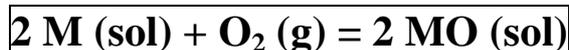


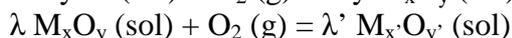
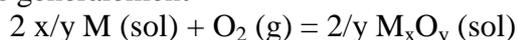
LES HYPOTHESES D'ELLINGHAM

CONVENTION

Les équations des réactions sont ramenées à « 1 ou 1/2 mole de dioxygène »



ou plus généralement



ÉTUDE DE L'ENTHALPIE LIBRE STANDARD : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$

Sur un intervalle de température où n'existe pas de changement d'état ni pour M ni pour MO, on considère que $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont constants.

Autre façon de voir :

$\Delta_r C_p^\circ \neq 0$ donc

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta C_p^\circ dT \approx \Delta_r H^\circ(T_1) \text{ et}$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \approx \Delta_r S^\circ(T_1)$$

Conséquence : Sur un intervalle de température où n'existe pas de changement d'état pour M ou MO, $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine de T.

COMMENTAIRES (à savoir démontrer...)

- Les pentes des droites sont presque toujours positives et parallèles

$$\Sigma v_g > 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ > 0, \text{ la pente est négative} \quad 2 \text{ C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2 \text{ CO (g)} \quad p = -179,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Sigma v_g = 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ \neq 0, \text{ la pente est quasi nulle} \quad \text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)} \quad p = -2,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Sigma v_g < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0, \text{ la pente est positive} \quad 2 \text{ Zn (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} = 2 \text{ ZnO (s)} \quad p = +201 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- Les ruptures de pentes traduisent un changement d'état de M ou MO
 - Si la pente augmente, M passe dans un état moins condensé
 - Si la pente diminue, Mo passe dans un état moins condensé

Exemple : couple ZnO/Zn :

	Zn _s	ZnO _s	O ₂
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-350,5	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	41,6	43,6	205

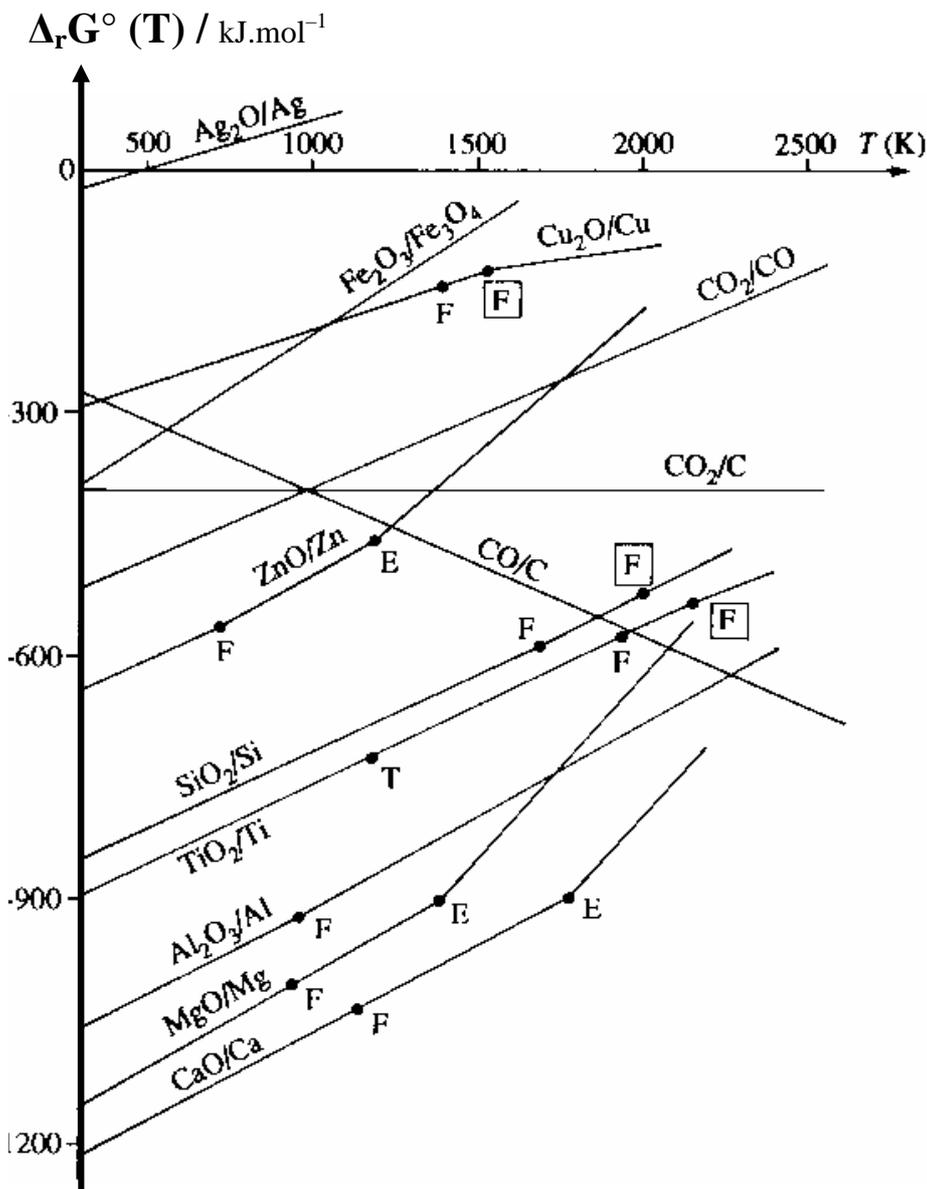
Pour Zn :

