

# Chapitre 4 : Diagramme d'Ellingham

# Introduction

Etude des couples Oxyde/Métal

Exp. d'applications : métallurgie par réduction des oxydes

corrosion des métaux par voie sèche en atm. oxydante

Réaction type étudiée :  $M + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons MO$

couple MO/M

ou encore :  $a \text{ Réd} + O_2 \rightleftharpoons b \text{ Oxyde}$

avec Réd = métal M et Oxyde =  $M_pO_q$

Il s'agit d'étudier le  $\Delta_r G^o$  de la réaction de formation de l'oxyde à partir du métal en présence de  $O_2$  en fonction de T

=> tracer  $\Delta_r G^o = f(T)$

# Construction du diagramme

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

S'il n'y a pas de changement d'état, d'après les relations de Kirchhoff, on a :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_P^\circ \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} \quad \text{avec} \quad \Delta_r C_P^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{Pi}^\circ$$

Si  $\Delta_r C_P^\circ \approx 0$  alors  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de T et on peut écrire :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

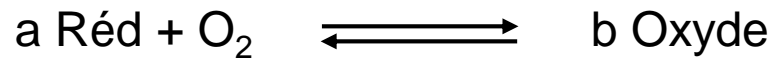
$\Delta_r G^\circ$  fonction affine de T



**Approximation d'Ellingham**

D'autant plus valable que le domaine de T envisagé est restreint

# I- Construction du diagramme



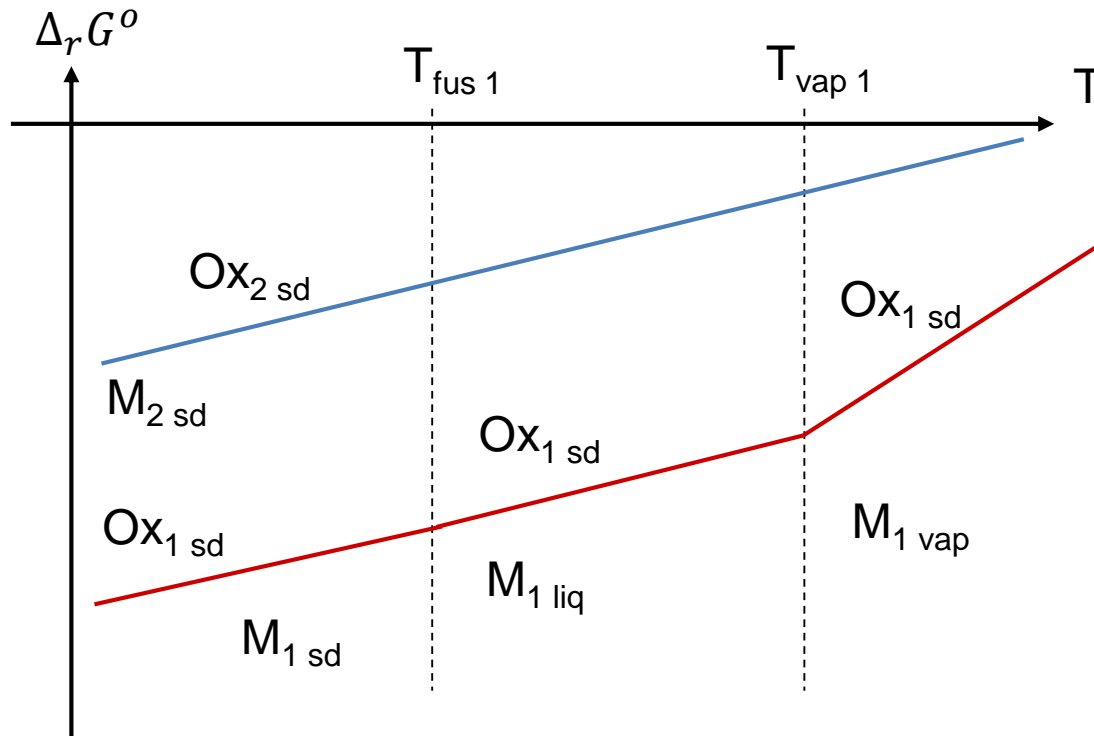
- La courbe  $\Delta_r G^o = f(T)$  est une droite
- Si Réd et Oxyde sont solides (ou liquides), leurs  $S^o$  sont négligeables devant  $S^o(\text{O}_2 \text{ gaz})$ .

$$\text{Ainsi : } \Delta_r S^o \approx -S^o(\text{O}_2 \text{ gaz}) \approx -200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

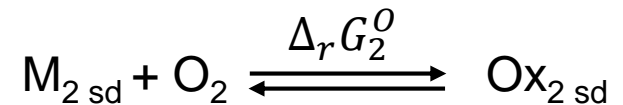
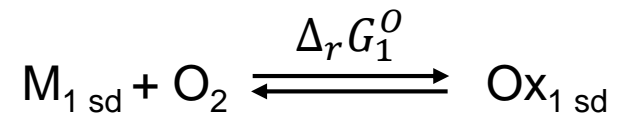
Dans ce cas, les droites d'Ellingham relatives aux couples Oxyde/Réd sont sensiblement parallèles pour une même quantité de  $\text{O}_2$  et leurs pentes vaut environ  $+200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

