

CHIMIE TD 5. DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

1. Couple ZnO/Zn

On étudie la réaction : $2 \text{Zn} + \text{O}_2 = 2 \text{ZnO}$

On donne , à $T = 298 \text{ K}$: $\Delta_f H^0(\text{ZnO}) = -348,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

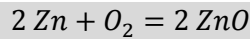
$S^0(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^0(\text{Zn}) = 41,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S^0(\text{ZnO}) = 43,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

La zincite ZnO reste solide jusqu'à sa décomposition thermique à 2200 K .

Pour le zinc : fusion $T_F = 693 \text{ K}$; $\Delta_f H^0 = 6,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

vaporisation : $T_V = 1180 \text{ K}$; $\Delta_v H^0 = 114,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- a. Construire la courbe d'Ellingham entre 300 K et 2200 K en précisant les coordonnées des points anguleux.

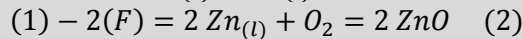
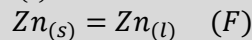
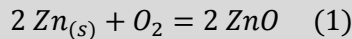


Pour $T \in [300\text{K}, 693 \text{ K}]$, le zinc est solide :

$$\begin{cases} \Delta_r H_1^0 = 2(-348,3) = -696,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_1^0 = 2 \cdot 43,6 - 2 \cdot 41,6 - 205 = -201 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta_r G_1^0 = -696,6 + 0,201 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \begin{cases} T = 300 \text{ K} : -636,3 \\ T = 693 \text{ K} : -557,3 \end{cases}$$

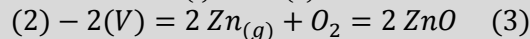
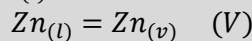
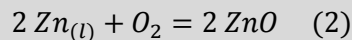
Pour $T \in [693 \text{ K}, 1180 \text{ K}]$:



$$\begin{cases} \Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - 2\Delta H_F^0 = -710 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \frac{2\Delta H_F^0}{T_F} = -220,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

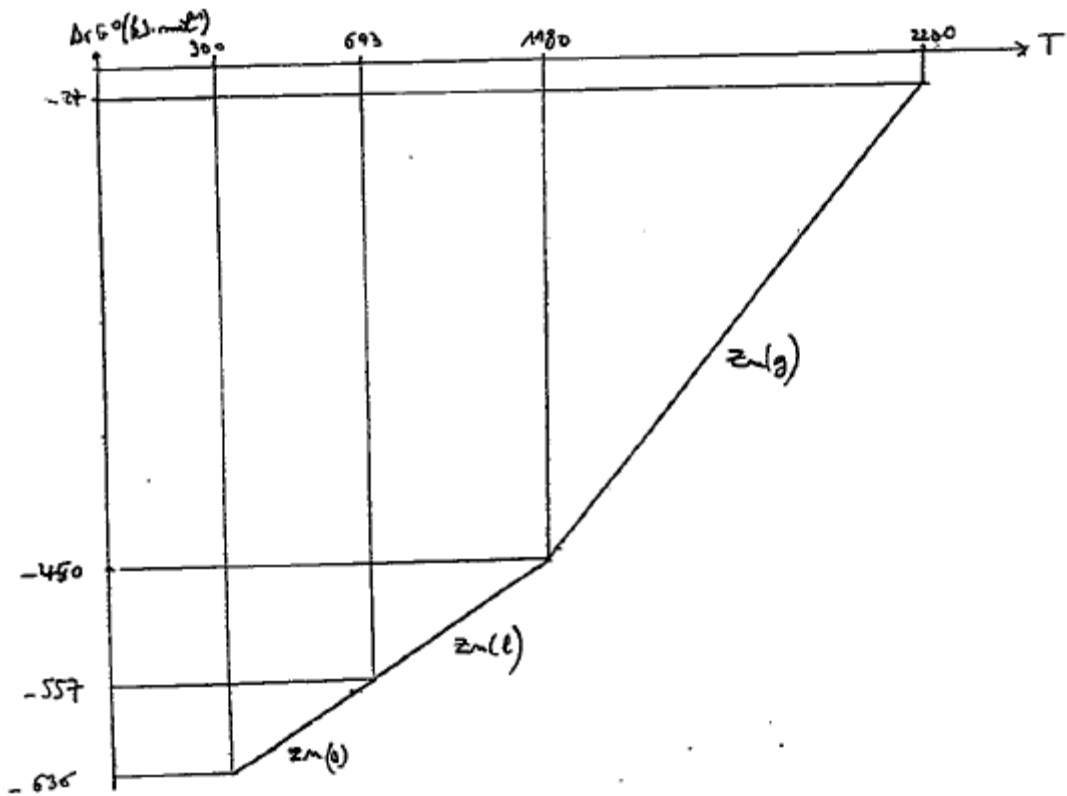
$$\rightarrow \Delta_r G_2^0 = -710 + 0,2203 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \begin{cases} T = 693 \text{ K} : -557,3 \\ T = 1180 \text{ K} : -450,0 \end{cases}$$