$T_f = 693$ K	$L_f = 6,7$ kJ.mol ⁻¹
$T_{cb} = 1180$ K	$L_{cb} = 114,8$ kJ.mol ⁻¹

$T < 693$ K	: $2 \text{Zn}_s + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO}_s$	(a)	$\Delta_r G^\circ = -701,0 + 0,201 T$ kJ.mol ⁻¹
$693 < T < 1180$ K	: $2 \text{Zn}_l + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO}_s$	(b)	$\Delta_r G^\circ = -714,4 + 0,220 T$ kJ.mol ⁻¹
$1180 \text{ K} < T$: $2 \text{Zn}_g + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO}_s$	(c)	$\Delta_r G^\circ = -944,0 + 0,415 T$ kJ.mol ⁻¹

$693 < T < 1180$ K :	$\Delta_r H^\circ(b) = \Delta_r H^\circ(a) - 2 L_f$	et	$\Delta_r S^\circ(b) = \Delta_r S^\circ(a) - 2 L_f/T_f$	<u>p(b) > p(a)</u>
$T > 1180$ K :	$\Delta_r H^\circ(c) = \Delta_r H^\circ(b) - 2 L_{cb}$	et	$\Delta_r S^\circ(c) = \Delta_r S^\circ(b) - 2 L_{cb}/T_{cb}$	<u>p(c) > p(a)</u>

MESURE DU POUVOIR REDUCTEUR DE M GRAPHE $\Delta_r G^\circ = f(T)$



Plus la droite associée au couple MO/M, est basse dans le plan, plus M réagit bien avec le dioxygène donc plus **M est réducteur**.

Corollaire : plus l'oxyde MO est stable et plus difficilement réductible en M.

En bas : les alcalins et les alcalino-terreux.
En haut, les métaux nobles.

Analogie avec un axe en E° ou en pK_A

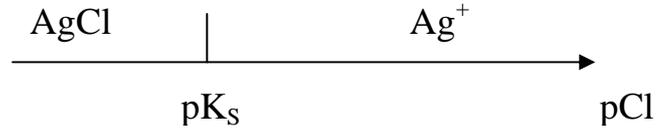
F et **E** représentent les points de fusion et d'ébullition de M
F et **E** représentent les points de fusion et d'ébullition de MO

En général :

