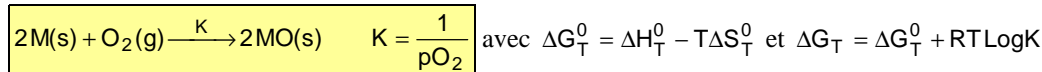


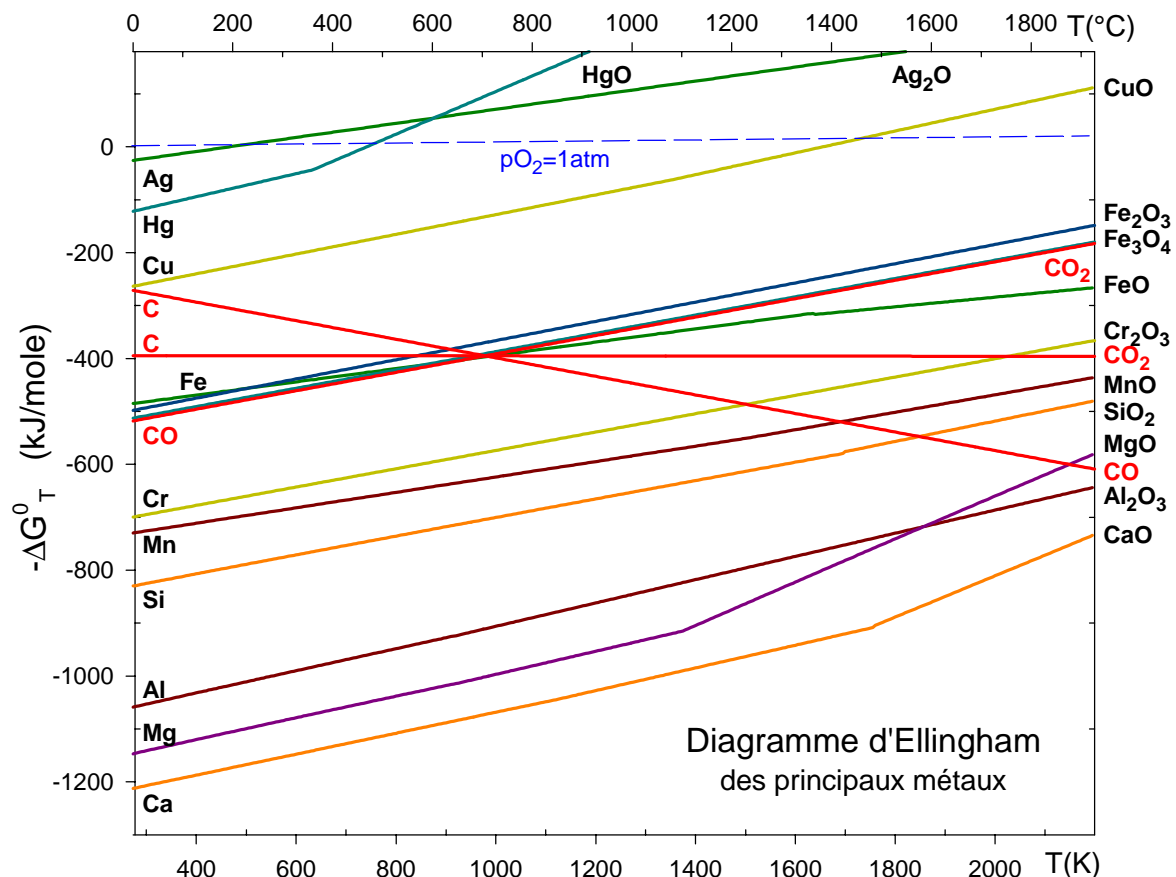
Utilisation du diagramme d'Ellingham

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



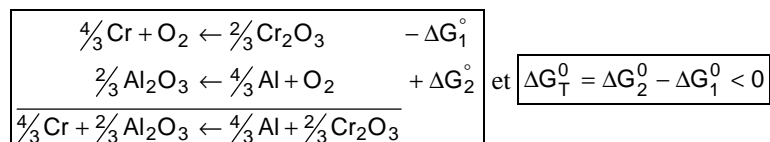
Corrélat :

- 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 ($MO + M + O_2$) : $\Delta G_T = 0$ 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 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 Cr_2O_3). Par conséquent **le diagramme d'Ellingham renseigne sur les propriétés redox dans l'état solide pour les oxydes**. On peut prévoir que :



Conclusion :

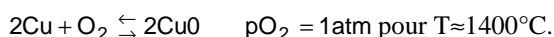
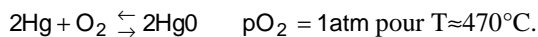
- Cr_2O_3 est un meilleur oxydant que Al_2O_3
- Al est un meilleur réducteur que Cr
- Le réducteur du couple le plus réducteur réduira l'oxyde du couple le plus oxydant.**

Application 1 : Peux-t-on fondre de l'aluminium dans un creuset de silice (SiO_2) ?

- Non, car le couple SiO_2/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 MgO si $T < 1600^\circ\text{C}$ (température à laquelle se coupent les droites des systèmes MgO/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 $p_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right)$ avec $R = 8.314 \text{ J/K/mole}$.

Exemple : SiO_2 à 1000°C .

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