

# Fiche : Diagrammes d'Ellingham

Annabelle Peyronnet

13 juin 2022

## Biblio

- BUP 788 Tracé du diagramme d'Ellingham du zinc
- DS thermo Nicolas Scaglione
- Livres prépa vieux : Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 ;
- en complément : Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004 ; Hprépa 2e année PC/PC\* Hprépa

## Introduction

### 1 Les oxydes

#### 1.1 Types d'oxydes

*Source* : Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004

Un oxyde est un composé du type  $M_aO_b$ . C'est une espèce neutre dans laquelle un élément M est associé à l'oxygène au n.o. -II.

Il en existe plusieurs types :

- oxydes ioniques : exemple du sodium  $Na_2O$ , du magnésium  $MgO$  ou de l'aluminium  $Al_2O_3$  ; grande différence d'électronégativité, ils sont solides à température ambiante, constitués d'un empilement de cation et d'ion oxyde  $O^{2-}$
  - oxydes moléculaires : carbone ( $CO$ ,  $CO_2$ ), azote ( $NO$ ,  $NO_2$ ), soufre ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ), phosphore ( $P_4O_{10}$ ) faible différence d'électronégativité
  - entre les deux on a les oxydes solides iono-covalents ( $FeO$ ,  $Fe_3O_4$  plus ionique ;  $SiO_2$  plus covalent)
- Le caractère ionique est associé au caractère basique et le caractère covalent au caractère acide.

#### 1.2 Réaction de formation

On forme des oxydes en faisant réagir du dioxygène sur le métal. En général on fait en sorte que le nombre stoechiométrique de  $O_2$  soit égal à -1.

## 2 Construction des diagrammes d'Ellingham

### 2.1 Cadre et approximation

On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : on considère que les enthalpies et entropies standards de réaction sont indépendantes de la température. L'enthalpie libre standard est donc une fonction affine de la température.

**Pour aller plus loin** : Ces approximations consistent à négliger  $\Delta_r C_p^o$  :

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^o dT$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$$

En industrie on peut se permettre de les négliger car la précision apportée est peu utile.

## 2.2 Enthalpie libre standart de formation

Pour pouvoir tracer les droites du diagramme d'Ellingham, il faut écrire les différentes réactions d'oxydation, avec un nombre stoechiométrique de -1 pour le dioxygène.

## 2.3 Tracé d'une courbe d'Ellingham

On le fait sur l'exemple du carbone avec ses oxydes CO et CO<sub>2</sub>.

Données numériques :

Espèce	CO (g)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	C (graphite)
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 110,5	- 393,5		
$S_{m, 298}^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	197,7	213,8	205,2	5,7

FIGURE 1 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.187

On fait le calcul des enthalpies libres standart de réaction (cf p.187 Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004)

On a (en kJ/mol) :

$$\Delta_r G^\circ(\text{C} \rightarrow \text{CO}) = -221 - 0,1788T$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2) = -566 - 0,173T$$

$$\Delta_r G^\circ(\text{C} \rightarrow \text{CO}_2) = -393,5 - 2,9 \cdot 10^{-3}T$$

