

Diagrammes d'Ellingham

Exercice 1 :

On considère les réactions :



1 - Exprimer $\Delta_f G_1^0(T)$ et $\Delta_f G_2^0(T)$.

Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.

2 - Montrer qu'à partir d'une température T_0 la réduction de l'oxyde de nickel par le carbone est possible.

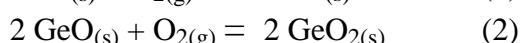
3 - Que se passe-t-il si on met à $T = 1000$ K de l'oxyde de nickel en présence de carbone ? Calculer les quantités de matière des espèces présentes et donner la pression partielle de dioxygène à l'équilibre si on introduit 0,4 mol d'oxyde de nickel et 0,2 mol de carbone dans une enceinte de volume 20 L.

Données :

Composés	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_{(\text{g})}$	- 110,5	197,6
$\text{NiO}_{(\text{s})}$	- 244,3	38,0
$\text{Ni}_{(\text{s})}$	0	29,9
$\text{C}_{(\text{s})}$	0	5,7
$\text{O}_{2(\text{g})}$	0	205,0

Exercice 2 :

Soient les réactions :



1 - Exprimer $\Delta_f G_1^0(T)$ et $\Delta_f G_2^0(T)$.

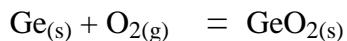
2 - Ecrire l'équilibre (3) de dismutation du monoxyde de germanium en germanium et dioxyde de germanium.

Exprimer $\Delta_f G_3^0(T)$.

3 - Quelles sont les influences respectives de P et T sur cet équilibre ?

4 - Conclure sur la dismutation de GeO selon la température.

5 - Soit l'équilibre (4) :



Exprimer $\Delta_r G_4^0(T)$.

6 - Indiquer dans quels domaines de température chacune des réactions (1), (2) et (4) est à envisager.

7 - Construire le diagramme d'Ellingham complet du germanium pour T compris entre 500 K et 1000 K.

Echelle : 4 cm \leftrightarrow 100 K

 2 cm \leftrightarrow 10 kJ.mol⁻¹.

Indiquer quelle est l'espèce solide stable dans chaque domaine.

8 - On oxyde du germanium avec O_{2(g)}.

Décrire qualitativement ce qui se passe :

■ à 800 K ;

■ à 900 K.

Données :

Composés	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ge _(s)	0	21
GeO _(s)	- 255	73
GeO _{2(s)}	- 552	77
O _{2(g)}	0	205

Exercice 3 :

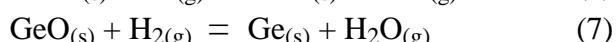
On utilisera les résultats du deuxième exercice.

Soit la réaction :



1 - Exprimer $\Delta_r G_5^0(T)$. Représenter sur le diagramme d'Ellingham correspondant sur le graphe de l'exercice précédent.

2 - Calculer les constantes d'équilibre des réactions suivantes à 950 K :



3 - Dans une enceinte de volume constant, on place 1 mole de GeO₂.

On porte le tout à 950 K et on introduit progressivement du dihydrogène. En supposant qu'à chaque instant le système est en équilibre, décrire les phénomènes observés au cours de

l'introduction de H₂. Représenter les variations du rapport $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ en fonction du nombre de

moles n de H₂ introduit.

4 - Dans un récipient de volume constant, maintenu à 950 K, on mélange 1 mole de GeO₂ et 1,5 mole de H₂. Déterminer à l'équilibre les quantités de matière des différents constituants.

5 - Calculer la variation d'enthalpie libre du système au cours de cette transformation.

Données :

Composés	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
H _{2(g)}	0	130,6
H _{2O(g)}	- 242	189

Exercice 4 :

La préparation du magnésium par électrolyse étant une opération coûteuse, on a réalisé des essais pour préparer ce métal par voie thermique. Pour cela, on a essayé de réduire la magnésie MgO par le silicium.



$\Delta_r G_1^0(T) = -905160 + 174,7 T$ (en joules) relation valable de 298 K à 2500 K même après les fusions respectives de Si (1683 K) et de SiO₂ (environ 2000 K) à la pression atmosphérique.



$\Delta_r G_2^0(T) = -600650 + 102,4 T$ (en joules) relation valable de 298 K à 923 K (fusion du magnésium).



$\Delta_r G_3^0(T) = -606500 + 108,7 T$ (en joules) relation valable de 923 K à 1380 K (ébullition du magnésium).