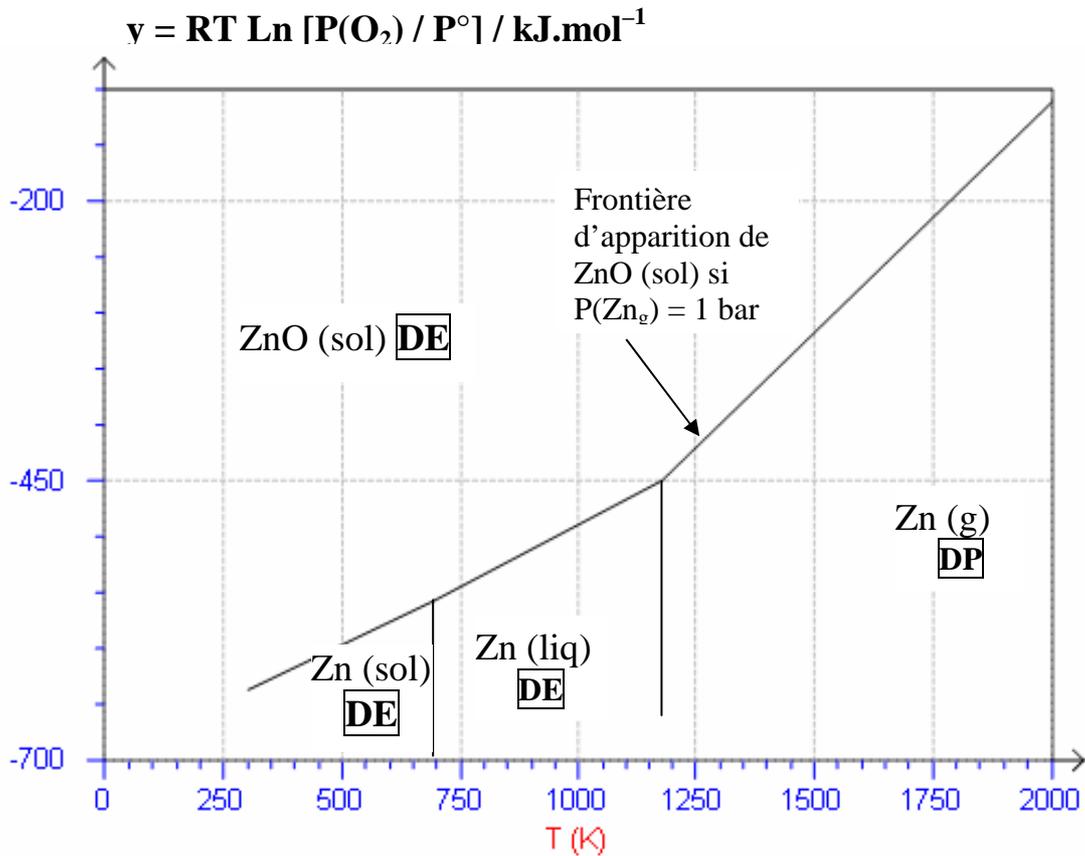
$$T(\mathbf{F}) < T(\mathbf{E}) < T(\mathbf{F}) < T(\mathbf{E})$$

DOMAINES D'EXISTENCE / PREDOMINANCE
GRAPHE $y = RT \text{Ln}[P(\text{O}_2) / P^\circ] = f(T)$

Analogie avec : Si $[\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$



Il faut savoir redémontrer à l'aide de l'affinité que l'on a des domaines d'existence exclusive de l'oxyde au dessus de la droite d'Ellingham et du métal en dessous (sauf si corps gazeux).

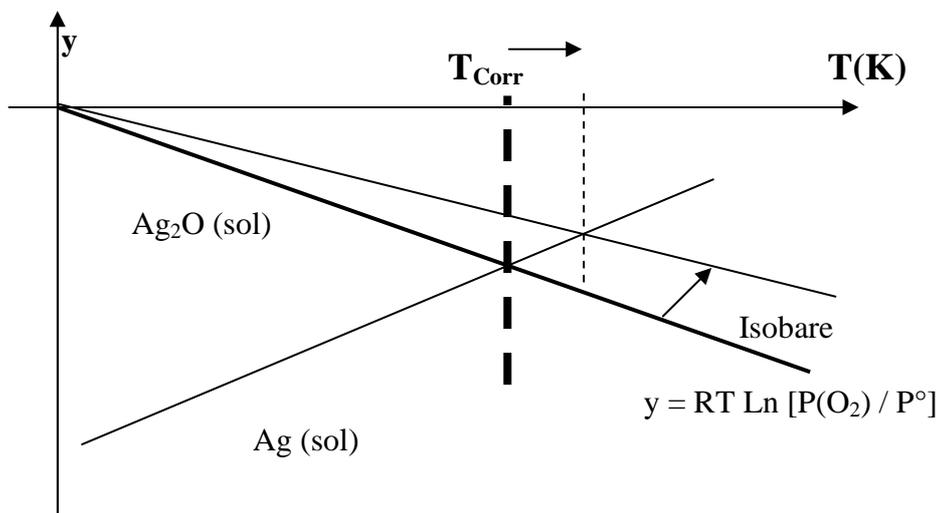


TEMPERATURE DE CORROSION ($P(\text{O}_2)$ FIXEE)



Dans le plan $(T ; y)$, on trace l'isobare $RT \text{Ln} [P(\text{O}_2)\text{fixée} / P^\circ]$.
 Si $P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$, l'isobare est $- 13,4T$ et on trouve $T_{\text{Corr}} = 426 \text{ K}$.