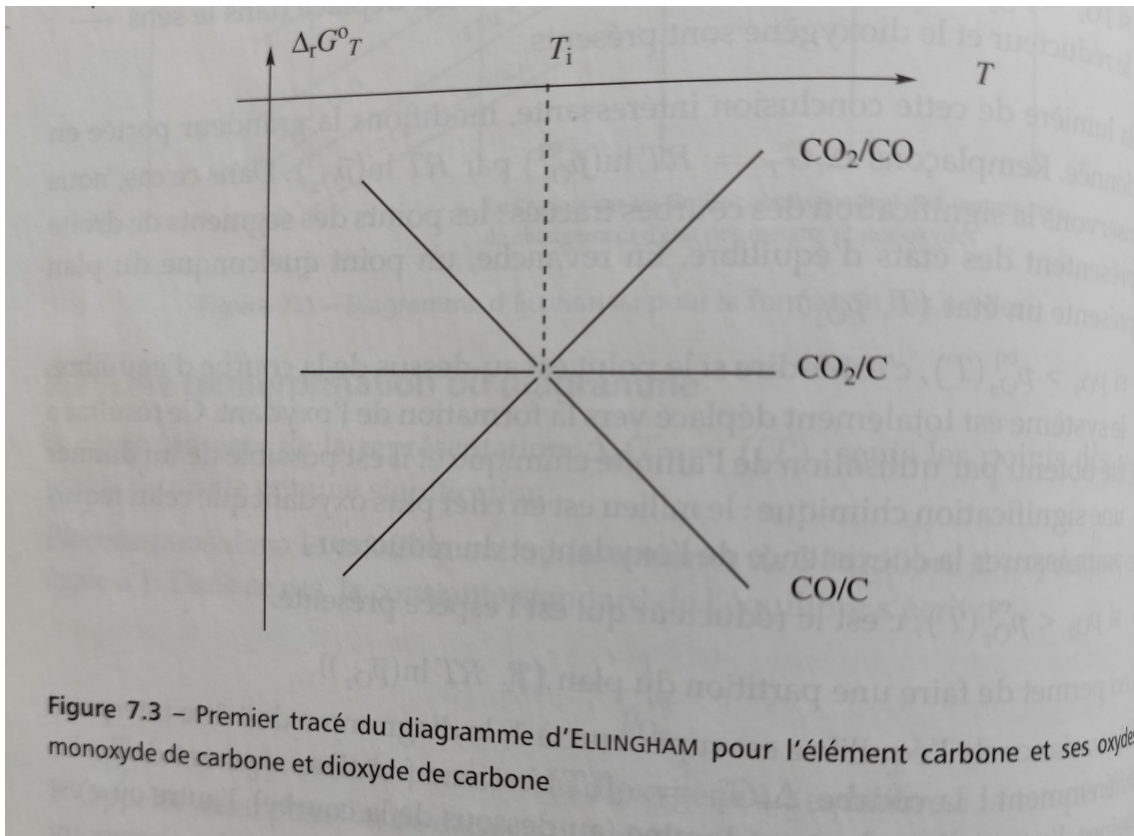


FIGURE 2 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.192

On veut attribuer chaque domaine à une espèce majoritaire, donc 3 domaines vu qu'il y a trois espèces. Donc ici il y a des segments de droites en trop qu'il faut supprimer.

Au dessus d'une droite c'est la forme oxydée qui est majoritaire, en dessous c'est la forme réduite.

