

Utilisation pratique

Des diagrammes d'Ellingham

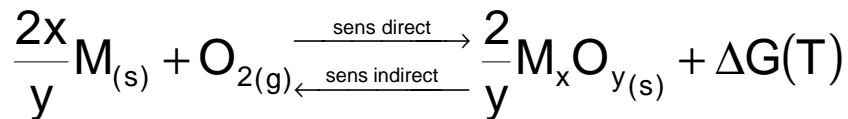
I_ Thermodynamique de l'oxydation

Pour construire un diagramme d'Ellingham, on se base sur les équilibres entre les métaux et leurs oxydes. Ces diagrammes sont essentiels lorsqu'il s'agit d'étudier la réduction industrielle des oxydes métalliques et la corrosion des métaux par voie sèche en présence d'oxygène.

A. Réaction d'oxydation et de réduction

La réaction d'oxydation d'un métal est la réaction, sous certaines conditions de température et de pression partielle en dioxygène, qui permet de former l'oxyde à partir du métal et de dioxygène.

Par convention, on ne fait réagir qu'**une mole de dioxygène**. On appelle **sens direct** la réaction qui va dans le sens de l'oxydation, la réduction étant le **sens indirect**. On associe à cette réaction l'enthalpie libre ΔG . Elle s'écrit :



La connaissance de ΔG à tout instant, à pression et température connues, permet de prévoir le déplacement (direct ou indirect) de la réaction chimique. On retient que :

$\Delta G < 0 \rightarrow$ sens direct

$\Delta G > 0 \rightarrow$ sens indirect

$\Delta G = 0 \rightarrow$ équilibre

B. Enthalpie libre

► Expression générale

L'expression de ΔG s'obtient comme suit :

$$\Delta G(T) = \Delta G^0(T) + RT \times \ln(\mathcal{N})$$

Où \mathcal{N} est la **loi d'action de masse**, qui s'écrit en fonction des **activités** des réactants :

$$M = \prod_i a_i^{v_i} = \frac{(a_{M_x O_y})^{2/y}}{(a_M)^{2x/y} \times a_{O_2}}$$

Et on retient que l'activité d'un solide est égale à 1 et que l'activité d'un gaz est égale à sa pression partielle : $a_{solide} = 1$ et $a_{gaz} = P_{gaz}$

► Enthalpie libre standard

À l'équilibre, l'enthalpie libre est nulle, on obtient ainsi l'expression de l'enthalpie libre standard ΔG^0 , en considérant que le métal et son oxyde sont solides dans les conditions de la réaction.

$$\Delta G^0(T) = -RT \times \ln\left(\frac{1}{P_{O_2}^{eq}}\right) = RT \times \ln(P_{O_2}^{eq})$$

► Enthalpies de formation

On peut aussi décrire l'enthalpie libre comme la somme des **enthalpies de formation** des composés intervenant dans la réaction. On retient que l'enthalpie libre de formation d'un corps pur est nulle.

$$\Delta G(T) = \sum_i v_i \times \Delta_f G_i(T)$$

C. Valeurs connues

Dans la pratique, la prévision du déplacement chimique se fera en ne prenant en compte que l'enthalpie libre standard de la réaction. On cherche alors à l'exprimer avec des termes qui sont connus et que l'on peut obtenir à partir de tables internationales.

Les valeurs thermodynamiques que l'on peut obtenir sont :

- _ L'enthalpie standard de formation pour certains composés
- _ L'entropie et l'enthalpie standards des corps purs à 298 K pour presque tous les composés

On exprime alors l'enthalpie et l'entropie :

$$\Delta H^0(298) = \sum_i v_i \times \Delta_f H^0(298) \quad \text{et} \quad \Delta S^0(298) = \sum_i v_i \times \Delta_f S^0(298)$$

$$\Delta H^0(T) = \int_{298}^T \sum_i v_i \times C_{Pi} dT \quad \text{et} \quad \Delta S^0(T) = \int_{298}^T \sum_i v_i \times \frac{C_{Pi}}{T} dT$$

$$\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T \Delta S^0(T)$$

Généralement, la variation d'enthalpie et d'entropie de la réaction dépendent peu de la température. De ce fait, on considère ces termes constants dans l'intervalle de température considéré ; c'est l'**approximation d'Ellingham**.

$$\Delta G^0(T) \approx \Delta H^0(298) - T \Delta S^0(298)$$

On peut alors tracer une courbe de la variation d'enthalpie libre en fonction de la température ; c'est la **droite d'Ellingham**. Cette courbe est affine (c'est une droite). Attention, elle ne s'applique plus si il y a un changement de phases.