Pour $T \in [1180 \text{ K}, 2200\text{K}]$:



$$\begin{cases} \Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - 2\Delta H_V^0 = -939,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_2^0 - \frac{2\Delta H_V^0}{T_V} = -414,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\rightarrow \Delta_r G_3^0 = -939,6 + 0,415 T \text{ en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \begin{cases} T = 1180 \text{ K} : -450,0 \\ T = 2200 \text{ K} : -26,8 \end{cases}$$



b. Déterminer les pressions de corrosion du zinc à $T = 500 \text{ K}$, $T = 1000 \text{ K}$ et $T = 1500 \text{ K}$.

Pression de corrosion :

$$P_C = P_{O_2 \text{ éq}} \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ éq}}}{P^0} = RT \ln \frac{P_C}{P^0}$$

$$\rightarrow P_C = P^0 e^{\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \quad \begin{cases} \text{à } 500 \text{ K (Zn solide)} & P_C = 5,3 \cdot 10^{-63} \text{ bar} \\ \text{à } 1000 \text{ K (Zn liquide)} & P_C = 2,6 \cdot 10^{-26} \text{ bar} \\ \text{à } 1500 \text{ K (Zn gazeux)} & P_C = 9,1 \cdot 10^{-12} \text{ bar} \end{cases}$$

c. Calculer la température limite de corrosion du zinc sous une pression $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$. Montrer que ce résultat est compatible avec la décomposition de la zincite mentionnée ci-dessus.

$$P_{O_2 \text{ éq}} = 1 \text{ bar} \quad \leftrightarrow \quad \Delta_r G^0 = 0 \quad (\text{cela correspond à l'état gazeux})$$

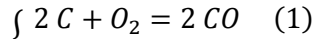
$$T_L = \frac{939,6}{0,415} = 2264 \text{ K}$$

En fait, à cette température, la zincite est décomposée.

(La température $T_L = 2200 \text{ K}$ correspond à la pression d'oxygène $P_{O_2 \text{ éq}} = 0,23 \text{ bar}$, très voisine de la pression partielle d'oxygène dans l'air, ce qui est cohérent).

2. Le carbone et ses oxydes

a. Déterminer les expressions de $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$ pour les réactions suivantes :



$$\Delta_f H^0(CO) = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad \Delta_f H^0(CO_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad S^0(O_2) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^0(CO) = 197,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad S^0(CO_2) = 213,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \quad S^0(C) = 5,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le carbone reste solide jusqu'à 4 000 K.

Commenter les pentes des droites d'Ellingham.