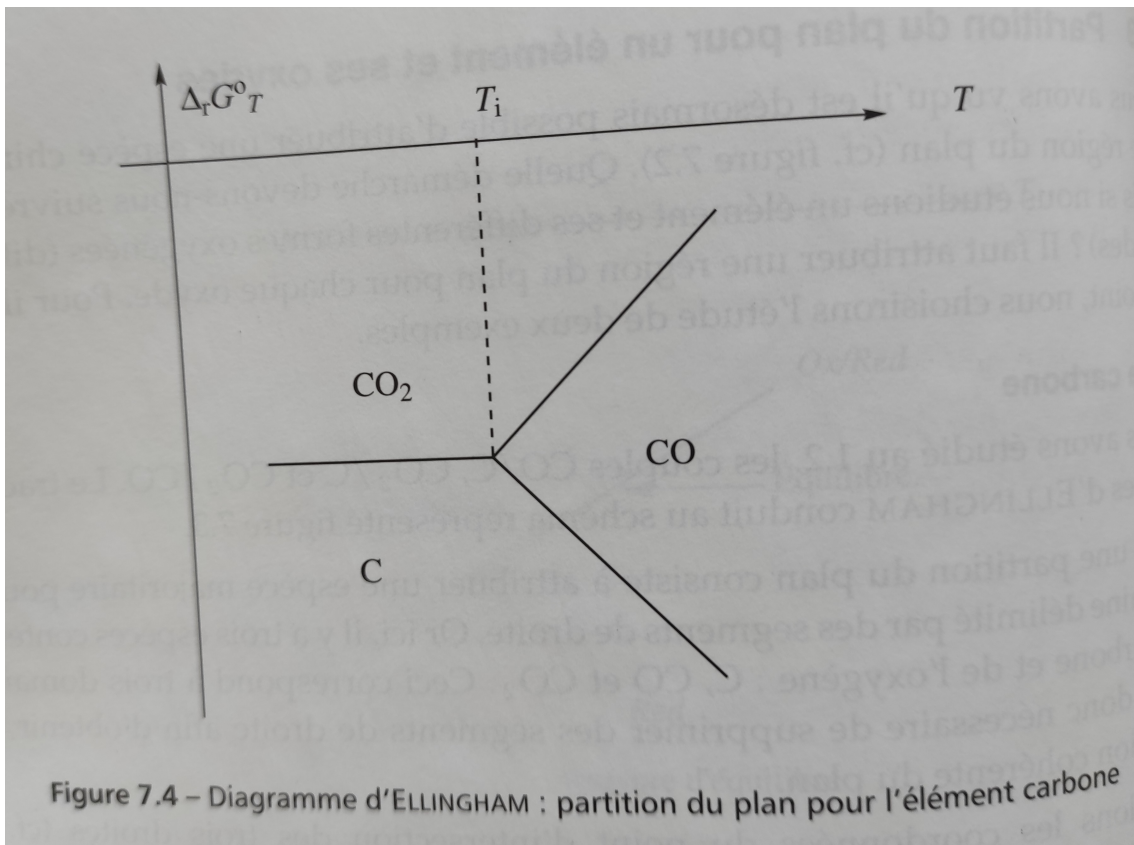


FIGURE 3 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.194

### 3 Interprétation des diagrammes d'Ellingham

#### 3.1 Changement d'état

Source : Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004, Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004 pour continuité

Les ruptures de pente pour un couple ox/red sont dues aux changements d'état (cf alumine).

- la fusion d'un métal (passage de l'état solide à l'état liquide du réducteur) se traduit par une augmentation de la pente (calcul selon Hess) puisque  $S_m^\circ(\text{métal liquide}) > S_m^\circ(\text{métal solide})$  (plus de désordre dans un liquide car état de la matière désordonné)
- la fusion de l'oxydant se traduit par une diminution de la pente (même raison, cf le calcul de l'entropie standard de réaction)

Il y a continuité de l'enthalpie libre standard lors du changement d'état. (p.640 Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004)

#### 3.2 Superposition de diagrammes

Prendre diagramme alumine pour exemple : Au croisement des droites, il y a coexistence des 3 espèces : alumine, aluminium, monoxyde de carbone et carbone. Ailleurs il y a les domaines de prédominance placés selon : Au dessus d'une droite c'est la forme oxydée qui est majoritaire, en dessous c'est la forme réduite.

Prendre diagramme zinc-carbone pour exemple (cf la partie concernée).

Si un oxydant et un réducteur sont situés dans un même domaine, alors ils coexistent. Si ce n'est pas le cas, il y a réaction.

Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe au dessus de la sienne (règle d'Ellingham).

#### 3.3 Stabilité des oxydes d'un même élément

Source : Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004 p.647

Permet de déterminer quel oxyde on a dans un haut fourneau.

### 4 Application à la métallurgie

La recherche de conditions optimales pour l'élaboration des métaux à partir de leur état oxydé. L'optimisation des processus de métallurgie utilise des outils de la thermodynamique, dont les diagrammes d'Ellingham.