A T ambiante, Ag s'oxyde ; on se trouve dans le DE de Ag_2O .

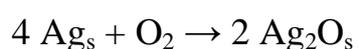


Si $T > T_{\text{Corr}}$, Ag ne s'oxyde pas....

Si $P(\text{O}_2)$ augmente, T_{Corr} augmente aussi...

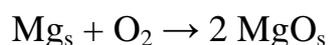
PRESSION DE CORROSION (T FIXEE)

$T < 1235 \text{ K}$



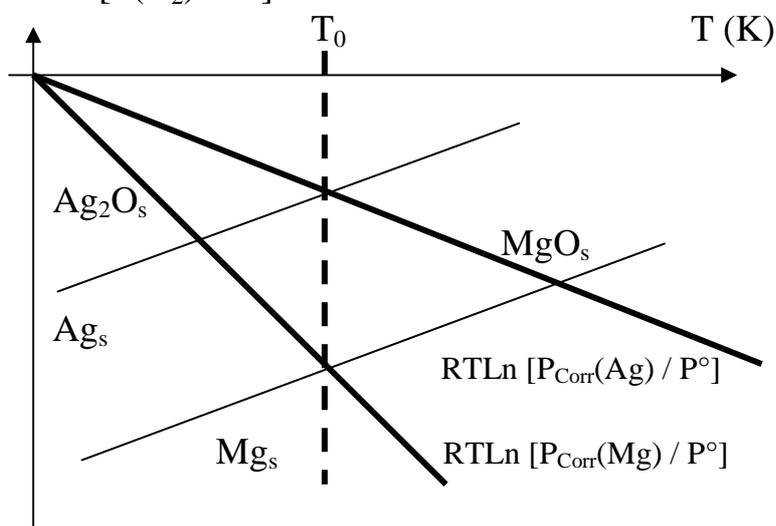
$$\Delta_r G^\circ = -62,2 \cdot 10^3 + 132,6 T \text{ J.mol}^{-1}$$

$T < 923 \text{ K}$



$$\Delta_r G^\circ = -1221 \cdot 10^3 + 205,0 T \text{ J.mol}^{-1}$$

$$y = RT \text{ Ln } [P(\text{O}_2) / P^\circ]$$



À une température donnée, la pression de corrosion de divers métaux dépend de $\Delta_r G^\circ$. Elle diminue quand $\Delta_r G^\circ$ décroît.

P_{Corr} est donnée par la pente de l'isobare

Si $T_0 = 300 \text{ K}$,

$$P_{\text{Corr}}(\text{Ag}) = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$P_{\text{Corr}}(\text{Mg}) = 1,0 \cdot 10^{-202} \text{ bar !!}$$

On s'aperçoit que les 2 pressions de corrosion calculées sont très inférieures à 0,2 bar, c'est ce qui explique qu'à l'exception des métaux nobles, la plupart des métaux se trouvent sous forme d'oxydes à l'état naturel.

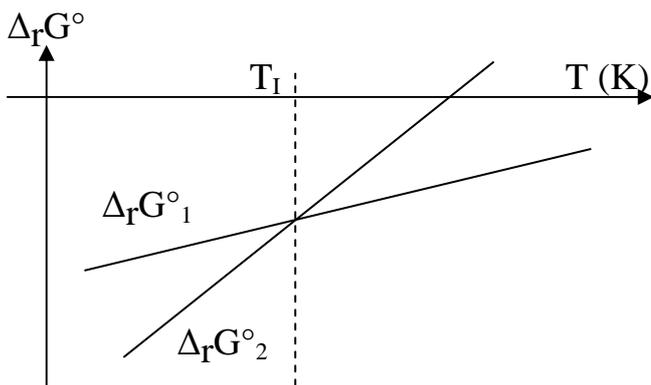
À 298 K :

CaO	$3 \cdot 10^{-212}$	MgO	$1 \cdot 10^{-200}$	Al ₂ O ₃	$4 \cdot 10^{-186}$	Métaux très réducteurs
FeO	$4 \cdot 10^{-85}$	CuO	$4 \cdot 10^{-46}$			
Ag ₂ O	$3 \cdot 10^{-4}$			Au ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{15}$	Métal noble

ASSOCIATION DE COUPLES REDOX

Envisageons : $M_1O (sol) + M_2 (sol) \rightleftharpoons M_1 (sol) + M_2O (sol) \quad v = 1$

Si l'équilibre existe et si P est fixée, il n'y a qu'une seule température pour laquelle les 4 solides coexistent.