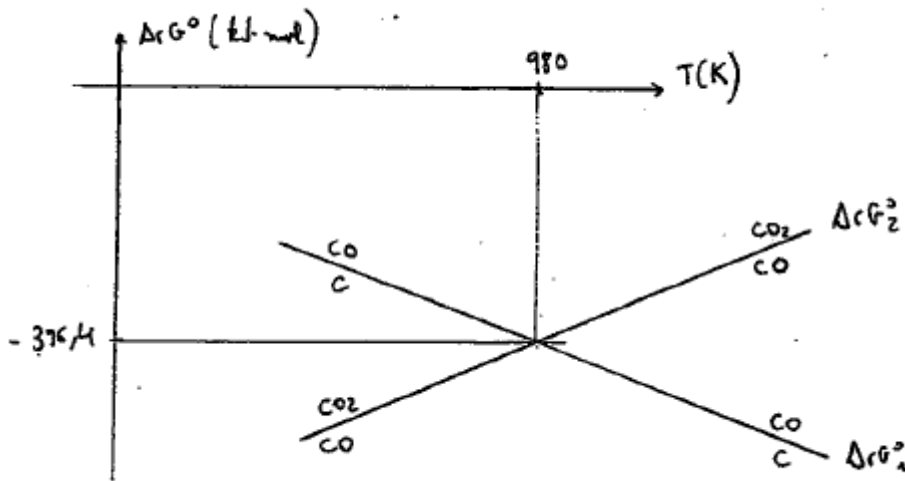
$$\begin{cases} 2C + O_2 = 2CO & (1) & \Delta_r H_1^0 = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta_r S_1^0 = 178,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 2CO + O_2 = 2CO_2 & (2) & \Delta_r H_2^0 = -566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \Delta_r S_2^0 = 173 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$\Delta_r G_1^0 = -221 - 0,179 T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pente négative : système « produits » moins ordonné que « réactifs » $\Delta_r V_g = +1$.)
 $\Delta_r G_2^0 = -566 + 0,173 T$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pente positive : système « produits » plus ordonné que « réactifs » $\Delta_r V_g = -1$.)

b. Montrer que CO ne peut exister en dessous d'une température T_0 que l'on calculera. Comment expliquer l'existence de CO à la température ordinaire ?

Pour $T = T_0$, les deux droites d'Ellingham se coupent :

$$\Delta_r G_1^0(T_0) = \Delta_r G_2^0(T_0) \rightarrow -221 - 0,179 T_0 = -566 + 0,173 T_0 \rightarrow T_0 = 980 \text{ K}$$



Les domaines de prédominance de CO sont disjoints pour $T < T_0$.

Donc on observe la réaction : $2CO = C + CO_2$ (très déplacée vers la droite dès que T s'éloigne de T_0 par valeur inférieure). Seul CO_2 est stable. A la température ordinaire, CO est dans un état métastable : thermodynamiquement instable, mais cinétiquement stable.

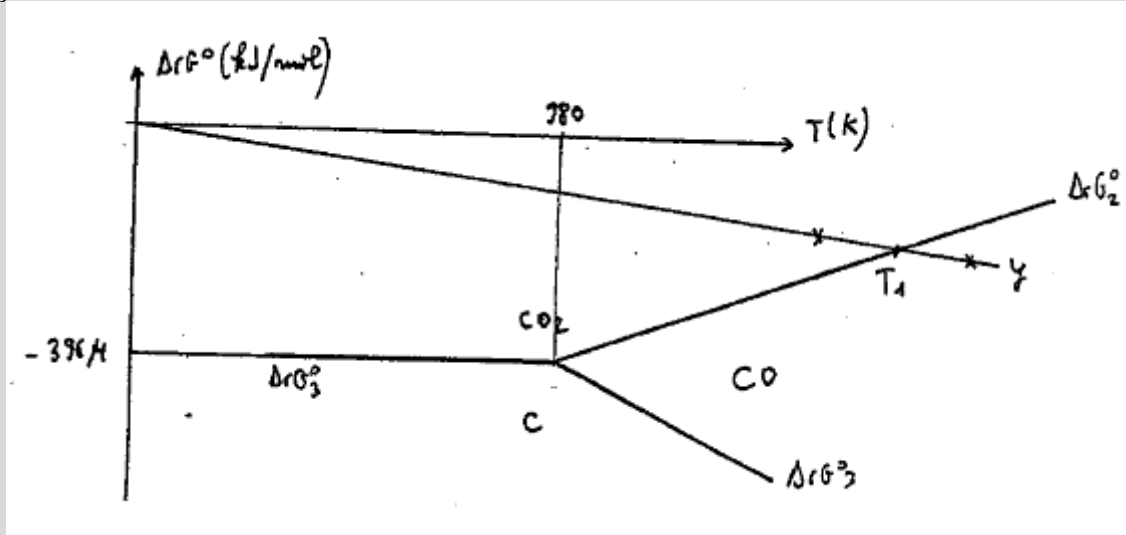
- c. Ecrire l'équation (3) de la réaction d'équilibre entre le carbone et son oxyde lorsque $T < T_0$ et déterminer l'expression de $\Delta_r G_3^0(T)$. En déduire le diagramme d'Ellingham du système carbone - oxydes de carbone en précisant les domaines de stabilité des différentes espèces.