#### 4.1 Réduction des oxydes de fer

Espèce chimique (solide)	Fe	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		- 266,4	- 1119	- 824,6	
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	27,3	57,5	146,5	87,4	205,2

FIGURE 4 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.193

Cf calculs dans Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.194

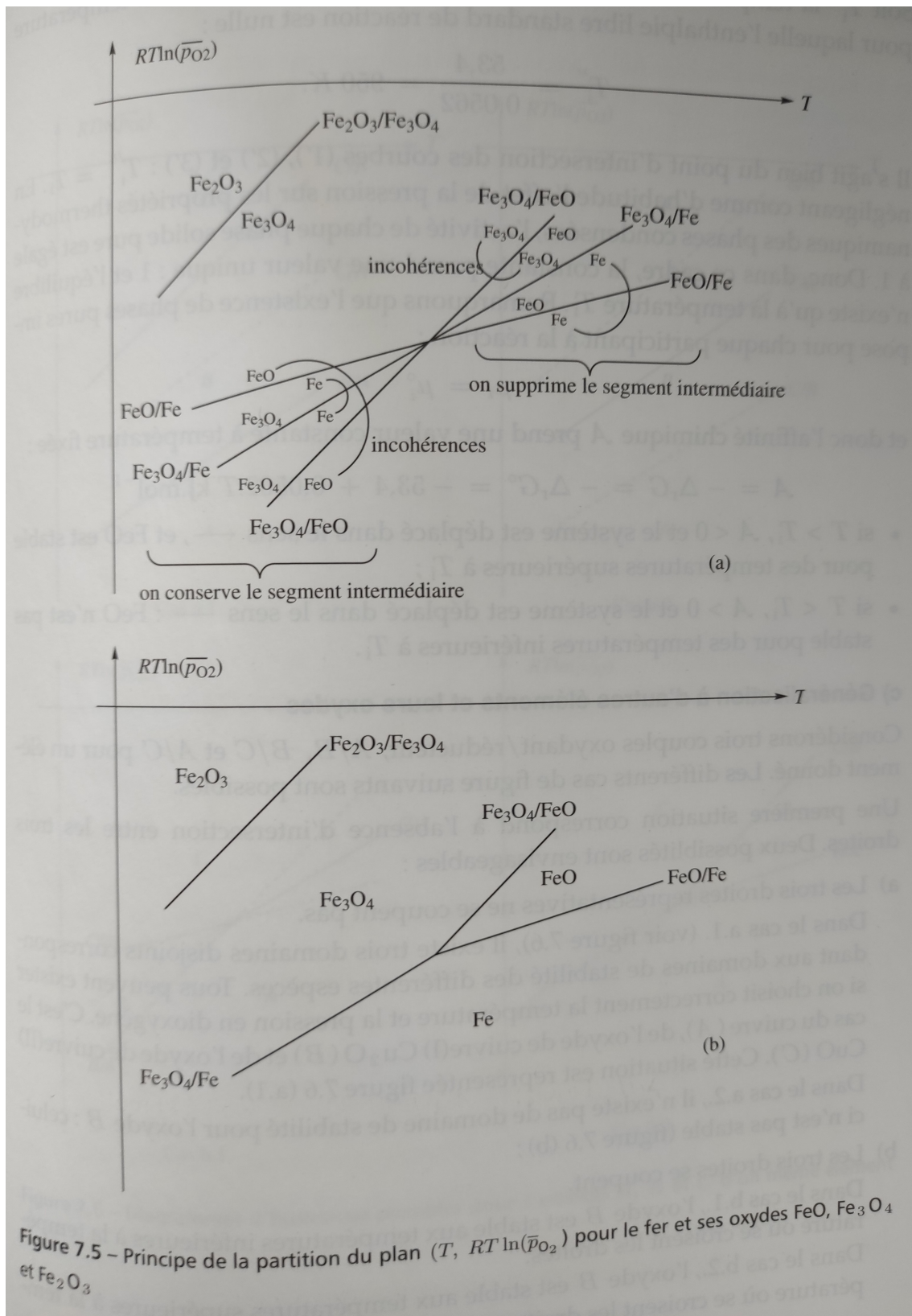


FIGURE 5 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.197

En industrie, on utilise le monoxyde de carbone gazeux pour réduire les oxydes de fer.