$\Delta_r G_4^0(T) = -734500 + 201,9 T$ (en joules) relation valable de 1380 K à 2500 K.

1 - Peut-on réduire MgO par le Si à 298 K à la pression atmosphérique ?

Sinon, à partir de quelle température cette réaction de réduction est-elle possible à la pression atmosphérique ? Justifier votre réponse. On pourra s'aider de la représentation d'Ellingham.

2 - Lorsque la réaction de réduction est possible, sous quelle forme se trouve le Mg ?

Donner dans ce cas la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de réduction de la magnésie, réaction que l'on écrira.

3 - A la température à laquelle la réaction est possible, sous quelle pression est le Mg ? Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la production de Mg, sur quels facteurs peut-on facilement agir ?

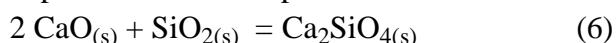
4 - Déterminer une relation entre la pression partielle du magnésium et la température (relation du type $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$). On admettra que les phases solides et liquides sont à l'activité unité.

A 1673 K, calculer P_{Mg} en équilibre avec le mélange solide.

5 - Dans l'industrie, la réaction de réduction est adaptée aux matières premières dont on dispose, en particulier la dolomie CaO, MgO (mélange équimolaire) et la réaction de réduction est globalement la suivante :



A partir des données précédentes et de la donnée suivante :



$\Delta_r G_6^0 = -126240 - 5,0 T$ (en joules), calculer l'enthalpie libre $\Delta_r G_5^0$ de la réaction de réduction de la dolomie par le silicium à 1673 K, et en déduire la pression partielle du magnésium à l'équilibre à cette température.

Comparer cette dernière valeur à celle obtenue dans la question précédente. Conclure.

Exercice 5 :

A diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ$ ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ seront considérées indépendantes de T) relatives aux réactions d'obtention des oxydes de cuivre (I) et (II) selon :



T (en K)	300	800	1300
$\Delta_rG_1^0$ (T)	- 300	- 230	- 160
$\Delta_rG_2^0$ (T)	- 260	- 170	- 80

1 - Représenter sous forme graphique les variations de $\Delta_rG_1^0$ et $\Delta_rG_2^0$ en fonction de T. On adoptera les échelles :

- en abscisse 1 cm pour 100 K (domaine de 0 à 1500 K),
- en ordonnée 1 cm pour 20 kJ (domaine de 0 à - 500 kJ).

2 - Calculer les valeurs respectives de Δ_rH° et Δ_rS° pour les réactions (1) et (2).

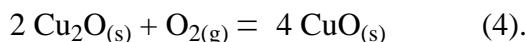
3 - Ecrire l'équilibre (3) de dismutation de l'oxyde de cuivre (I) en oxyde de cuivre (II) et cuivre métal.

4 - Exprimer la loi de variation de $\Delta_rG_3^0$ en fonction de T.

5 - Quelles sont les influences respectives de la pression et de la température sur cet équilibre ?

6 - Montrer (à l'aide du graphe ou par le calcul) que l'existence simultanée des trois solides est impossible. Conclure sur la dismutation de Cu₂O.

Soit l'équilibre (4) correspondant à l'oxydation de Cu (I) en Cu (II) selon :



7 - Exprimer et porter sur le graphe précédent la variation correspondante de $\Delta_rG_4^0$ en fonction de la température.

8 - Que va-t-il se passer si du cuivre métal est soumis à un courant d'air porté à 800 K ?

9 - Déterminer à partir de quelle valeur de T un courant d'air à pression atmosphérique ne peut plus oxyder le cuivre jusqu'à l'état de CuO. On rappelle que l'air contient environ 20 % de dioxygène.

Exercice 6 :

1 - Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham d'un couple M / M_pO_q en précisant clairement les approximations faites.

2 - Etablir les équations $\Delta_rG_i^0 = f(T)$ (i variant de 1 à 5) pour T appartenant à l'intervalle [500 K, 1500 K], des diagrammes d'Ellingham rapportés à une mole de O₂, des couples (Fe / FeO), (Fe / Fe₃O₄), (FeO / Fe₃O₄), (Fe₃O₄ / Fe₂O₃) et du couple (H₂ / H₂O). Remarque : Tous les composés sont des solides à l'exception de O₂, H₂ et H₂O qui sont en phase gazeuse. On considérera également que le fer solide reste sous sa forme cristalline Fe_α.

Tableau de grandeurs thermodynamiques (T = 298,15 K).