- L'oxydation d'un métal est exothermique  $\rightarrow \Delta_r H^o < 0$
- Si changement d'état (de Réd ou Oxyde),  $\Delta_r G^o$  reste continue mais il y a discontinuité de la pente ( $\Delta_r S^o$ )
  - $\rightarrow$  passage de sd à liq quasi imperceptible (pentes très proches)
  - $\rightarrow$  passage de liq à gaz traduit par un net changement de pente

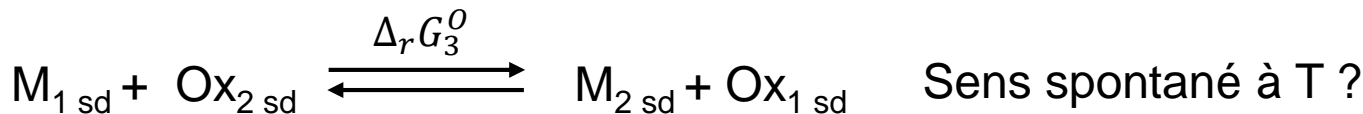
# I- Construction du diagramme



Rq :  $T_{\text{fus}}$  et  $T_{\text{vap}}$  sont en général très élevés pour les oxydes de métaux



D'après graphique  
 $\Delta_r G_1^O < \Delta_r G_2^O$  pour tout  $T < T_{\text{fus } 1}$



$$\Rightarrow \Delta_r G_3^O = \Delta_r G_1^O - \Delta_r G_2^O < 0$$

$\Rightarrow$  C'est  $M_1$  qui réduit  $Ox_2$  pour tout  $T < T_{\text{fus } 1}$

$\Rightarrow$  Règle du « gamma » // Tout métal est oxydé par l'oxyde dont la droite d'Ellingham se situe au dessus de la sienne

# II- Lecture et utilisation du diagramme

## 1 – Cas où métal et oxyde sont en phases condensées



variance à l'équilibre :  $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$  (phases sd non miscibles)

$\Rightarrow$  équilibre monovariant  $\Rightarrow P(\text{O}_2)_{\text{éq}} = f(T)$

$\Rightarrow$  cette relation provient de :

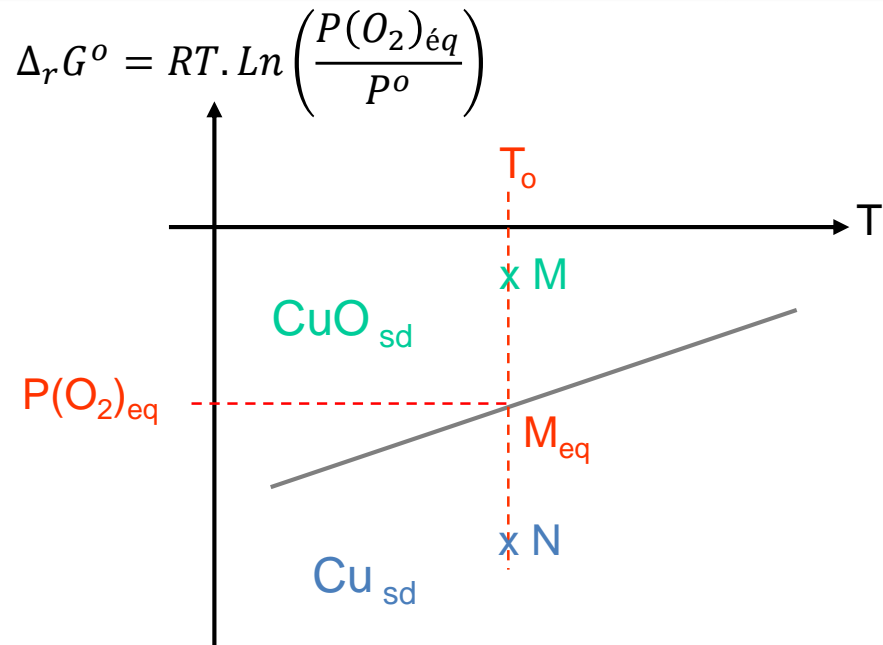
$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) = -RT \cdot \ln K(T)$$

$$\text{avec } K(T) = \frac{P^o}{P(\text{O}_2)_{\text{éq}}}$$

En dehors de tout chgt d'état, si on applique l'approx. d'Ellingham, on obtient :

$$RT \cdot \ln \left( \frac{P(\text{O}_2)_{\text{éq}}}{P^o} \right) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = \Delta_r G^\circ$$

# 1 – Cas où métal et oxyde sont en phases condensées



Syst. monovariant à l'équilibre  
 → seul un pt sur la droite d'Ellingham correspond à l'équilibre

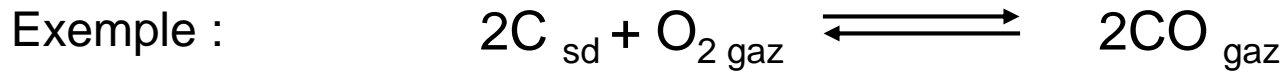
Que se passe-t-il aux points M et N ?