Tout métal dont la droite d'Ellingham est plus basse peut réduire tout oxyde dont la droite est plus haute

$Q = 1$ donc

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ = \frac{1}{2} [\Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1] = -A$$

3 cas à considérer :

- $T < T_1$

$A > 0$: la réaction avance et consomme jusqu'à épuisement $M_1O (sol)$ et/ou $M_2 (sol)$

- $T = T_1$

$A = 0$: la réaction est à l'équilibre : $M_1O (sol)$, $M_2 (sol)$, $M_1 (sol)$ et $M_2O (sol)$ coexistent

- $T > T_1$

$A < 0$: la réaction recule et consomme jusqu'à épuisement $M_1 (sol)$ et/ou $M_2O (sol)$

Rq1 : T_1 n'existe pas toujours...

Rq2 : Si un des 4 constituants est gazeux, il n'y a plus rupture d'équilibre.

APPLICATIONS

- Aluminothermie
- Silicothermie

LE CARBONE ET SES OXYDES

DIAGRAMME

	C	CO	CO ₂	O ₂		C	CO	CO ₂	O ₂
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-110,5	-393,5	0	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,7	197,6	213,7	205

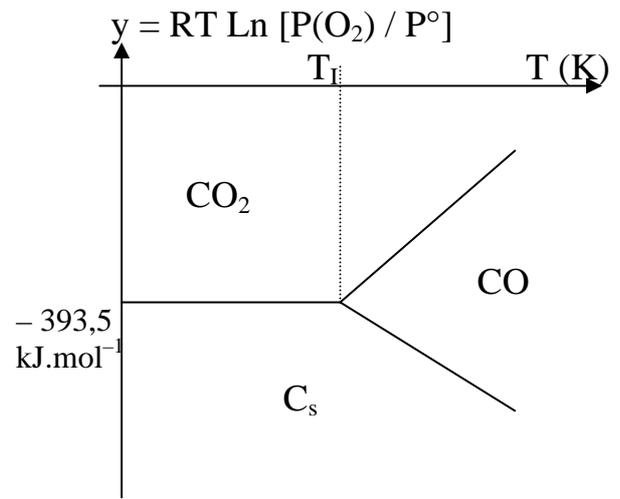
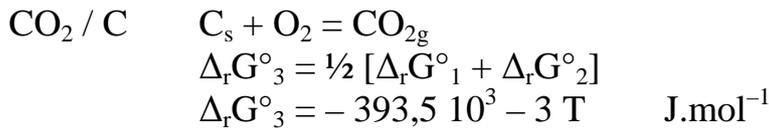
CO / C	$2 C_s + O_2 = 2 CO_g$	$\Delta_r G^\circ_1 = -221 \cdot 10^3 - 178,8 T$	$J \cdot mol^{-1}$
--------	------------------------	--	--------------------

CO ₂ / CO	$2 CO_g + O_2 = 2 CO_{2g}$	$\Delta_r G^\circ_2 = -566 \cdot 10^3 + 172,8 T$	$J \cdot mol^{-1}$
----------------------	----------------------------	--	--------------------

Les deux droites d'Ellingham se coupent pour $T = 981,5 \text{ K}$. CO se dismute si $T < 981,5 \text{ K}$. CO est instable thermodynamiquement mais peut exister à basse température si la réaction de dismutation est lente.