Pour $T < T_0$, on observe la réaction (3) $C + O_2 = CO_2$

Cette réaction est obtenue par combinaison linéaire : $\frac{(2)+(1)}{2}$

$$\rightarrow \Delta_r G_3^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0}{2} = -393,5 - 0,003T \text{ en } kJ.mol^{-1}$$

($\Delta_r V_g=0$ l'entropie de réaction est quasi nulle, la pente de la droite est nulle).



Les domaines de prédominance des différentes espèces apparaissent clairement.

$$v = (4 - 2 - 0) + 2 - 2 = 2 \quad : \text{ système divariant.}$$

- d. On oxyde un excès de carbone par de l'air ($O_2 + 4N_2$) sous une pression de 1 bar, indiquer quel est l'oxyde de carbone obtenu selon la température.

Dans l'air, sous 1 bar, $P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$.

La température à l'équilibre est donnée par $\Delta_r G^0(T) = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ éq}}}{P^0}$ lorsque les autres constituants gazeux sont pris dans l'état standard ($P_i = P^0$)

$$\rightarrow \Delta_r G^0 = -0,0134 T \text{ en } kJ.mol^{-1}$$

La droite $y = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = -0,0134 T$ coupe $\Delta_r G_2^0$

$$\rightarrow -0,0134 T = -566 + 0,173 T \rightarrow T_1 = 3036 K$$

$$\rightarrow \begin{cases} CO_2 & \text{si } T < 3036 K \\ CO & \text{si } T > 3036 K \end{cases}$$

3. Oxyde de nickel et oxyde de fer

Sur l'intervalle de température [500 K ; 1500 K], Fe, FeO, Ni et NiO sont solides.

On donne :

$$S^0(O_2) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad S^0(Fe) = 27,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad S^0(FeO) = 57,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S^0(Ni) = 29,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad S^0(NiO) = 38,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

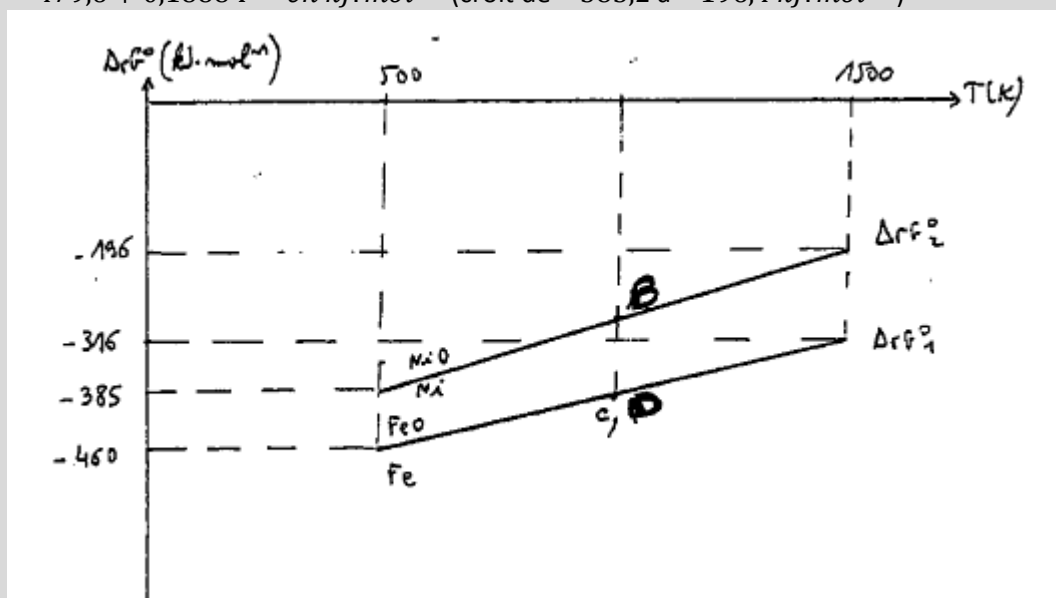
$$\Delta_f H^0(FeO) = -266,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_f H^0(NiO) = -239,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- a. Tracer, sur le même schéma, le diagramme d'Ellingham des couples FeO/Fe et NiO/Ni entre 500 K et 1500 K. Commenter.