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q) = -RT \ln\left(\frac{K}{Q}\right)$$

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{P(O_2)_{\text{éq}}}{P(O_2)}\right)$$

- En  $M_{\text{eq}}$  :  $P(O_2)_{M_{\text{eq}}} = P(O_2)_{\text{éq}} \rightarrow \Delta_r G = 0 \rightarrow$  syst. en **équilibre**, les 3 composés coexistent
- En M :  $P(O_2)_M > P(O_2)_{\text{éq}} \rightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$  évolution dans le sens de l'oxydation.  
 Si est  $P(O_2)$  est maintenu  $> P(O_2)_{\text{éq}}$  (excès de  $O_2$ ), la réaction est totale.  
 → **Domaine exclusif de l'oxyde (CuO)**
- En N :  $P(O_2)_N < P(O_2)_{\text{éq}} \rightarrow \Delta_r G > 0 \rightarrow$  évolution dans le sens de la réduction.  
 Si est  $P(O_2)$  est maintenu  $< P(O_2)_{\text{éq}}$ , la réaction est totale.  
 → **Domaine exclusif du métal (Cu)**

## 2 – Cas où le métal ou l'oxyde est en phase gaz



variance à l'équilibre :  $v = 3 - 1 + 2 - 2 = 2$

⇒ équilibre divariant : 2 paramètres intensifs peuvent être fixés librement

⇒ condition d'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -RT \cdot \ln K \quad \text{avec } K = \frac{P(\text{CO})_{\text{éq}}^2}{P(\text{O}_2)_{\text{éq}} P^\circ}$$

$$\text{Et : } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = \Delta_r G^\circ + 2 \cdot RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{CO})}{P^\circ}\right) - RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ}\right)$$

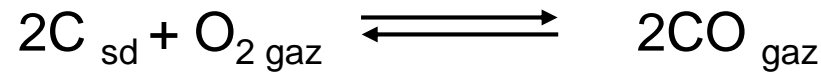
A l'équilibre, on a donc :

$$RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{\text{éq}}}{P^\circ}\right) = \Delta_r G^\circ + 2 \cdot RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{CO})_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)$$

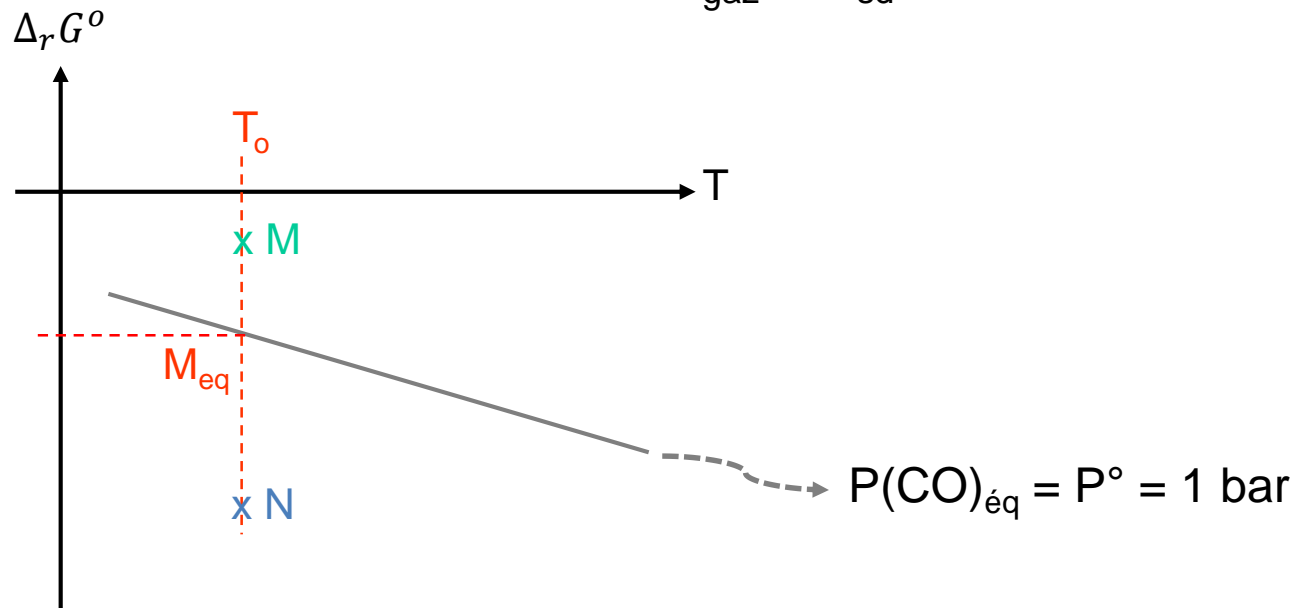
Afin de donner à la droite d'Ellingham la même signification que pour le système monovariant, et donc identifier  $\Delta_r G^\circ$  et  $RT \cdot \ln\left(\frac{P(\text{O}_2)_{\text{éq}}}{P^\circ}\right)$ , on doit imposer par convention  $P(\text{CO})_{\text{éq}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$  sur la courbe d'Ellingham



