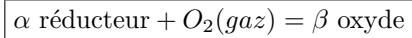


Oxydation par voie sèche et diagramme d'Ellingham

On travaille par convention sur la réaction d'oxydation rapportée à une mole de dioxygène :



Par exemple, si on considère un couple redox de la forme M_xO_y/M :

$$2\frac{x}{y}M + O_2 = \frac{2}{y}M_xO_y$$

1 Construction d'un diagramme d'Ellingham

1.1 Définition

Un **diagramme d'Ellingham** est l'ensemble des graphes $\Delta_rG^\circ(T)$ (en kJ/mol de O_2) pour le couple M_xO_y .

On se place ici dans **l'approximation d'Ellingham** : On suppose que ni Δ_rH° ni Δ_rS° ne dépendent de la température .

Alors, $\Delta_rG^\circ = \Delta_rH^\circ - T\Delta_rS^\circ$ est une fonction affine de T tant qu'il n'y a pas de changement de phase.

On obtient pour $\Delta_rG^\circ(T)$ une fonction continue, affine par morceaux, dont chaque point anguleux correspond à un changement de phase.

1.2 Caractéristiques du diagramme d'Ellingham

→ **Signe de la pente** : C'est le signe de $-\Delta_rS^\circ$.

Si $\sum \nu_i(\text{gaz}) > 0$: la pente est négative : il y a augmentation de la quantité de matière gazeuse et donc de l'entropie.

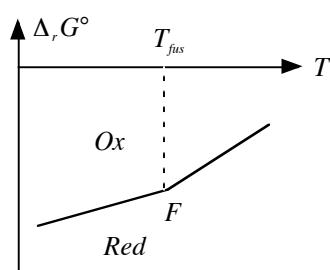
Si $\sum \nu_i(\text{gaz}) < 0$: la pente est positive. C'est le cas le plus fréquent.

→ **Influence d'un changement d'état**

- Lorsque le corps simple M change d'état physique par augmentation de la température, la courbe d'Ellingham du couple M_xO_y/M présente un point anguleux avec augmentation de la pente. Ce peut être le cas d'une transition allotropique (notée T), de la fusion (F) ou de l'ébullition (E).

- Lorsque c'est l'oxyde qui change d'état, il y a diminution de la pente et les changement de phase sont notés t , f et e .

1.3 Domaines d'existence ou de prédominance



→ Si l'oxydant et le réducteur sont à l'état condensé

La zone située au dessus de la courbe est la zone d'existence de l'oxydant M_xO_y .

La zone située au dessous de la courbe est la zone d'existence du réducteur M .

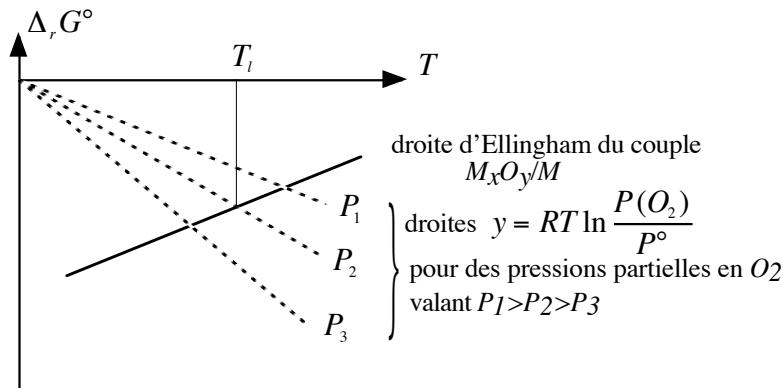
→ Si l'oxydant ou le réducteur est à l'état gazeux

La zone située au dessus de la courbe est la zone de prédominance de l'oxydant M_xO_y .

La zone située au dessous de la courbe est la zone de prédominance du réducteur M .

2 Application des diagrammes d'Ellingham

2.1 Corrosion d'un métal par le dioxygène



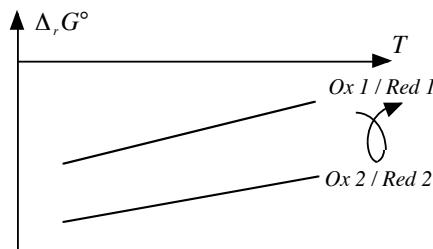
A la température T , M est oxydé par O_2 si $P(O_2) > P_{eq}(O_2)(T)$: **pression de corrosion de M à T** .

A la pression $P(O_2)$, M est oxydé par O_2 si $T < T_L$: **température limite de corrosion de M à la pression P** .

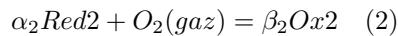
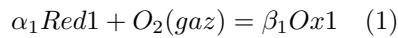
Dans l'air, $P(O_2) \approx P/5$.

