

TD de thermochimie n° 4 :

Diagrammes d'Ellingham

Lecture et construction des diagrammes d'Ellingham**1**—Approximation d'Ellingham**

Pour le couple $\text{FeO}(\text{s})/\text{Fe}(\text{s})$, on propose d'évaluer l'impact de l'approximation d'Ellingham.

On donne dans le tableau ci-après les enthalpies de formation standard en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, les entropies molaires standard absolues en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et les capacités thermiques molaires standard en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ à la température de 298 K :

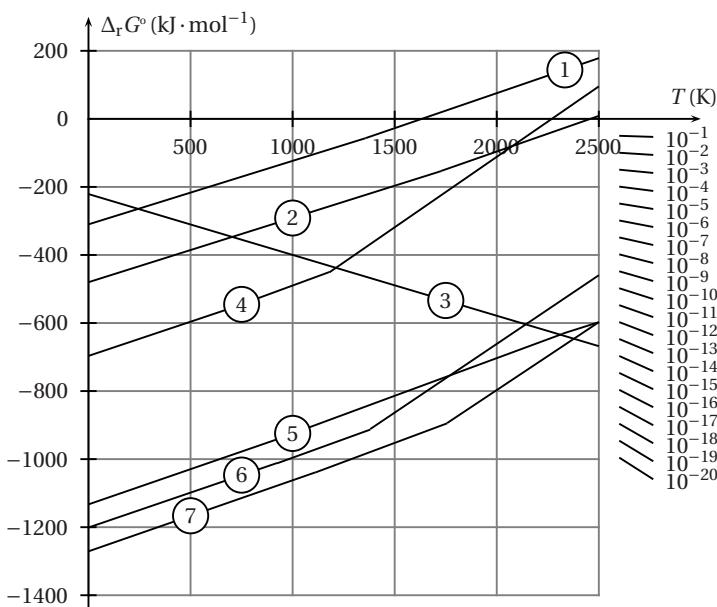
	Fe(s)	FeO(s)	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ$	0	-272,1	0
S_m°	27,3	57,5	205,2
C_p°	25,1	48,1	34,6

1) Écrire le bilan de l'oxydation du fer par une mole de dioxygène.

2) Établir l'expression de $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction écrite à la question précédente :

- a) dans l'approximation d'Ellingham,
- b) sans avoir recours à cette approximation.

3) Évaluer la différence relative entre les enthalpies libres standard obtenues à la question précédente pour la température de 500 K par exemple. Commenter le résultat obtenu.

2—Lecture d'un diagramme d'Ellingham**

Le diagramme ci-après rassemble les graphes d'Ellingham relatifs aux couples $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$; CaO/Ca ; CuO/Cu ; MgO/Mg ; NiO/Ni ; et ZnO/Zn .

1) Écrire les équations de formation de ces oxydes. En déduire le graphe représentatif du couple CO/C .

2) L'oxyde de cuivre oxyde tous les corps simples considérés; de même, le calcium réduit tous les oxydes.

Identifier le graphe caractéristique de chacun des couples CaO/Ca et CuO/Cu .

3) La réduction de l'oxyde de zinc par le nickel et celle de l'oxyde de magnésium par l'aluminium n'interviennent qu'à haute température. La réduction de l'alumine par le nickel est thermodynamiquement impossible.

a) Compléter l'identification des graphes.

b) Formaliser, dans les conditions d'Ellingham, les équations-bilans de réduction de l'oxyde de zinc par le nickel et de l'oxyde de cuivre par l'aluminium.

4) Établir l'expression $P_{\text{O}_2(\text{éq})} = f(T)$.

5) Déterminer la pression de corrosion du cuivre et de l'aluminium à $T = 1500$ K.

6) Évaluer le domaine de température pour lequel une pression en dioxygène $P_{\text{O}_2} = 10^{-10}$ bar suffit à oxyder le nickel et le zinc.

3—Diagramme d'Ellingham du fer**

Les enthalpies libres standard de réaction $\Delta_r G_i^0(T)$ décrivant l'obtention des divers oxydes de fer, à partir de fer et d'une mole de dioxygène, s'expriment à l'aide des relations suivantes:

$$\text{wüstite } \text{FeO} \quad \Delta_r G_1^0 = -518700 + 125,1 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{magnétite } \text{Fe}_3\text{O}_4 \quad \Delta_r G_2^0 = -545700 + 156,4 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

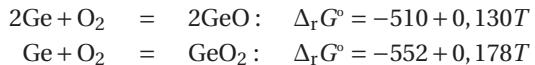
$$\text{hématite } \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \Delta_r G_3^0 = -540600 + 170,3 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

1) Établir les relations $\Delta_r G_4^0(T)$, $\Delta_r G_5^0(T)$ et $\Delta_r G_6^0(T)$ relatives respectivement à l'oxydation de FeO en Fe_3O_4 et Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 .