## 2 – Cas où le métal ou l'oxyde est en phase gaz



couple  $CO_{\text{gaz}} / C_{sd}$

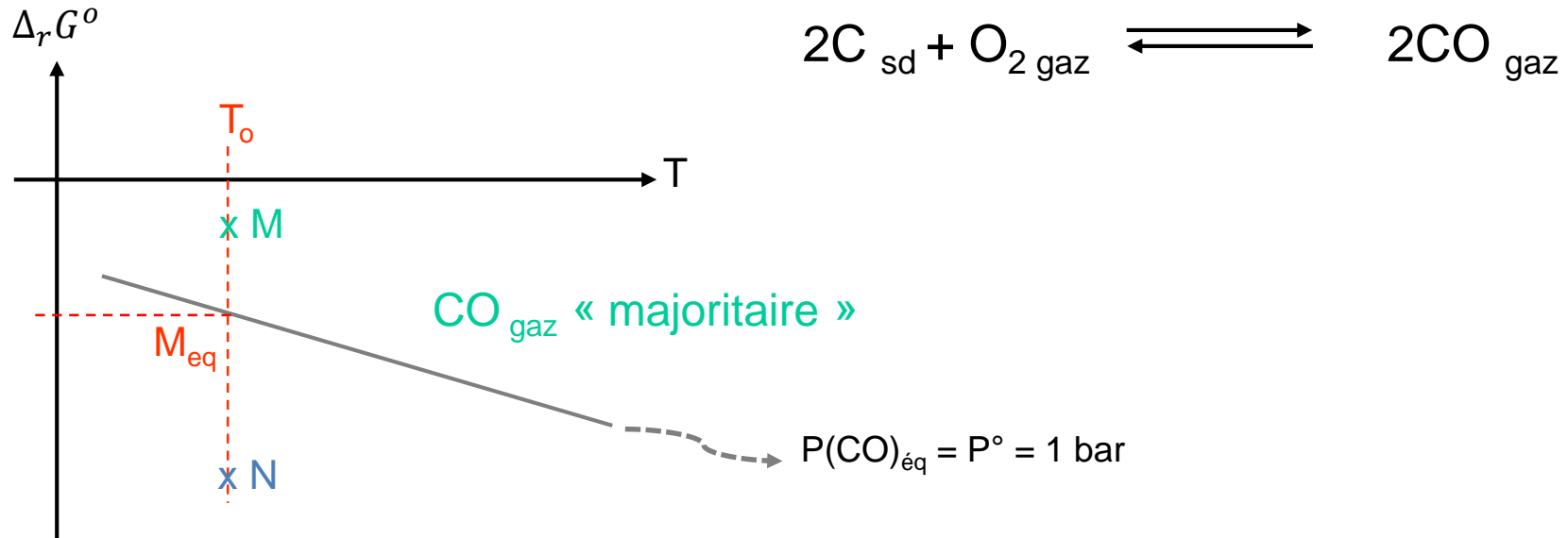


- Sur la courbe d'Ellingham :

on impose  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)_{eq}}{P^\circ} \right) = \Delta_r G^\circ$  de sorte que  $P(CO) = P^\circ = 1 \text{ bar}$

→ Il y a **équilibre chimique** et  **$P(CO)$  est fixée conventionnellement à 1 bar.**

## 2 – Cas où le métal ou l'oxyde est en phase gaz



- **Au dessus de la courbe d'Ellingham :** on impose  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P^o} \right) > \Delta_r G^o$

L'équilibre chimique (coexistence de C et CO) peut encore être réalisé à condition que  $\Delta_r G = 0$

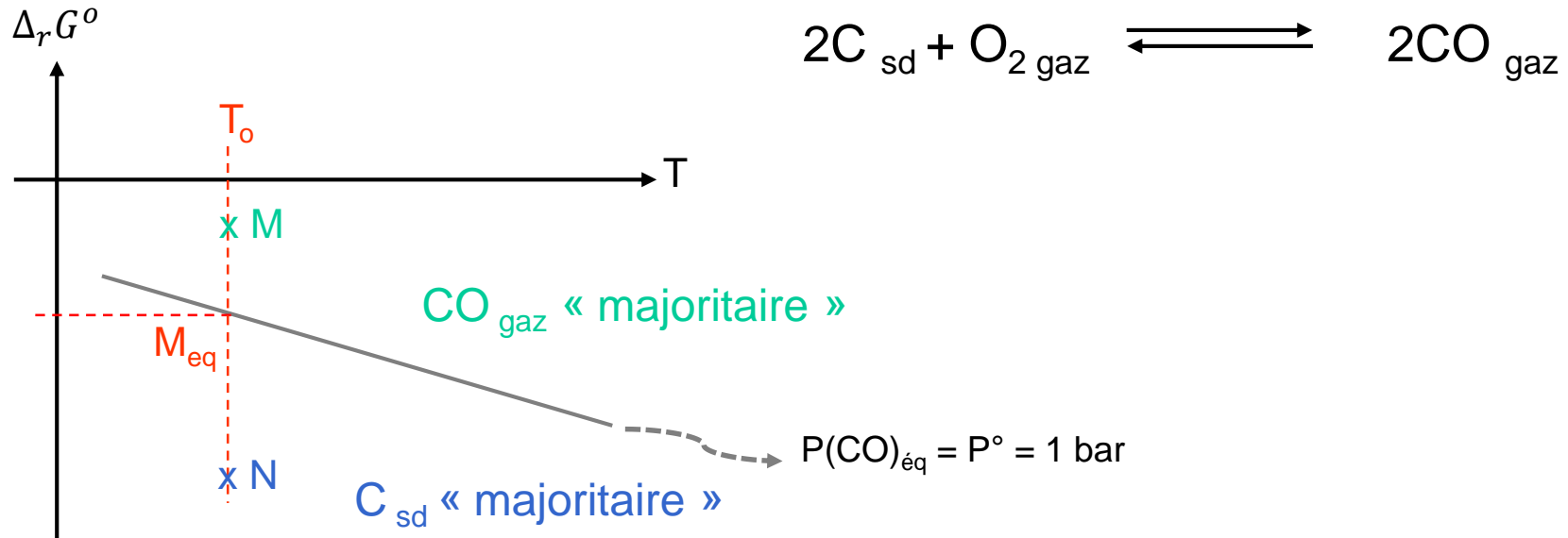
c.a.d à condition que :  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)_{\text{eq}}}{P^o} \right) = \Delta_r G^o + 2 \cdot RT \cdot \ln \left( \frac{P(CO)_{\text{eq}}}{P^o} \right)$