CO est METASTABLE

$T < 981,5 \text{ K}$



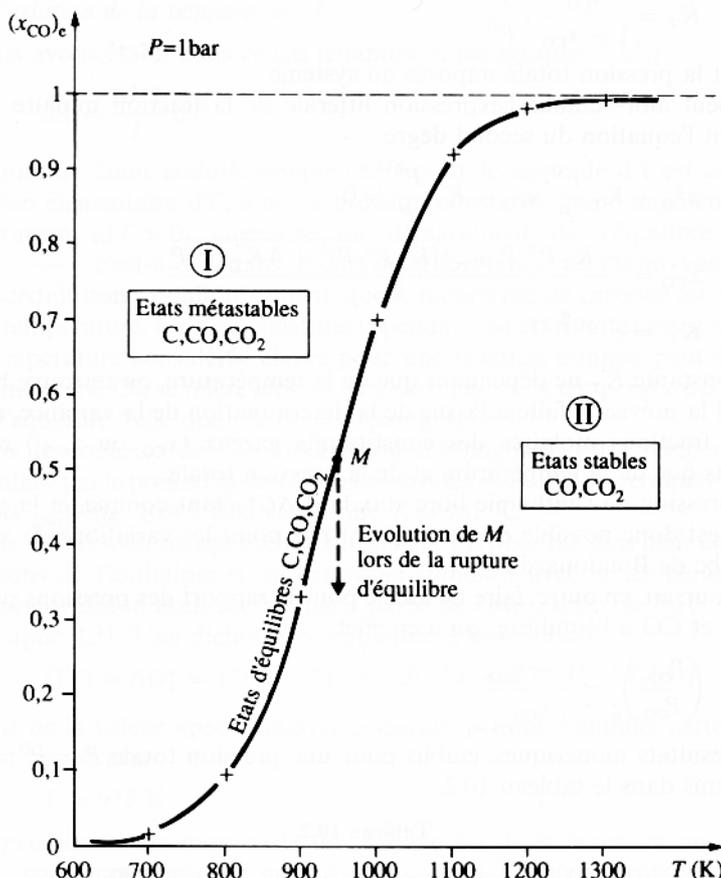
ÉQUILIBRE DE BOUDOUARD



Étudions $x(\text{CO}) = x = n(\text{CO}) / n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) = P(\text{CO}) / P(\text{CO}) + P(\text{CO}_2)$.

Si l'équilibre existe, $x = x_{eq}$ tel que $K^\circ_B = P(\text{CO}_2)P^\circ / P(\text{CO})^2 = (1 - x_{eq})P^\circ / x_{eq}^2 P_{tot}$.
 Et $\Delta_r G^\circ_B + RT \text{Ln} [(1 - x_{eq})P^\circ / x_{eq}^2 P_{tot}] = 0$

Si on fixe P_{tot} (par exemple à P°) alors x_{eq} est fonction de T .



$$T = \frac{20800}{21,1 + \text{Ln} \left[\frac{(1 - x_{eq})P^\circ}{x_{eq}^2 P_{tot}} \right]}$$

x_{eq}	0,01	0,10	0,20	0,62	0,90	0,99
T	680	806	857	981	1080	1245

Le point M représente un état d'équilibre à T fixée.

Introduction isotherme et isobare de CO_2 : déplacement d'équilibre donc M reste sur la courbe... tant que C_s existe puis Rupture ! domaine II

Introduction isotherme et isobare de CO : déplacement d'équilibre donc M reste sur la courbe... impossible d'atteindre le domaine I !

