
Construction du diagramme d'Ellingham

Table des matières

| | |
|---|----------|
| 1 Construction du diagramme d'Ellingham | 2 |
| 1.1 Oxydes | 2 |
| 1.2 Courbe d'Ellingham | 2 |
| 1.2.1 Définition | 2 |
| 1.2.2 Propriétés | 3 |
| 2 Domaines de stabilité : diagramme d'Ellingham | 3 |
| 2.1 Cas n°1 : Ox et Red sont à l'état condensé | 3 |
| 2.2 Cas n°2 : Ox et Red à l'état gazeux | 5 |
| 3 Applications | 5 |
| 3.1 Corrosion d'un métal | 5 |
| 3.2 Réduction des oxydes métalliques | 6 |
| 3.3 Stabilité thermique de plusieurs oxydes d'un même élément | 8 |

1 Construction du diagramme d'Ellingham

1.1 Oxydes

► **Définition**

- **Oxyde** : on appelle oxyde d'un élément M le composé binaire M_xO_y dans lequel l'oxygène est au nombre d'oxydation (-II) (ion $[\overline{O}]^{2-}$)

► **Remarque** : on trouve aussi :

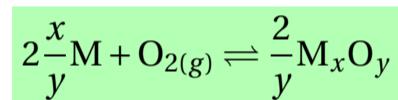
- **Peroxyde** : le peroxyde d'un élément est le composé binaire M_xO_y dans lequel l'oxygène est au nombre d'oxydation (-I) (ion peroxyde $[\overline{O}-\overline{O}]^-$)
- **Superoxyde** : composé binaire M_xO_y dans lequel l'oxygène est au nombre d'oxydation $(-\frac{I}{II})$

► **Exemples** :

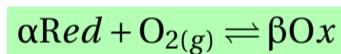
- oxydes : Na_2O, MgO, H_2O
- peroxydes : Na_2O_2, H_2O_2
- superoxydes : NaO_2, KO_2

► **Enthalpie libre standard de formation**

- On définit le couple oxyde/métal par



correspond au couple Ox/Red



- en absence du changement d'état on a

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

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT$$

- **Approximation d'Ellingham** : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température, soit :

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

1.2 Courbe d'Ellingham

1.2.1 Définition

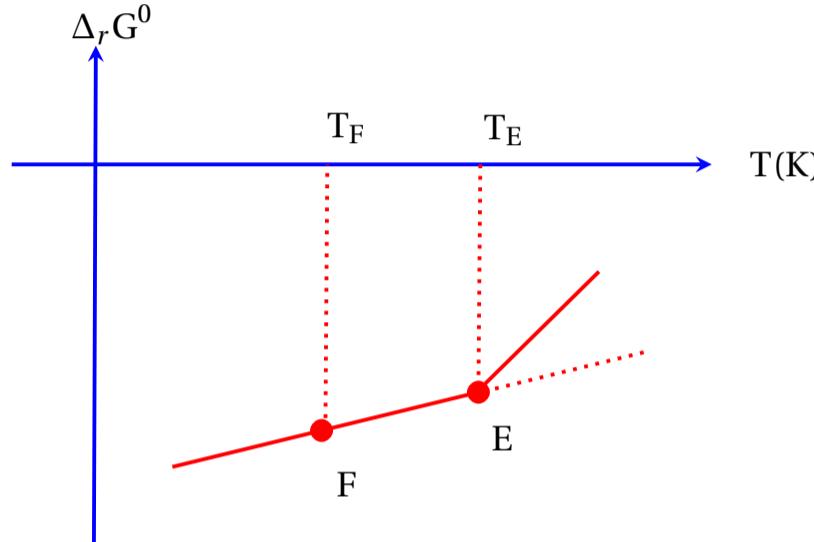
- **courbe d'Ellingham** : la courbe représentant $\Delta_r G^0$ en fonction de la température T

1.2.2 Propriétés

- ▶ continuité de $\Delta_r G^0(T)$ lors du changement d'état
- ▶ discontinuité de la pente lors du changement d'état