II. Tracé des diagrammes

A. Entropie des gaz

D'après l'équation de la droite d'Ellingham, on en déduit que le signe de la variation d'entropie définit la pente de la courbe. Pour une entropie positive, elle décroît, pour une entropie négative, elle croît.

L'entropie d'un gaz est très supérieure à l'entropie d'un solide ou liquide. Ainsi, si l'on crée (ou consomme) plus de gaz, la pente de la courbe sera décroissante (ou croissante). De la même manière, si autant de moles de gaz sont créées et consommées, la courbe sera constante.

Ex : $2 C_{(s)} + O_{2(g)} = 2 CO_{(g)}$ → on crée plus de gaz, droite décroissante
 $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ → on crée et on consomme autant de gaz, droite constante
 $2 CO_{(g)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ → on consomme plus de gaz, droite croissante

B. Changements de phase

Lorsque l'intervalle de température fait intervenir un changement de phase, on considère plusieurs réactions, faisant intervenir les différentes phases possibles dans un intervalle de température. La somme de ces réactions nous donne l'enthalpie libre de la réaction globale.

De manière plus pratique, une fois que l'on a calculé les ΔH^0 et ΔS^0 d'une de ces réactions, on calcule les autres à l'aide des variations d'enthalpie de changement de phase, grâce à des cycles thermodynamiques, de sorte que :

$$\Delta_t S^0 = \frac{\Delta_t H^0}{T_t}$$

Ex : $2 Mg + O_{2(g)} = 2 MgO + \Delta G^0(T)$

Le magnésium et l'oxyde de magnésium sont sous différentes phases selon la température. On a ainsi 5 réactions différentes dont il faut calculer $\Delta G^0(T)$ en fonction des $\Delta H^0(298)$ et des $\Delta S^0(298)$.

	923	1380	3073	3873	T(K)
Mg	Solide	Liquide	Gazeux	Gazeux	Gazeux
MgO	Solide	Solide	Solide	Liquide	Gazeux

$$\rightarrow \text{Réaction 1 : } 2 Mg_{(s)} + O_{2(g)} = 2 MgO_{(s)} + \Delta G^0_1(T)$$

$$\Delta H^0_1 = 2 \Delta_f H^0_{MgO} - 2 \Delta_f H^0_{Mg} - \Delta_f H^0_{O2} = 2 \Delta_f H^0_{MgO} = -1203,4$$

$$\Delta S^0_1 = 2 S^0_{MgO} - 2 S^0_{Mg} - S^0_{O2} = -0,2165$$

$$\text{D'où } \Delta G^0_1 = -1203,4 + 0,2165 T$$

$$\rightarrow \text{Réaction 2 : } 2 Mg_{(l)} + O_{2(g)} = 2 MgO_{(s)} + \Delta G^0_2(T)$$

D'après un cycle thermodynamique, on trouve :

$$\Delta H^0_2 = \Delta H^0_1 - 2 \Delta_{\text{fus}} H^0_{Mg} = -1221,4$$

$$\Delta S^0_2 = \Delta S^0_1 - 2 \Delta_{\text{fus}} H^0_{Mg} / T_{\text{fus}} = -0,2364$$

$$\text{D'où } \Delta G^0_2 = -1221,4 + 0,2364 T$$

$$\rightarrow \text{Réaction 3 : } 2 Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2 MgO_{(s)} + \Delta G^0_3(T)$$

D'après un cycle thermodynamique, on trouve :

$$\Delta H^0_3 = \Delta H^0_2 - 2 \Delta_{\text{vap}} H^0_{Mg} = -1485$$

$$\Delta S^0_3 = \Delta S^0_2 - 2 \Delta_{\text{vap}} H^0_{Mg} / T_{\text{fus}} = -0,4275$$

$$\text{D'où } \Delta G^0_3 = -1485 + 0,4275 T$$

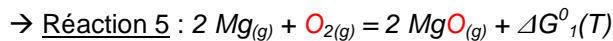
$$\rightarrow \text{Réaction 4 : } 2 Mg_{(g)} + O_{2(g)} = 2 MgO_{(l)} + \Delta G^0_4(T)$$