donc à condition que :  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(CO)_{\text{eq}}}{P^o} \right) > 0$  soit,  $P(CO) > P^o = 1 \text{ bar}$

→  $P(CO)$  (et donc  $n(CO)$ ) est supérieure à sa valeur conventionnelle choisie sur la droite d'Ellingham

→ Ce domaine est alors un **domaine de prédominance de CO**

## 2 – Cas où le métal ou l'oxyde est en phase gaz



- **En dessous de la courbe d'Ellingham** : on impose  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)_{\text{éq}}}{P^o} \right) < \Delta_r G^o$

L'équilibre chimique (coexistence de C et CO) peut encore être réalisé à condition que  $\Delta_r G = 0$

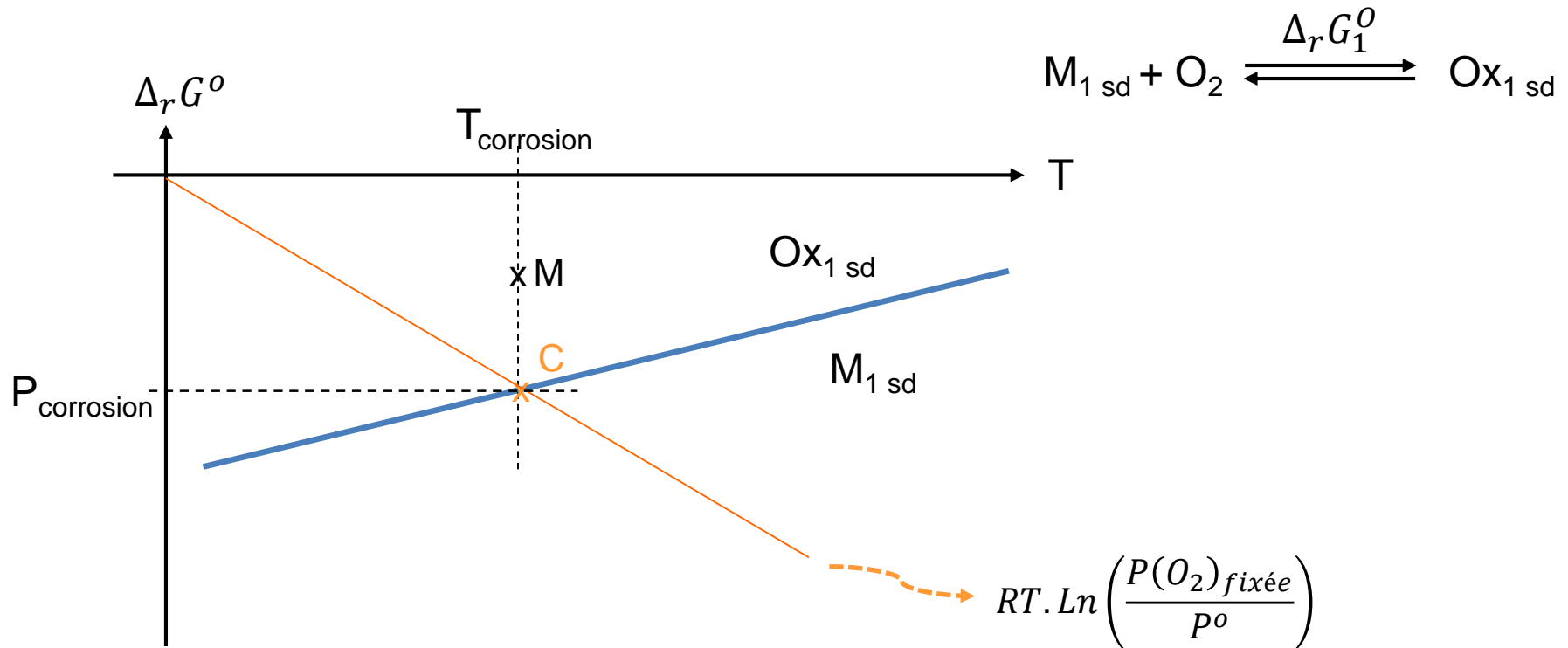
c.a.d à condition que :  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(O_2)_{\text{éq}}}{P^o} \right) = \Delta_r G^o + 2 \cdot RT \cdot \ln \left( \frac{P(CO)_{\text{éq}}}{P^o} \right)$

