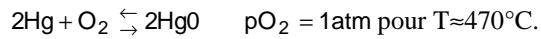
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est un meilleur oxydant que  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- Al est un meilleur réducteur que Cr
- Le réducteur du couple le plus réducteur réduira l'oxyde du couple le plus oxydant.

Application 1 : Peux-t-on fondre de l'aluminium dans un creuset de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ?

- Non, car le couple  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  est plus oxydant que le couple  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ; le métal Al va réduire la silice du creuset (attaque) et s'oxydera en donnant de l'alumine.
- La fusion de l'aluminium peut être réalisée dans un creuset de  $\text{MgO}$  si  $T < 1600^\circ\text{C}$  (température à laquelle se coupent les droites des systèmes  $\text{MgO}/\text{Mg}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ); cela est aisément réalisable car  $T_f(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$ .

Application 2 : Pour un oxyde donné, on peut calculer, à une température donnée, la pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde et le métal ou pour une pression donnée la température de l'équilibre.

D'après le diagramme on voit que :



On peut donc facilement déduire si un oxyde est stable (ou instable) à une température donnée.

Pour connaître la pression d'oxygène en équilibre avec les solides ( $M$  et  $MO$ ) à une température  $T$  donnée, il suffit de tracer sur le diagramme d'Ellingham la droite  $+RT \log p\text{O}_2$ . A la température  $T$  on a  $\Delta G_T^0 = RT \log p\text{O}_2$  (à l'équilibre) donc  $p\text{O}_2 = \exp(\frac{\Delta G_T^0}{RT})$  avec  $R = 8.314 \text{ J/K/mole}$ .

Exemple :  $\text{SiO}_2$  à  $1000^\circ\text{C}$ .

$$\text{alors } \Delta G_{1000}^0 \approx -710 \text{ kJ/mole et } p\text{O}_2 = \exp\left(\frac{-710 * 10^3}{8.314 * 1000}\right) = \exp(-85.4) = 8.2 * 10^{-38} \approx \varepsilon$$