2) Déterminer, à l'aide du tracé des courbes $\Delta_r G_i^0(T)$, les domaines de stabilité de chacun des oxydes du fer.

4 — Le germanium et ses oxydes**

Le germanium donne deux oxydes, GeO et GeO_2 . On donne, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



1) Tracer le diagramme d'Ellingham du germanium et de ses oxydes.

2) Le monoxyde de germanium se dismute-t-il?

3) On oxyde Ge par l'air sous $P = 1$ bar. Quel oxyde obtient-on selon la température.

5* — Oxydation du plomb**

On donne pour le plomb et ses oxydes, les enthalpies standard de réaction en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et les entropies standard molaires absolues en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$:

Pb(s)	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{PbO}(\text{s})$	$\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$	$\text{PbO}_2(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ$	0	0	-219,1	-718,7
S°	64,8	205	66,5	211,4

Par ailleurs, le plomb fond à 600 K, l'enthalpie de fusion étant de $5,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) Construire le diagramme d'Ellingham du plomb et de ses trois oxydes. Observe-t-on une réaction de dismutation?

2) On traite à 700 K du plomb par de l'air sous $P = 1$ bar. Quel oxyde obtient-on?

3) Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10 \text{ L}$ et maintenu à 700 K, on introduit 1 mol de Pb et 1 mol de O_2 . Calculer l'état final.

Généralisation des diagrammes d'Ellingham**6*** — Corrosion du cuivre par le dichlore**

Le cuivre donne, avec Cl_2 , les deux chlorures solides CuCl et CuCl_2 .

	Cu	CuCl	CuCl_2	Cl_2
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-134,8	-205,9	0
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	33,5	87,0	113	221,8

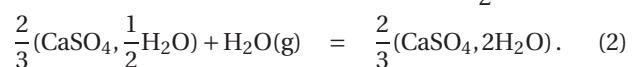
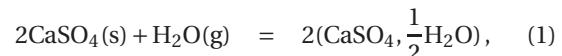
1) Par analogie avec les diagrammes d'Ellingham, écrire les deux réactions d'oxydation ramenées à une mole de Cl_2 , et calculer leur $\Delta_f G^\circ$.

2) Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant. Observe-t-on une réaction de dismutation?

3) Du dichlore, sous 0,03 bar, circule dans une canalisation en cuivre, à 80 °C. Le métal est-il attaqué? Si oui, sous quelle forme?

7* — Déshydratation du gypse (Centrale-Supélec TSI 2005)**

Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par déshydratation conduit au plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) puis au sulfate de calcium CaSO_4 . On écrit les deux équilibres d'hydratation en se ramenant à une mole d'eau échangée :



Données à 298 K:

	$(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	$(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-2023	-1577
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	194	130
	CaSO_4	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1425	-242
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	108	189

- Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?
- En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les enthalpies libres standard $\Delta_f G^\circ = f(T)$ des équilibres (1) et (2) en fonction de la température T .
- Calculer les constantes d'équilibre des équilibres (1) et (2) à 400 K.
- Montrer que ces deux équilibres ne peuvent pas avoir lieu simultanément.
- Tracer le graphe $\Delta_f G^\circ = f(T)$ pour les équilibres (1) et (2). Montrer, par analogie avec les diagrammes d'Ellingham, qu'il apparaît des zones d'existence pour les trois solides $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ et CaSO_4 .
- Lors de la préparation du plâtre à partir de gypse dans les conditions standard ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P^\circ = 1$ bar), indiquer la gamme de température dans laquelle il faut se placer.
- Dans une enceinte, initialement vide, maintenue à 400 K, de volume fixe $V = 1 \text{ L}$, on introduit $a = 10^{-2}$ mol de $\text{CaSO}_4(\text{s})$ et ensuite progressivement de la vapeur d'eau. Étudier l'évolution de la pression P dans le récipient en fonction du nombre de mole n de vapeur d'eau ajoutée. Tracer le graphe $P = f(n)$. On calculera l'abscisse des points caractéristiques.