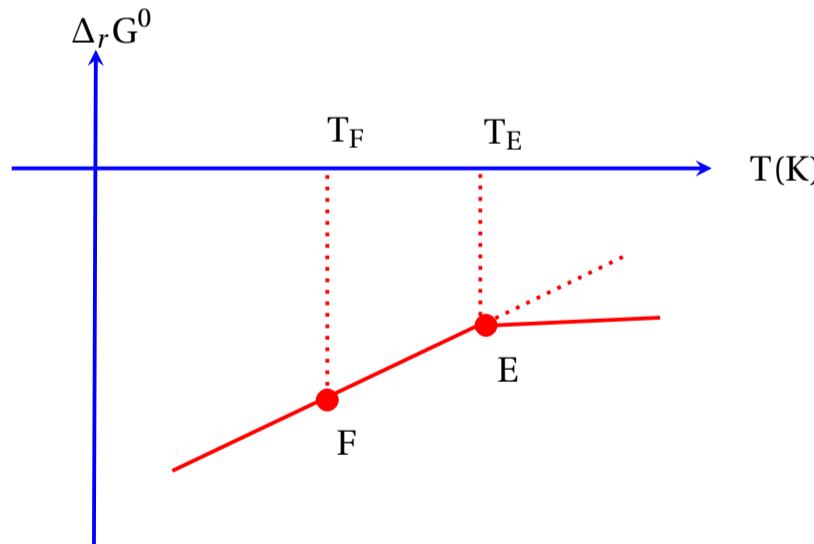
- changement d'état d'un métal : $M(s) \rightarrow M(l) \rightarrow M(g)$

la pente en $-\Delta_r S^0$, le métal participe en $\frac{2x}{y} S_{m,M}^0$ à la pente : si $S_{m,M}^0$ augmente, la pente augmente



- changement d'état d'un oxyde : $M_xO_y(s) \rightarrow M_xO_y(l) \rightarrow M_xO_y(g)$

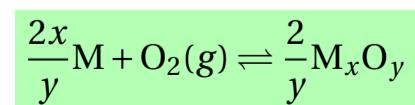
pente en $-\Delta_r S^0$, l'oxyde participe à la pente en $-\frac{2}{y} S_{m,M_xO_y}^0$: si $S_{m,M_xO_y}^0$ augmente, la pente diminue



- ▶ nombreux segments parallèles : si le métal et l'oxyde sont en phase condensée, leur entropie molaire reste faible devant celle du dioxygène ($\Delta_r S^0 = -S_m^0(O_2)$), on obtient des droites d'Ellingham parallèles.

2 Domaines de stabilité : diagramme d'Ellingham

2.1 Cas n°1 : Ox et Red sont à l'état condensé



- **variance du système**

On suppose que M et M_xO_y sont deux phases condensées (*l* ou *s*) non miscibles
 $\nu = C + 2 - \varphi = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$: le système est monovariant $\Rightarrow P_{O_2(e)}$ ne dépend que de la température T

- **Constante d'équilibre $K^0(T)$**

$$K^0(T) = \frac{1}{\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right)_{eq}} \Rightarrow K^0(T) = \frac{P^0}{P_e} \text{ avec } P_e = P_{O_2(eq)}$$

- **Enthalpie libre de réaction**

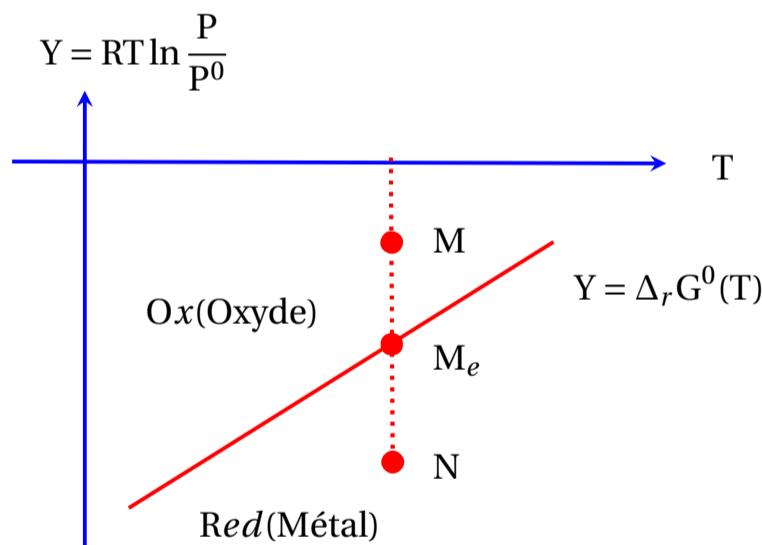
$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T) = RT \ln \frac{P_e}{P^0}$$