donc à condition que :  $RT \cdot \ln \left( \frac{P(CO)_{\text{éq}}}{P^o} \right) < 0$  soit,  $P(CO) < P^o = 1 \text{ bar}$

→  $P(CO)$  (et donc  $n(CO)$ ) est inférieure à sa valeur conventionnelle choisie sur la droite d'Ellingham. Il y a eu d'avantage de C formé.

→ Ce domaine est alors un **domaine de prédominance de C**.

# Pression et température de corrosion

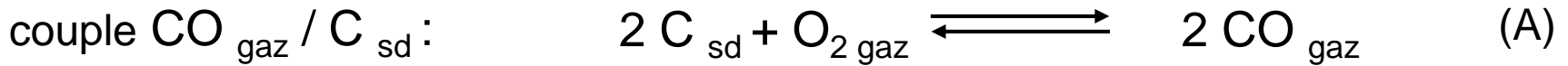


Si on fixe  $P(O_2) \rightarrow T_{\text{corrosion}}$  : température en dessous de laquelle c'est l'oxyde qui est la phase stable

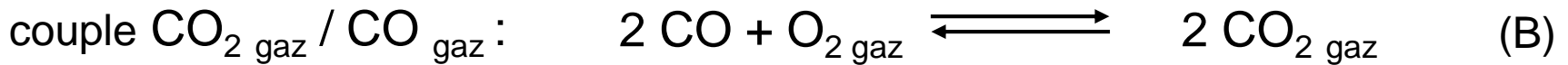
$\rightarrow$  à  $T < T_{\text{corrosion}}$  le métal est corrodé

Si on fixe  $T = T_{\text{corrosion}} \rightarrow$  il faut être à  $P(O_2) > P_{\text{corrosion}}$  pour corroder le métal