$$\begin{cases} 2 \text{ Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{ FeO} & (1) \quad \Delta_r H_1^0 = -532,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_1^0 = -144,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 2 \text{ Ni} + \text{O}_2 = 2 \text{ NiO} & (2) \quad \Delta_r H_2^0 = -479,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r S_2^0 = -188,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\Delta_r G_1^0 = -532,8 + 0,1446 T \quad \text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{croît de } -460,5 \text{ à } -315,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G_2^0 = -479,6 + 0,1888 T \quad \text{en kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{croît de } -385,2 \text{ à } -196,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$



Chaque équilibre est monovariant $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$ les domaines sont de présence exclusivement.

Les 2 droites sont de pentes positives ($\Delta_r V_g = -1$), presque parallèles.

Le fer est plus réducteur que le Nickel, donc on observera la réduction de NiO par Fe.



On introduit dans une enceinte initialement vide, de volume constant, $V = 10 \text{ L}$, à $T = 1000 \text{ K}$ fixée :

- b. 0,1 mol de Fe + 0,2 mol de NiO.

On introduit du NiO en excès, le fer ayant totalement réagi, la réaction contient : NiO, Ni, O₂ et FeO.

On observe :

$$2 \text{ NiO} = \text{O}_2 + 2 \text{ Ni} \quad \Delta_r G_2^0 = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ éq}}}{P^0}$$

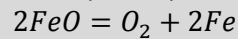
$$\rightarrow P_{O_2 \text{ éq}} = P^0 e^{\frac{\Delta_r G_2^0}{RT}} \quad \text{à } 1000 \text{ K } \Delta_r G_2^0 = -290,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad P_B = 6,45 \cdot 10^{-16} \text{ bar}$$

Composition :

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} V}{RT} = 7,76 \cdot 10^{-17} \text{ mol} \quad ; \quad n_{NiO} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{FeO} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{Fe} = 0 \quad ; \quad n_{Ni} = 0$$

c. 0,2 mol de FeO + 0,1 mol de Ni .

Fe et Ni ne réagissent pas, on ne peut observer que l'équilibre :



$$\rightarrow P_{O_2_{\text{eq}}} = P^0 e^{\frac{\Delta_r G_1^0}{RT}} \quad \text{à } 1000K \quad \Delta_r G_1^0 = -388,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad P_C = 5,27 \cdot 10^{-21} \text{ bar}$$

Composition :

$$n_{O_2} = 6,34 \cdot 10^{-21} \text{ mol} \quad ; \quad n_{Ni} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{FeO} = 0,2 \text{ mol} \quad ; \quad n_{Fe} = 0 \quad ; \quad n_{NiO} = 0$$

d. 0,1 mol de Fe + 0,1 mol de NiO .

On observe la réaction totale de réduction de NiO par Fe , on part donc d'un mélange équimolaire de FeO et de Ni . Seul FeO peut donner O_2 selon $FeO = 2Fe + O_2$.

On obtient donc à 1000K, $P_{O_2} = 5,27 \cdot 10^{-21} \text{ bar}$

Composition :

$$n_{O_2} = 6,34 \cdot 10^{-21} \text{ mol} \quad ; \quad n_{Ni} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{FeO} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{Fe} = 0 \quad ; \quad n_{NiO} = 0$$

Le point D est confondu avec le point C : c'est le même état d'équilibre.

Donner, dans chaque cas, la pression partielle de O_2 à l'équilibre et le point représentatif du système en équilibre (respectivement A , B et C) sur le diagramme d'Ellingham précédent.

Indiquer, dans chaque cas, la composition, en quantité de matière, du système à l'équilibre.

(On ne prendra pas en compte d'éventuels blocages cinétiques.)