- Supposons le système hors équilibre et on pose $P_{O_2} = P$

$$Y = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

la fonction Y est homogène à $\Delta_r G^0$, mais elle correspond à un système divariant car on peut fixer arbitrairement P et T

- la fonction $Y = f(T)$ représente le diagramme d'Ellingham



- ▶ la droite $Y = \Delta_r G^0(T)$ correspond à la droite d'équilibre ($P = P_e$)

$$\nabla = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q = RT \ln \frac{K^0}{Q} \text{ avec } K^0 = \frac{P^0}{P_e} \text{ et } Q = \frac{P^0}{P}$$

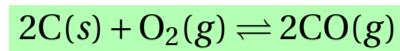
$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{P}{P_e} = Y - \Delta_r G^0(T)$$

On distingue entre trois cas :

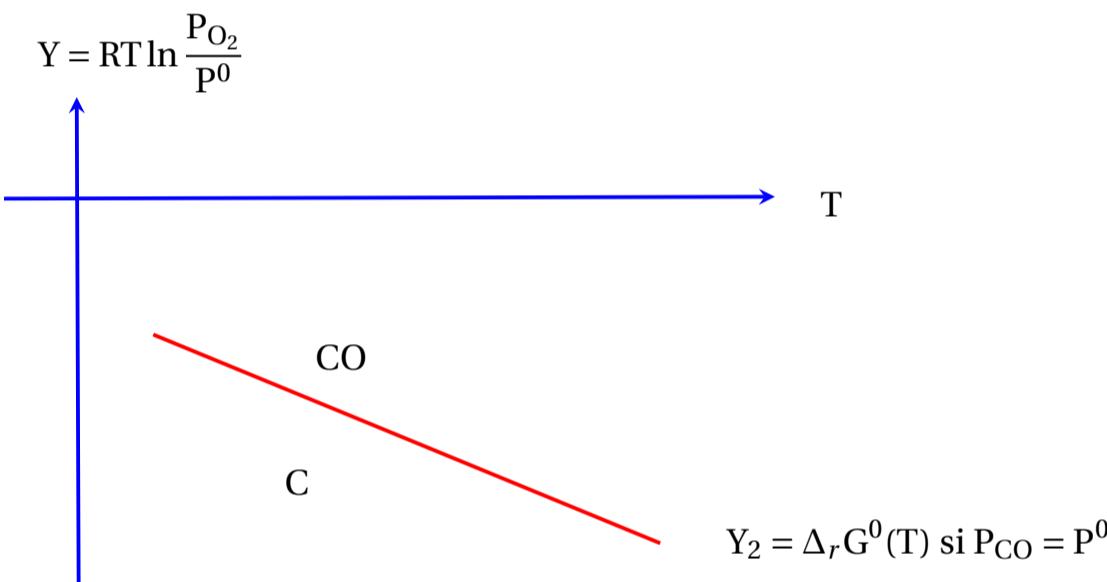
- **Point M_e** : $P = P_e \Rightarrow \mathcal{A} = 0$: système en équilibre, coexistence des trois constituants
- **Point M** : $P > P_e \Rightarrow \mathcal{A} > 0$ évolution dans le sens (1) → , domaine exclusif de l'oxyde
- **Point N** : $P < P_e \Rightarrow \mathcal{A} < 0$: évolution dans le sens (2) ← domaine exclusif du métal (Red)

2.2 Cas n°2 : Ox et Red à l'état gazeux

Considérons le couple CO/C



- $\Delta_r n_{gaz} = 1$ donc $\Delta_r S^0 > 0$: la pente de la droite d'Ellingham est négative
- $\nu = C + 2 - \varphi = 2$: système divariant
- $K^0(T) = \frac{P_{CO_2(e)}^2}{P_{O_2(e)} P^0}$
- $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$
- on pose $P_{CO_2} = P^0 \Rightarrow \Delta_r G^0 = RT \ln \frac{P_{O_2(e)}}{P^0}$