## 4.2 Elaboration du zinc

Source : Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004, Chimie 2nde année PC/PC\* Préférence prépa 2004 p.652 (grillage, pyroméallurgie, applications) ; BUP 788 [https://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID\\_fiche=5999](https://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=5999)

Environ 8 millions de tonnes de zinc sont produites chaque années. On le trouve dans la nature sous

forme de sulfure dans les minerais (blende et wurtzite) et aussi sous formes d'oxydes. On le trouve associé au plomb et au cadmium ou au fer dans les minerais.

Une des voies d'obtention du zinc est la pyrométallurgie. On commence par griller le minerai : les sulfures sont transformés en oxydes aux alentours de 1000°C. On réduit ensuite les oxydes de zinc par voie thermique ou électrochimique (majoritairement). Si on s'intéresse à la voie thermique, on peut utiliser les diagrammes d'Ellingham superposé du carbone et du zinc pour expliquer cette étape.

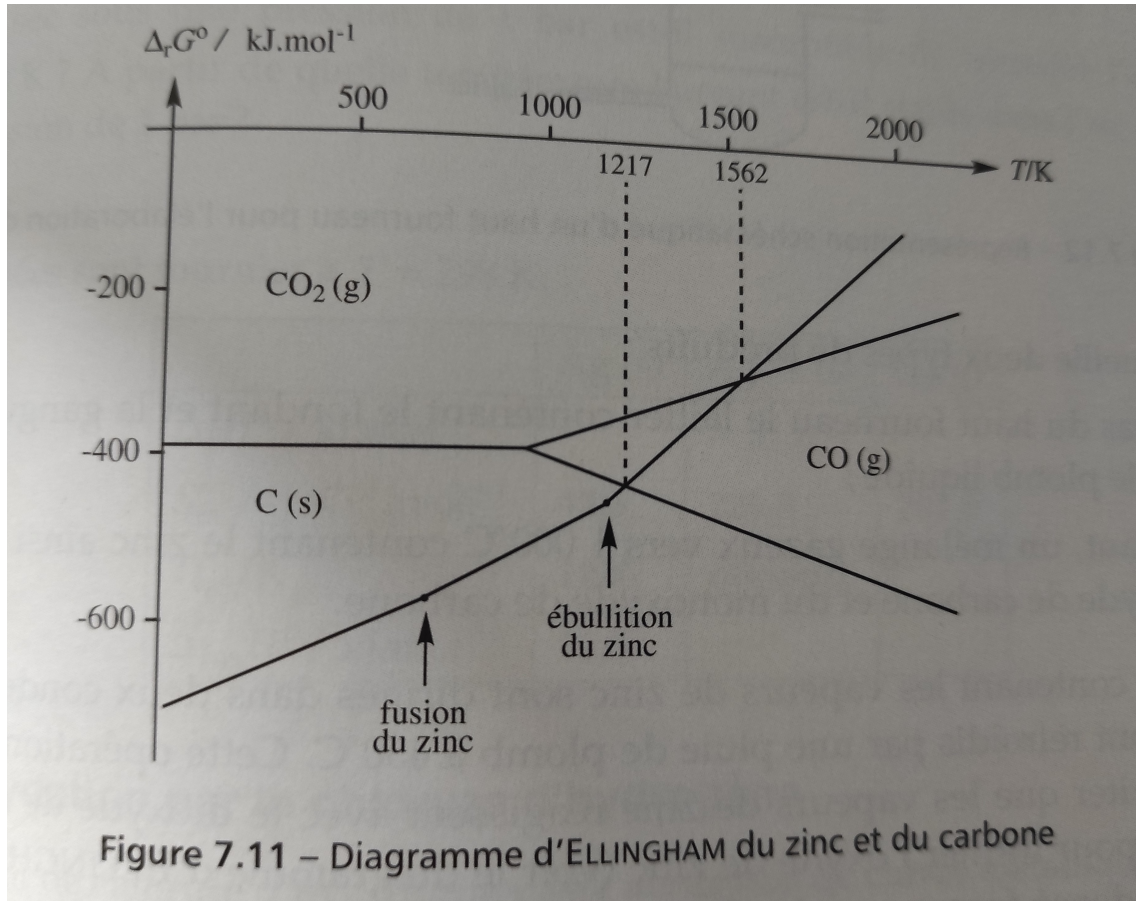


FIGURE 6 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.209

A  $T > 1217$  K on peut utiliser le carbone pour réduire. A  $T > 1562$  K on peut utiliser le monoxyde de carbone. Dans tous les cas on obtient le zinc à l'état gazeux. (Procédé haut fourneau)

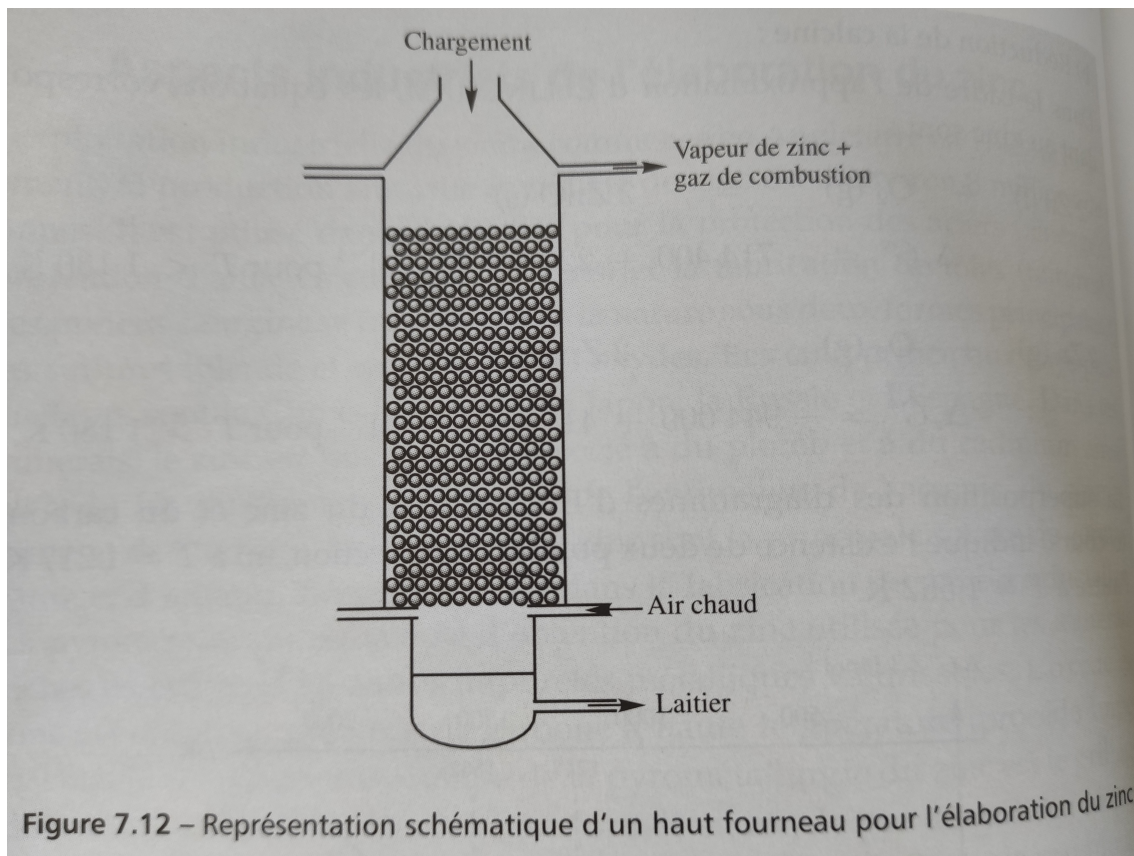


FIGURE 7 – Chimie tout-en-un 2e année MP-PT, Fosset 2004 p.210

Application du zinc : dans les piles en anode, dans la protection du fer contre la corrosion, laiton (alliage zinc-cuivre)

