

TD de thermochimie n° 4 :

Diagrammes d'Ellingham

Lecture et construction des diagrammes d'Ellingham

1** — Approximation d'Ellingham

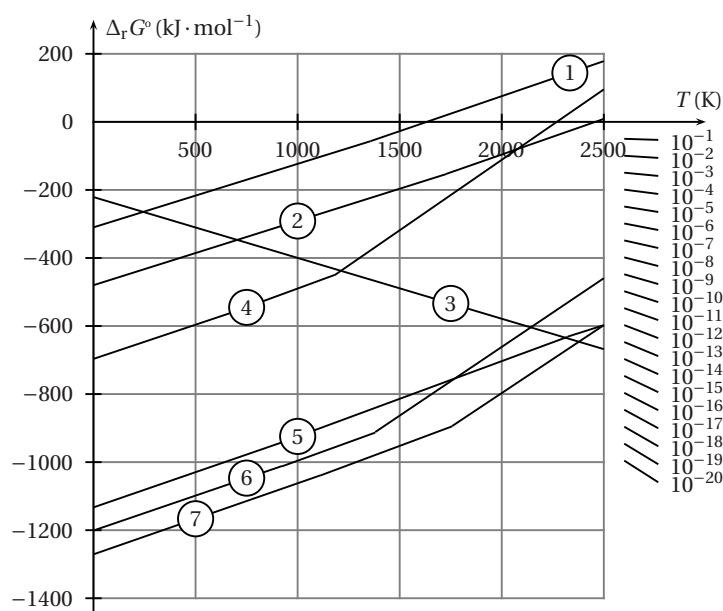
Pour le couple $\text{FeO(s)}/\text{Fe(s)}$, on propose d'évaluer l'impact de l'approximation d'Ellingham.

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)	O ₂ (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 $T = 1500 \text{ K}$.

6) Évaluer le domaine de température pour lequel une pression en dioxygène $P_{\text{O}_2} = 10^{-10} \text{ bar}$ 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:

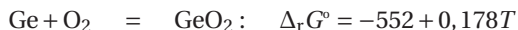
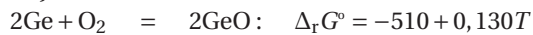
wüstite	FeO	$\Delta_r G_1^0 = -518700 + 125,1 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$
magnétite	Fe_3O_4	$\Delta_r G_2^0 = -545700 + 156,4 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$
hématite	Fe_2O_3	$\Delta_r G_3^0 = -540600 + 170,3 T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1})$

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)	O ₂ (g)	PbO(s)	Pb ₃ O ₄ (s)	PbO ₂ (s)
$\Delta_f H^\circ$	0	0	-219,1	-718,7	-277,5
S°	64,8	205	66,5	211,4	68,6

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 O₂. 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 .

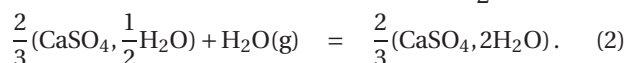
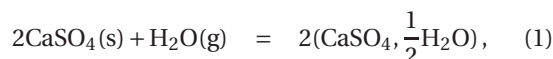
	Cu	CuCl	CuCl ₂	Cl ₂
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-134,8	-205,9	0
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	33,5	87,0	113	221,8

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

	(CaSO ₄ · 2H ₂ O)	(CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ 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	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1425	-242	-286
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	108	189	

- 1) Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ?
- 2) En se plaçant dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, déterminer les enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ = f(T)$ des équilibres (1) et (2) en fonction de la température T .
- 3) Calculer les constantes d'équilibre des équilibres (1) et (2) à 400 K.
- 4) Montrer que ces deux équilibres ne peuvent pas avoir lieu simultanément.
- 5) Tracer le graphe $\Delta_r G^\circ = f(T)$ 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 .
- 6) 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.
- 7) 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.