- au dessus de la droite $P_{CO} > 1\text{ bar}$: c'est le domaine de prédominance de CO
- au dessous de la droite $P_{CO} < 1\text{ bar}$: c'est le domaine C

3 Applications

3.1 Corrosion d'un métal

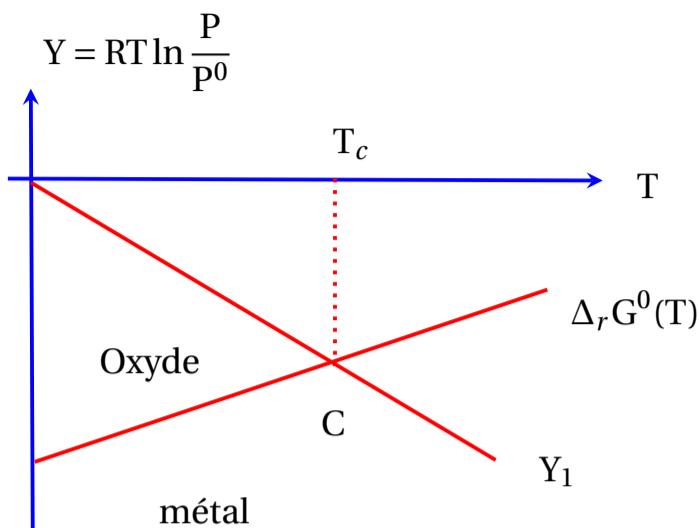
► Corrosion en voie sèche

• Définition : On dit qu'un métal est corrodé, à une température T, s'il est oxydé par le dioxygène en ion oxyde

- la pression de l'oxygène P_{O_2} correspondant à la température T s'appelle la pression de corrosion P_c

► Etude graphique Soit un couple Oxyde/métal dont la droite d'Ellingham est représentée sur la figure. Le métal M est soumis au dioxygène de pression $P_{O_2} = P_c$ avec P_c : la pression de corrosion

- Considérons la droite $Y_1 = RT \ln \frac{P_c}{P^0} = Y(T)$ a une pente négative si $P_c < P^0 = 1\text{ bar}$ et coupe la droite d'Ellingham en un point C, à la température T_c



- Si $P_{O_2} = P_c$, la corrosion a lieu si $T \leq T_c$: T_c représente la température limite de corrosion
- Si $T = T_c$ la corrosion a lieu si $P > P_c$
- la pression de corrosion augmente avec la température
- la pression de corrosion en général est très faible : $T = 300K, \Delta_r G^0 = -100 kJ.mol^{-1}$
la pression de corrosion $P_c = 3,8 \cdot 10^{-18} bar$

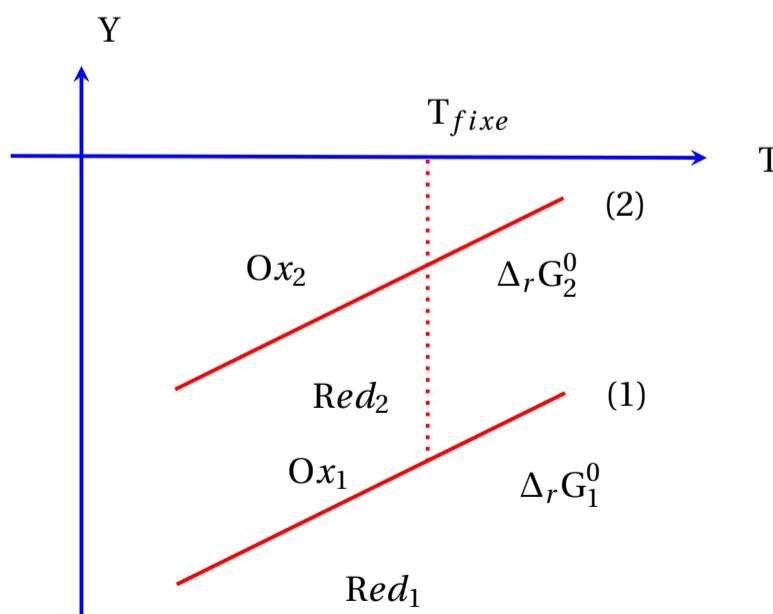
• **Remarque** : Pour éviter la corrosion sèche d'un métal, il faut le protéger par un revêtement imperméable (peinture, film plastique, traitement de surface)