D'après un cycle thermodynamique, on trouve :

$$\Delta H^0_4 = \Delta H^0_3 - 2 \Delta_{\text{fus}} H^0_{MgO} = -1330$$

$$\Delta S^0_4 = \Delta S^0_3 - 2 \Delta_{\text{fus}} H^0_{MgO} / T_{\text{fus}} = -0,38$$

$$\text{D'où } \Delta G^0_4 = -1330 + 0,38 T$$



D'après un cycle thermodynamique, on trouve :

$$\Delta H^0_5 = \Delta H^0_4 - 2 \Delta_{\text{vap}} H^0_{\text{MgO}} = -382$$

$$\Delta S^0_5 = \Delta S^0_4 - 2 \Delta_{\text{vap}} S^0_{\text{MgO}} / T_{\text{fus}} = -0,135$$

$$\text{D'où } \Delta G^0_5 = -382 + 0,135 \text{ T}$$

On observe alors une brisure de la courbe à chaque changement de phase.

C. Domaine de stabilité

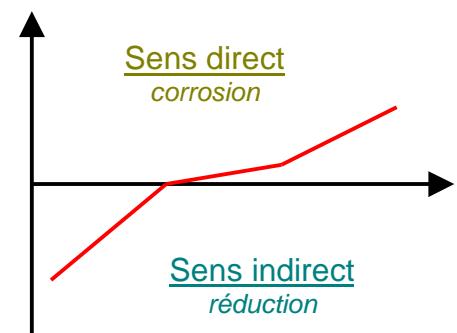
Les courbes représentent la variation d'enthalpie libre du système à l'équilibre.

Les surfaces correspondent elles à des domaines de stabilité :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \times \ln\left(\frac{1}{P_{O_2}}\right) = RT \times \ln\left(\frac{P_{O_2}^{\text{eq}}}{P_{O_2}}\right)$$

\rightarrow Lorsque l'on est sous la courbe, $P_{O_2} < P_{O_2}^{\text{eq}}$ et $\Delta G > 0$, le sens indirect est favorisé.

\rightarrow Lorsque l'on est au dessus de la courbe, $P_{O_2} > P_{O_2}^{\text{eq}}$ et $\Delta G < 0$, le sens direct est favorisé



D. Température limite de corrosion

Pour une pression partielle en oxygène donnée, on peut déterminer la **température limite de corrosion**, c'est-à-dire la température à partir de laquelle la corrosion sera plus importante que la réduction.

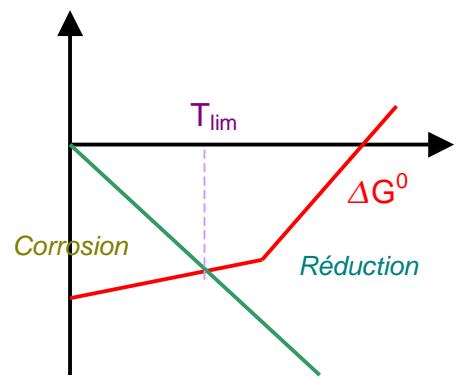
Pour ce faire, on trace sur le même graphique, la **courbe d'Ellingham** et la courbe $RT \times \ln P_{O_2}$.

On sait en effet que $\Delta G = \Delta G^0 - RT \times \ln P_{O_2}$. La différence entre les deux courbes nous donne alors le signe de l'enthalpie libre, et donc le sens de la réaction.

\rightarrow Si la courbe d'Ellingham est en dessous, alors $\Delta G < 0$, on a donc une réaction dans le sens direct (corrosion)

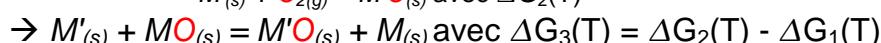
\rightarrow Si la courbe est au dessus, alors $\Delta G > 0$, on a donc une réaction dans le sens indirect (réduction)

De même, on détermine des pressions limites de corrosion en oxygène à une température donnée.



E. Réduction d'un oxyde métallique par un autre métal

Soient deux réactions d'oxydation de métaux M et M', on a :



Tout métal réduit les oxydes placés au-dessus de lui dans un diagramme d'Ellingham. Ainsi, dès lors qu'un métal M' et qu'un oxyde MO ont des domaines de stabilité disjoints, à une température donnée, la réduction peut avoir lieu.