Plus $\Delta_r G^\circ$ est négatif :
 plus la pression de corrosion est faible
 plus le métal est oxydable
 plus le métal est réducteur
 plus l'oxyde est stable

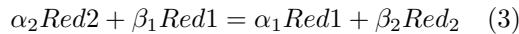
2.2 Réduction d'un oxyde $Ox1$ par un réducteur $Red2$



On considère deux couples redox notés Ox/Red :



On étudie la réaction :



$$(3)=(2)-(1), \text{ d'où } \Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1.$$

Cas de phases condensées :

$$Q = 1, \text{ d'où } \mathcal{A}_3 = -\Delta_r G^\circ_3 = \Delta_r G^\circ_1 - \Delta_r G^\circ_2.$$

Les quatre composants ne peuvent coexister que si $\mathcal{A}_3 = 0$ soit $\Delta_r G^\circ_1 = \Delta_r G^\circ_2$.

La réaction se fait dans le sens (1) si $\mathcal{A}_3 > 0$, soit $\Delta_r G^\circ_1 > \Delta_r G^\circ_2$.

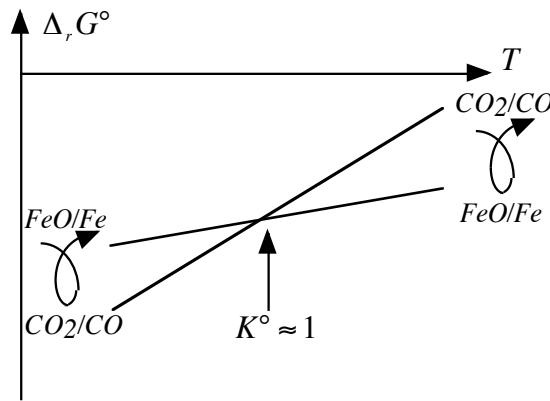
Le réducteur du couple le plus bas dans le diagramme d'Ellingham réduit l'oxyde du couple le plus élevé et cette réaction a lieu jusqu'à disparition totale de l'un des réactifs. Le sens de la réaction peut être obtenu en utilisant la "règle du γ ".

Si l'un des constituants n'est pas en phase condensée, l'équilibre est réalisé à toute température pour une valeur particulière de la pression partielle du constituant gazeux. Mais cet équilibre sera très déplacé dans un sens ou dans l'autre lorsque $K^\circ >> 1$ où $K^\circ \gg 1$.

L'équilibre de la réaction d'oxydo-réduction est favorable au sens de réaction indiqué par le " γ ".

Si les $\Delta_r G^\circ$ des deux couples sont très différents, les réactions sont presque totales.

Si les $\Delta_r G^\circ$ des deux couples sont voisins, il y a équilibre entre les différents constituants.



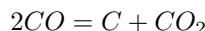
Conclusion

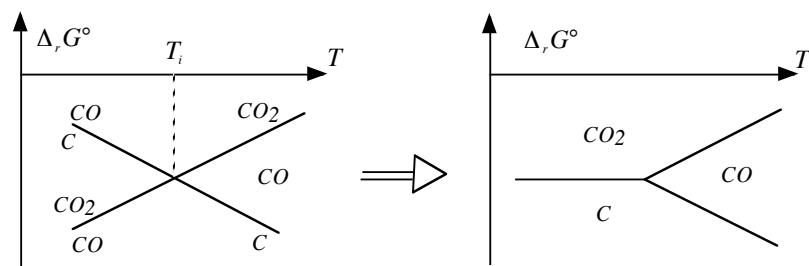
- Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham est située au dessous de la sienne.
- Un oxydant et un réducteur ne réagissent pas entre eux si leurs domaines d'existence ont une partie commune.
- Si deux constituants ont des domaines disjoints, ils réagissent entre eux.

2.3 Coexistence de plusieurs oxydes

Exemple des couples CO_2/CO et CO/C :

En traçant les droites d'Ellingham relatives aux deux couples, on observe que pour $T > T_i$ le CO réducteur et le CO oxydant ont des domaines de prédominance disjoints. Il y a donc dismutation du CO , instable pour $T < T_i$:





Il faut prendre en compte cette dismutation pour tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces.

Méthode générale d'étude lors de l'existence de plusieurs oxydes :

- classer les différents constituants par nombre d'oxydation croissant.
- Etudier les couples correspondant à deux nombres d'oxydation successifs.
- Si un composé a deux domaines de prédominance disjoints, l'un en tant qu'oxydant d'un premier couple, l'autre en tant que réducteur d'un second couple, il va subir une dismutation (c'est le cas de CO pour $T < T_i$ sur le graphe ci-dessus). Il faut alors étudier le couple redox formé lors de cette dismutation.

Remarque : D'après les considérations thermodynamiques ci-dessus, CO est instable pour $T < T_i$, mais la dismutation est lente. Dans toutes les études précédentes, les cinétiques des réactions n'ont pas été prises en considération.