3.2 Réduction des oxydes métalliques

► Pas de changement de phase

Considérons les deux couples Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 dans lesquels les Red et Ox sont des solides

- $Red_1 + O_2(g) \rightleftharpoons Ox_1 : \Delta_r G_1^0$
- $Red_2 + O_2(g) \rightleftharpoons Ox_2 : \Delta_r G_2^0$
- supposons que $\Delta_r G_2^0 > \Delta_r G_1^0$
- les deux droites sont sensiblement parallèles



- Ox_2 et Red_1 , ayant des domaines disjoints, ne peuvent coexister et il se produit la réaction totale



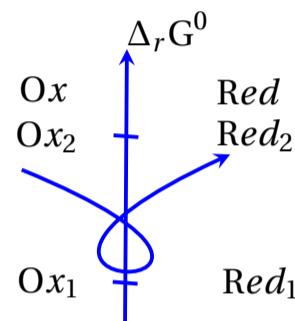
- Il ne peut s'agir d'un équilibre car les 4 phases solides ne peuvent pas coexister (pour qu'il en soit, il faut que les droites (1) et (2) se coupent)
- l'affinité chimique $\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q$
- $Q = 1$: les constituants sont des solides : $a = 1$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0$$

- $\mathcal{A} > 0$: déplacement de la réaction dans le sens $-$

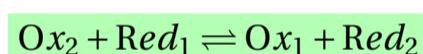
• Conclusion : Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe au-dessous de la sienne.

On peut prévoir ce résultat en utilisant la règle de gamma γ

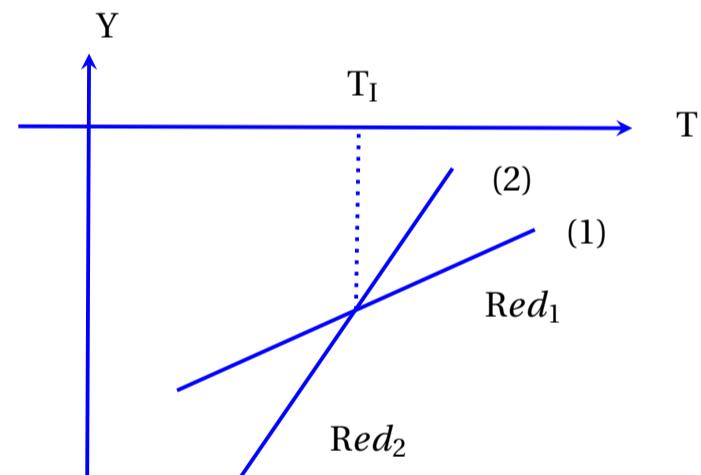


• Remarque

Dans le cas où les droites d'Ellingham qui se coupent à l'état condensé, le point d'intersection I définit la température d'inversion T_I du système

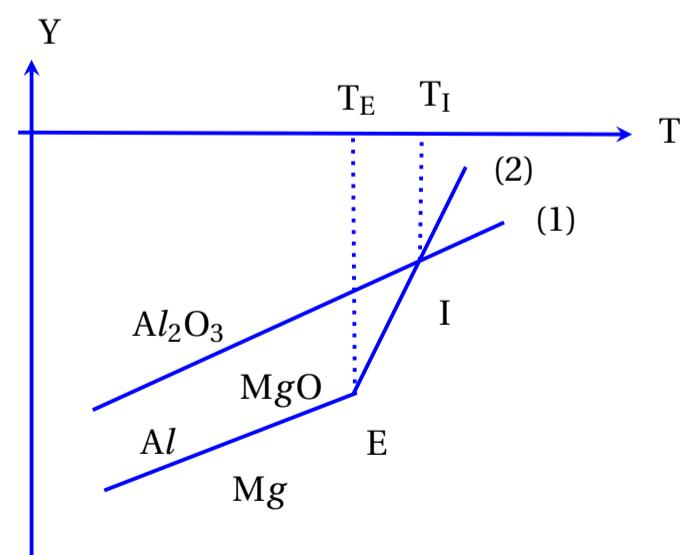
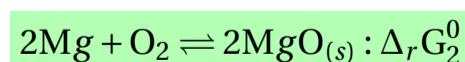
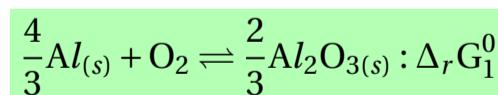