Composés	Δ_fH° (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Fe _{α(s)}	0	27,2
FeO _(s)	- 266,0	57,4
Fe ₃ O _{4(s)}	- 1117,3	146,3
Fe ₂ O _{3(s)}	- 823,5	87,3
O _{2(g)}	0	204,8
H _{2(g)}	0	130,5
H ₂ O _(g)	- 241,8	188,5

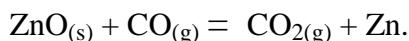
3 - Représenter sur un même graphe les diagrammes d'Ellingham des couples précédents.

Echelle : Abscisse \leftrightarrow 1 cm / 100 K
Ordonnée \leftrightarrow 5 cm / 100 kJ.

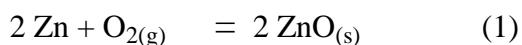
4 - Montrer que l'oxyde ferreux FeO est instable en deçà d'une certaine température T_0 que l'on calculera.

Exercice 7 :

L'obtention de zinc est basée sur la réaction suivante :



Selon la température à laquelle on opère, le zinc obtenu peut être solide, liquide ou vapeur. On se propose de faire l'étude thermodynamique de la réaction de réduction de l'oxyde de zinc et de chercher à partir de quelle température la réaction envisagée se déroulera dans le sens (1). Pour atteindre ce but, on décide d'étudier, en fonction de la température, les réactions (1) et (2) suivantes :



Cette étude sera faite pour une mole de dioxygène consommée dans les conditions standard en négligeant l'influence des capacités calorifiques des espèces présentes.

1 - A partir des données thermodynamiques fournies, calculer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$ des réactions (1) et (2) en fonction de la température en envisageant bien entendu tous les états physiques possibles du zinc métallique.

2 - Représenter $\Delta_r G^\circ = f(T)$ des réactions (1) et (2) sur un diagramme avec le choix des unités suivantes :

- abscisse : 1 cm pour 100 K ;
- ordonnée : 1 cm pour 25 kJ.mol⁻¹.
-

Le diagramme sera tracé entre 300 K et 2000 K ; on prendra l'origine des ordonnées à - 50 kJ pour respecter les échelles proposées. Pour la réaction (1), on fera apparaître sur le diagramme les différents domaines selon l'état du zinc. Vérifier la valeur des températures de fusion et d'ébullition du zinc sous 1 atmosphère.

3 - D'après le diagramme, à partir de quelle température la réduction de ZnO par le monoxyde de carbone est-elle possible dans les conditions standard ? Dans quel état physique se trouve le zinc ?

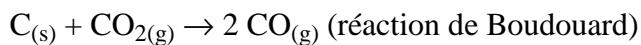
Ecrire la réaction de réduction de ZnO dans ces conditions standard en indiquant l'état physique des substances en présence. Quelle est la variance du système ? Conséquences.

4 - Ecrire l'expression de l'enthalpie libre de la réduction de ZnO par le monoxyde de carbone pour une température T supérieure à celle trouvée en 3.

Montrer que si on travaille à une température T et une pression P données, la connaissance de 2 autres grandeurs est nécessaire pour prédire le sens (1) ou (2) de la réaction de réduction de l'oxyde de zinc par le monoxyde de carbone.

5 - Dans l'industrie, la réduction de ZnO se fait à 1300 K, sous une pression totale de 1 bar. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à cette température. En utilisant cette valeur de l'enthalpie libre, calculer le rapport minimal des pressions partielles $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ nécessaire pour déplacer la réaction de fabrication du zinc dans le sens (1) si on désire une pression de vapeur du zinc $P_{Zn} = 0,5$ bar.

Industriellement, le monoxyde de carbone nécessaire est fabriqué à l'aide de la réaction :



6 - Vérifier que cette réaction qui a lieu dans les conditions de température et de pression établies en 5 permet de fixer le rapport $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ à une valeur supérieure à celle désirée en 5.

Données thermodynamiques :

Composés	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Zn _(s)	0	41,63
Zn _(l)	6,67	51,25
Zn _(g)	121,44	148,50
CO _(g)	- 110,54	197,9
O _{2(g)}	0	205
CO _{2(g)}	- 393,5	213,63
C _(s)	0	5,69

Le « coup de pouce » :

Exercice 1 : on trouve $T_0 = 727$ K et $P_{O_{2eq}} = 2,2 \cdot 10^{-16}$ bar.

Exercice 3 : question 4 : on trouve un avancement de 0,595 mol et une variation d'enthalpie libre du système de – 5986 J.