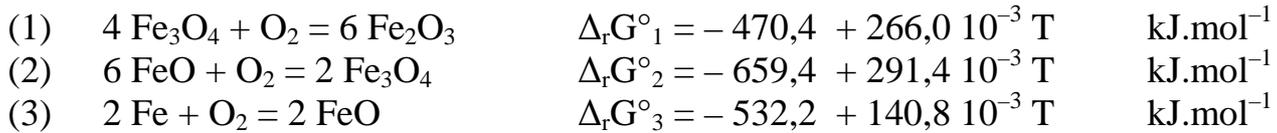
LES OXYDES DE FER

FeO : oxyde de fer II
wüstite

Fe₂O₃ : oxyde de fer III
hématite

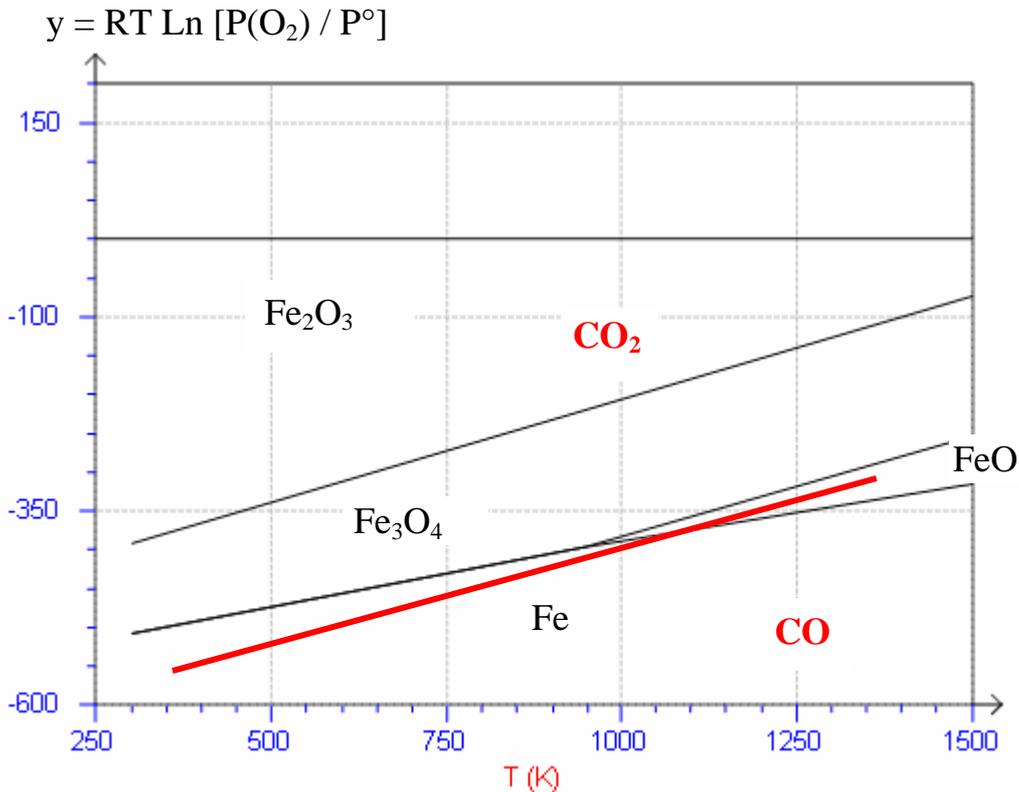
Fe₃O₄ : oxyde mixte
magnétite

DIAGRAMME

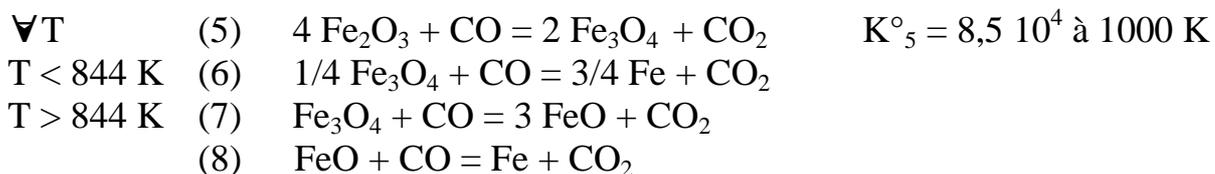


Point d'intersection de (2) et (3) à T = 844 K.

FeO se dismute.



REDUCTION PAR CO



$\forall T, \Delta_r G^\circ_5 \ll 0$ donc (5) est quantitatif (les droites CO_2/CO et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sont très éloignées)

(6), (7) et (8) sont les **équilibres de Chaudron** ($K_i \neq 1$).

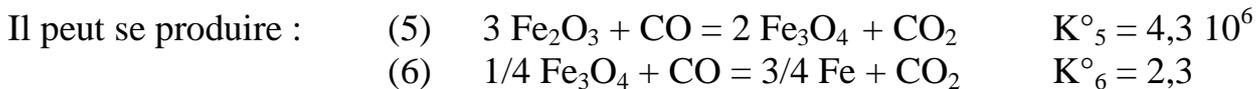
(6), (7) et (8) ne sont pas linéairement indépendants.

(6), (7) et (8) sont simultanés à 844 K seulement

EXERCICE

$T = 500 \text{ K}$, on place 1 mole de Fe_2O_3 dans un four et on introduit n mole de CO .

Tracer la courbe $P(\text{CO}_2)/P(\text{CO}) = f(n)$



(5) et (6) peuvent-ils être simultanés ?

NON car $V = (5-2-0) + 2 - 4 = 1$ et $V(\text{part}) = 0$ car P n'est pas facteur d'équilibre

Donc $V(\text{réduite}) < 0$ ABSURDE !