- $T > T_I$: réaction totale dans le sens (1) : \rightarrow
- $T < T_I$: réaction totale dans le sens (2) : \leftarrow

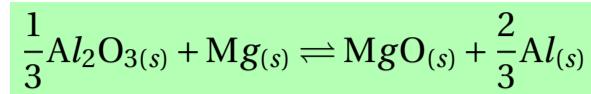


► Cas du changement de phase

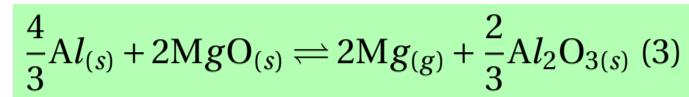
Prenons comme exemple les courbes d'Ellingham relatives à l'aluminium et au magnésium



- Tant que le magnésium reste en phase condensée ($t < t_E = 1090^\circ C$), sa droite d'Ellingham reste sous celle de l'aluminium
- Aux basses températures le magnésium réduit l'alumine Al_2O_3 suivant la réaction :



- la forte augmentation de la pente due à la vaporisation de Mg permet d'inverser la position des courbes : l'aluminium Al permet de réduire la magnésie MgO selon la réaction :



- $\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0$
- le point d'intersection correspond à $\Delta_r G_3^0 = 0$, soit à la température d'inversion de l'équilibre (3)
- $\Delta_r G_3^0 = -RT \ln K_3^0 = -2RT \ln \frac{P_{Mg(e)}}{P^0}$
- si $T = T_I : \Delta_r G_3^0 = 0 \Rightarrow P_{Mg(e)} = P^0 = 1\text{bar}$
- si $T < T_I : \Delta_r G_3^0 > 0$, l'équilibre (3) est thermodynamiquement favorisé dans le sens (2) —

$$P_{Mg(s)} = P^0 \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^0}{RT}\right) < P^0$$

- si $T > T_I : \Delta_r G_3^0 < 0$ et $P_{Mg(e)} > P^0$, l'équilibre (3) est thermodynamiquement favorisé dans le sens (1) —
- en pratique pour produire du magnésium pur, il suffit de se placer à $T > T_I$ et d'éliminer $Mg_{(s)}$

3.3 Stabilité thermique de plusieurs oxydes d'un même élément

Prenons comme exemple la stabilité thermique des oxydes de carbone

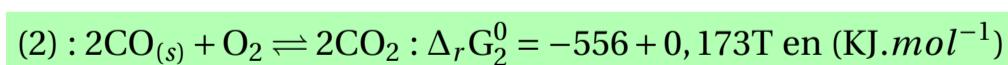
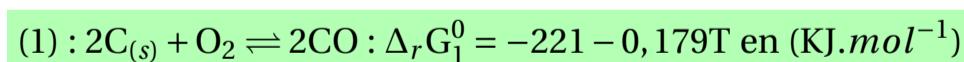
► **Données thermodynamiques**

On donne à 298K :

| | $C_{(s)}$ | $CO_{(s)}$ | $CO_2(g)$ |
|--|-----------|------------|-----------|
| $\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1} | 0 | -110,5 | -393,5 |
| S_m^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | 5,7 | 197,6 | 213,6 |

