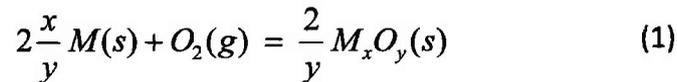


20 Avril 2020

TD N°6_Application du diagramme d'ELLINGHAM des oxydes (Extraction du métal par voie sèche)

Présentation et lecture du diagramme

La réaction de formation d'un oxyde M_xO_y à partir d'un corps simple se fait par rapport à une mole de O_2 .



Dans l'approximation d'Ellingham, on considère $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$; ceci implique que $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont constantes et indépendantes de la température en l'absence de changement d'état.

L'enthalpie libre standard de la réaction s'écrit alors :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H_{298K}^\circ(T) - T \Delta_r S_{298K}^\circ(T)$$

Le diagramme d'Ellingham est la représentation graphique de la variation avec la température des enthalpies libres standards de formation des oxydes, soit :

$$\Delta_r G_T^\circ = f(T), \text{ rapporté à une mole d'oxygène pour un couple } M_xO_y / M$$

Sur tout intervalle où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta_r G^\circ(T) = a + b T$, est une droite dont la pente b est égale à l'opposé de la variation d'entropie standard de la réaction d'obtention de l'oxyde.

En abscisses du diagramme sont portées les températures en °C ou K et en ordonnées $\Delta_r G_T^\circ$ ou $(RT \log P_{O_2})$ en Kcal ou KJ /mol.

Si à une température donnée, un changement d'état survient, $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ subissent une discontinuité à cette température.

Par exemple à la température T_{fus} qui correspond à un changement d'état par fusion d'un constituant i (sous 1 bar), les discontinuités $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont respectivement de la forme :

$$v_i \Delta_{fus} H^\circ(T) \text{ et } v_i \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}}; \Delta_r G^\circ \text{ à } T = T_{fus}$$

$$\Rightarrow v_i \Delta_{fus} H^\circ(T) - T_{fus} \left(v_i \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}} \right) = 0$$

(v_i est le coefficient stœchiométrique de i)

NB : Il existe des diagrammes analogues relatifs à la formation des carbonates, des sulfures, chlorures, etc.

Domaine de stabilité du métal et de son oxyde

On considère l'équilibre (1). Lorsque les trois espèces sont en équilibre et dans le cas où M et M_xO_y sont à l'état standard solides ou liquides purs (activité = 1)

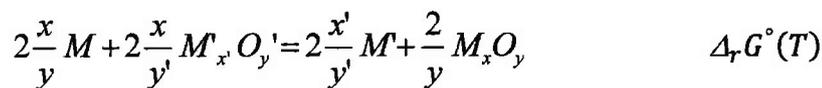
$$\Delta G_T^\circ = RT \ln (P_{O_2})_{\text{éq}} / P^\circ$$

Dans ce diagramme, le réducteur est stable au-dessous du graphe ΔG_T° et l'oxydant est stable au-dessus de ce graphe.

Rque : Lorsqu'un métal possède plusieurs degrés d'oxydation, les courbes $\Delta G_T^\circ = f(t)$ sont multiples.

Réduction d'un oxyde

C'est le résultat de la décomposition entre les couples M_xO_y / M et $M'_xO'_y / M'$ avec :



Si les quatre espèces sont condensées $\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T)$; la réaction est alors totale dans le sens direct lorsque $\Delta_r G^\circ(T) < 0$.

Dans ces conditions, un réducteur réduit tout oxyde placé au-dessus de lui dans le diagramme d'Ellingham.

Application 1

En utilisant le diagramme d'Ellingham simplifié (en annexe) :

- Classer par ordre croissant de stabilité les oxydes suivants (T = 298 K) :

$2/3 Al_2O_3$, $2MgO$, $2Cu_2O$, $2NiO$, $2CaO$, $2/3Cr_2O_3$, $2ZnO$ et SiO_2

- Quelle est la particularité des courbes

(1): $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ et (2) $2C + O_2 \rightleftharpoons 2CO$

Application 2

Tracer le diagramme d'Ellingham pour le couple MgO/Mg dans la plage de température 298 K, 1100 K.

Commenter les variations de la pente du diagramme lors des changements d'état du métal.

On donne à 298 K les grandeurs standards :

	Mg (s)	O ₂ (g)	MgO (s)
$\Delta_f H^\circ$ (KJ/mol)	0	0	- 601,7
S° (J/ K. mol)	32.7	205	26,9
T° fusion (K)	922		
$\Delta_{fus} H^\circ$ (KJ/mol)	9.20		

Indication :

(1) Pour $298 < T < 922$ K : la réaction s'écrit ; $2Mg (s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2MgO (s)$

$$\Delta_r H_1^\circ = 2 \times (-601,7) = -1203.4 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = -216.6 \text{ JK. mol}$$

On en déduit : $\Delta_r G_1^\circ(T) = -1203.4 + 0.217 \times T \text{ KJ/mol}$

Faire le même calcul pour (2) : $922 < T < 1100$ K en prenant en compte la fusion du magnésium.

Application 3

Tracer le diagramme d'Ellingham des deux oxydes. Déterminer le point d'intersection des deux droites. Que peut-on conclure ?

	PbO (s)	CO (g)
$\Delta_f H^\circ$ (KJ/mol)	-219	-110,4
$\Delta_f G^\circ_{298}$ (KJ/mol)	-189,1	-137,1

Annexe : Diagramme d'Ellingham des oxydes

Source : <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/qm/c7qm00007c>