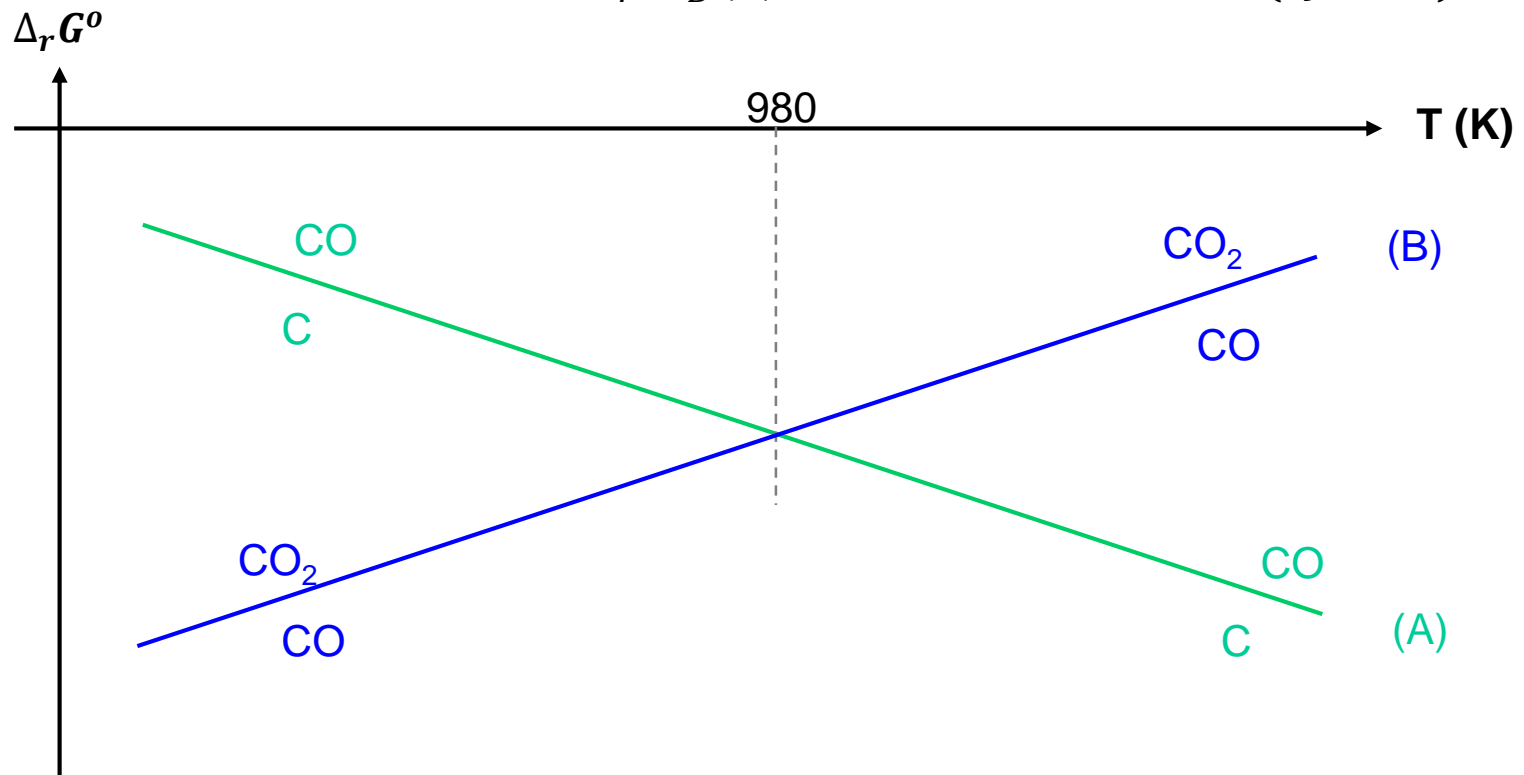
# Diagramme d'Ellingham du carbone



$$\Delta_r G^\circ_A(T) = -221 - 0,179 T \quad (\text{kJ/mol})$$

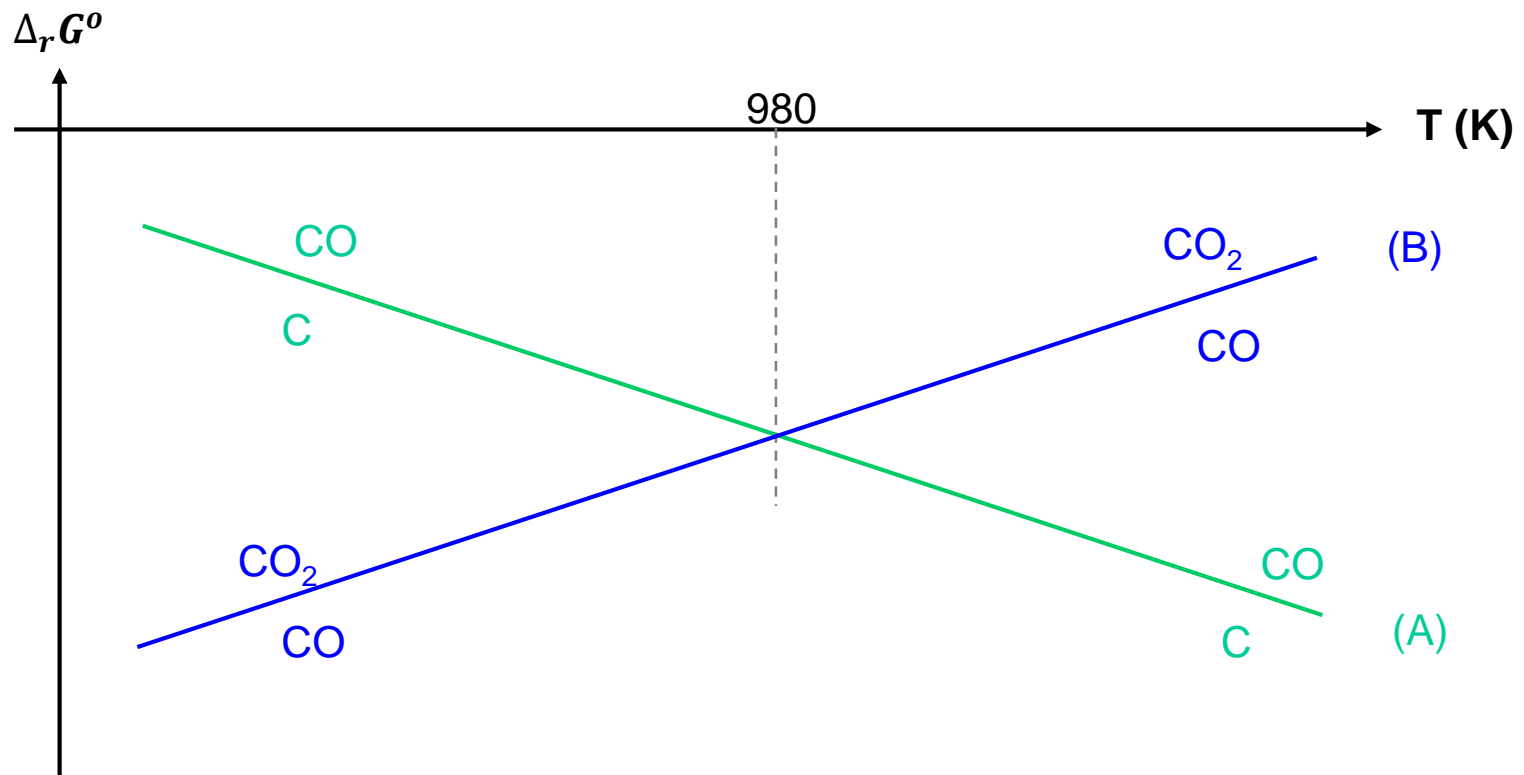


$$\Delta_r G^\circ_B(T) = -566 + 0,173 T \quad (\text{kJ/mol})$$



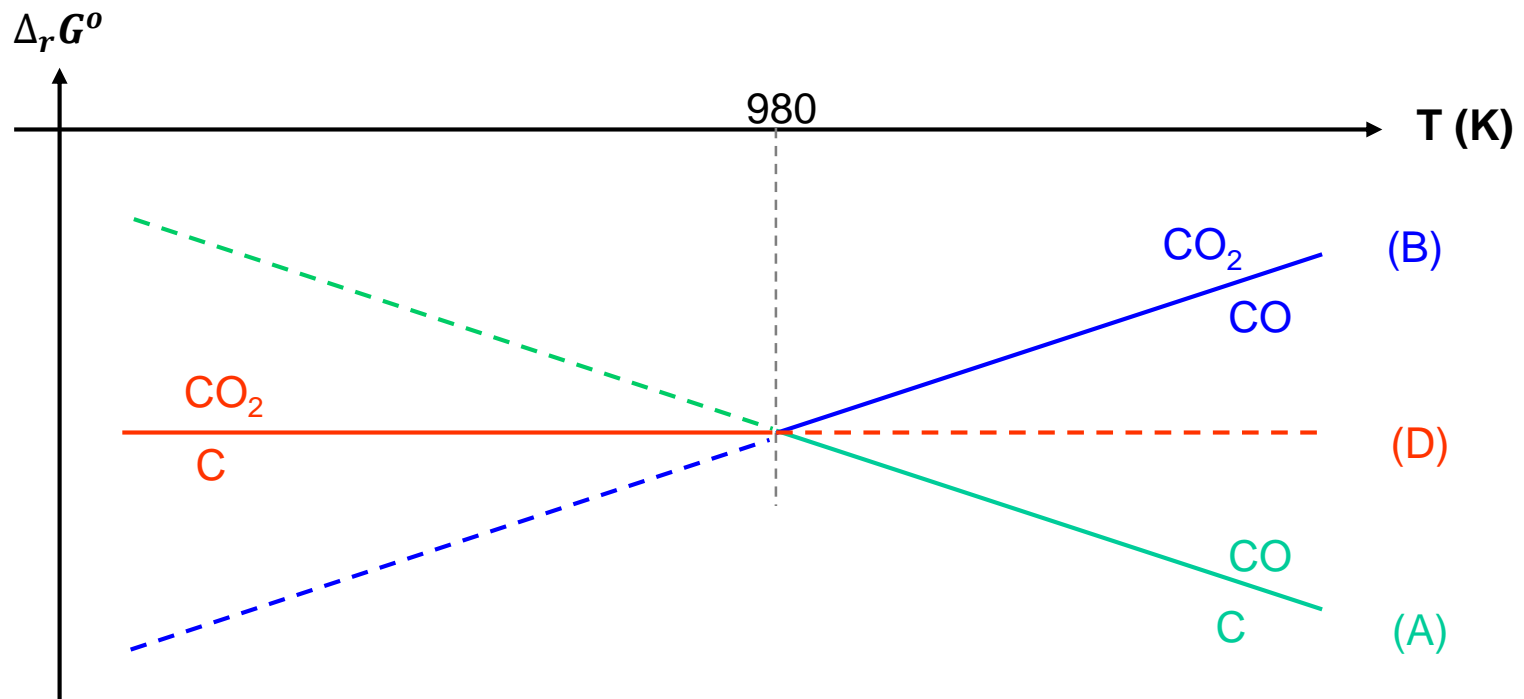
# Diagramme d'Ellingham du carbone

- Pour  $T > 980 \text{ K}$  : CO a un DP compatible avec les deux couples  $\text{CO}/\text{C}$  et  $\text{CO}_2/\text{CO}$   
=> inutile d'étudier le couple  $\text{CO}_2/\text{C}$
- Pour  $T < 980 \text{ K}$  : CO oxydant a un DP disjoint de CO réducteur  
=> CO ne peut exister dans cette gamme de T, il y a dismutation de CO et on doit étudier le couple  $\text{CO}_2/\text{C}$



# Diagramme d'Ellingham du carbone

- Pour  $T > 980 \text{ K}$  : CO a un DP compatible avec les deux couples CO/C et  $\text{CO}_2/\text{CO}$   
=> inutile d'étudier le couple  $\text{CO}_2/\text{C}$
- Pour  $T < 980 \text{ K}$  : CO oxydant a un DP disjoint de CO réducteur  
=> CO ne peut exister dans cette gamme de T, il y a dismutation de CO et on doit étudier le couple  $\text{CO}_2/\text{C}$



couple  $\text{CO}_2 \text{ gaz} / \text{C}_{\text{sd}}$  :  $\text{C}_{\text{sd}} + \text{O}_2 \text{ gaz} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \text{ gaz}$

$$\Delta_r G_D^\circ(T) = \frac{\Delta_r G_A^\circ + \Delta_r G_B^\circ}{2} = -393,5 - 0,003 T \quad (\text{kJ/mol})$$

# Diagramme d'Ellingham du carbone