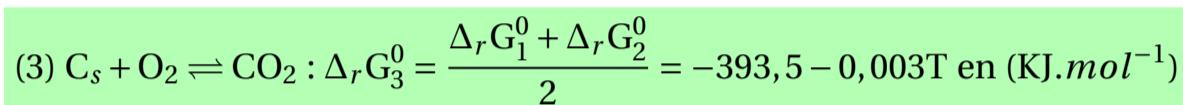
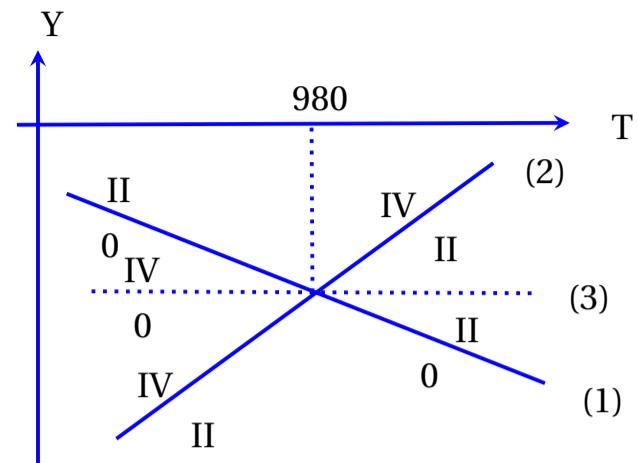
de même $S_m^0(O_2) = 205\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

► les réactions chimiques pour 1mol de O_2

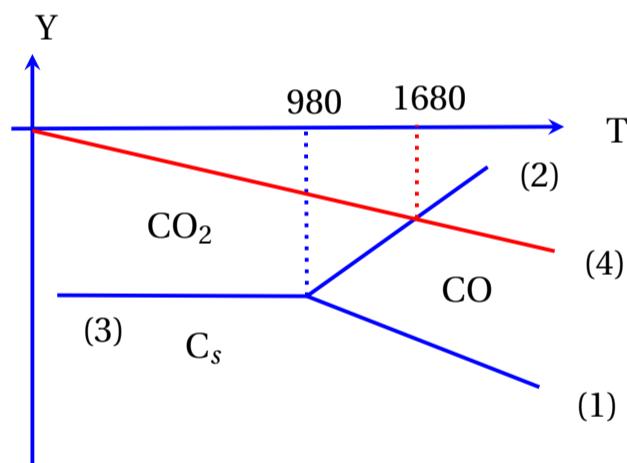


- on constate que les pentes des deux courbes d'Ellingham sont opposées, cette anomalie est due aux variations de désordre des deux réactions : le désordre augmente dans (2) et diminue dans (1)
- les deux droites d'Ellingham se coupent lorsque $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$ donc $T = 980\text{K}$

- On se contente de représenter chaque élément par le nombre d'oxydation de son carbone
- C : $n.o(C) = 0$; CO : $n.o(C) = +II$; $CO_2 : n.o(C) = +IV$
- pour $T > 980K$, le monoxyde de carbone CO a un domaine parfaitement compatible avec les deux couples IV/II et II/0
- si $T < 980K$, on constate que CO oxydant du couple II/0 a un domaine de prédominance disjoint de CO réducteur du couple IV/II. CO ne peut exister dans ce domaine de température (il y a dismutation de CO) d'où la nécessité d'étudier le couple IV/0



- on constate que la pente de $\Delta_r G_3^0$ est pratiquement nulle, la droite est parallèle à l'axe T
- le diagramme d'Ellingham



- on déduit que le monoxyde de carbone CO n'est thermiquement stable que si $T > 980K$. À la température ordinaire CO n'existe pas c'est un problème cinétique

► On oxyde un excès de carbone par l'air ($O_2 + 4N_2$) sous 1bar

$$\bullet P_{O_2} = \frac{1}{5}P^0 = 0,2\text{bar}, \text{l'air contient } 20\% \text{ de } O_2$$

$$\bullet \Delta_r G^0 = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = RT \ln 2$$

$$\Delta_r G^0 = -0,164T \text{ en (KJ.mol}^{-1}\text{) droite (4)}$$

- les droites (1) et (4) se coupent en $T = 1680K$
- si $T < 1680K$: l'oxydation de C donne CO_2
- si $T > 1680K$: l'oxydation de C donne CO