### 4.3 Réduction de l'alumine par le carbone

On cherche à tracer un diagramme d'Ellingham de l'alumine et du carbone pour savoir si on peut utiliser le carbone pour réduire l'alumine et récupérer de l'aluminium.

### C. Diagramme d'Ellingham

On se propose d'étudier dans cet exercice la réduction de l'alumine par le carbone sous certaines conditions. Le tableau ci-dessous contient les valeurs suivantes :  $\Delta_f H^0$  (enthalpie standard de fonction à 298 K en  $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) et  $S^0$  (enthalpie absolue standard  $\text{JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

On admettra que ces valeurs numériques ne dépendent pas de la température. On prendra  $R=8,31 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  comme constante des gaz parfaits.

Composé	Al	Al	$\text{Al}_2\text{O}_3$	C (Graphite)	CO	$\text{O}_2$
Etat physique	Solide	Liquide	Solide	Solide	Gaz	gaz
$\Delta_f H^0$	0	10,9	-1674	0	-110	0
$S^0$	28	40	51	6	197	205

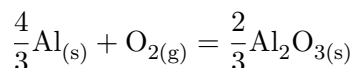
On précise que l'aluminium fond à  $660^\circ\text{C}$ . Par souci de simplification, on ne prendra pas en compte l'aluminium gazeux dans les calculs.

- 1) A l'aide des données numériques contenues dans le tableau, tracer des diagrammes d'Ellingham de l'alumine et du monoxyde de carbone pour des températures allant de 300K à 2500 K. On écrira préalablement les réactions chimiques considérées et on choisira un nombre stœchiométrique de -1 pour le dioxygène.
- 2) a) Ecrire la réaction chimique susceptible d'avoir lieu entre carbone et l'oxyde d'aluminium.  
b) Utiliser les diagrammes précédents pour établir dans quelles conditions cette réaction peut se produire.

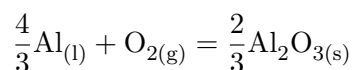
FIGURE 8 – DS Nicolas Scaglione

On considère l'oxydation de l'aluminium par le dioxygène pour donner de l'alumine, en fonction de la température.

A une température inférieure à  $660^\circ\text{C}$ , l'aluminium est à l'état solide (Réaction 1) :



A une température supérieure à  $660^\circ\text{C}$ , l'aluminium est à l'état liquide (Réaction 2) :



La première étape consiste à calculer les enthalpies et entropies standards grâce aux données du tableau puis à donner l'enthalpie libre standard de réaction correspondant à ces deux réactions.

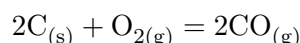
Pour la réaction 1 :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1116.10^3 + 208,3T$$

Pour la réaction 2 :

$$\Delta_r G_2^0(T) = -1130,5.10^3 + 224,3T$$

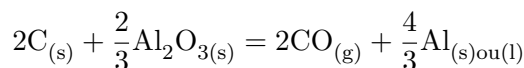
Dans le domaine de température que l'on étudie le carbone est à l'état solide graphite.



Avec les données du tableau, on a une enthalpie libre  $\Delta_r G_3^0$  :

$$\Delta_r G_3^0(T) = -220.10^3 - 177T$$

La réaction de réduction de l'alumine par le carbone est une combinaison de 1 et 3 ou 2 et 3.



On trace les droites qu'on a obtenues :

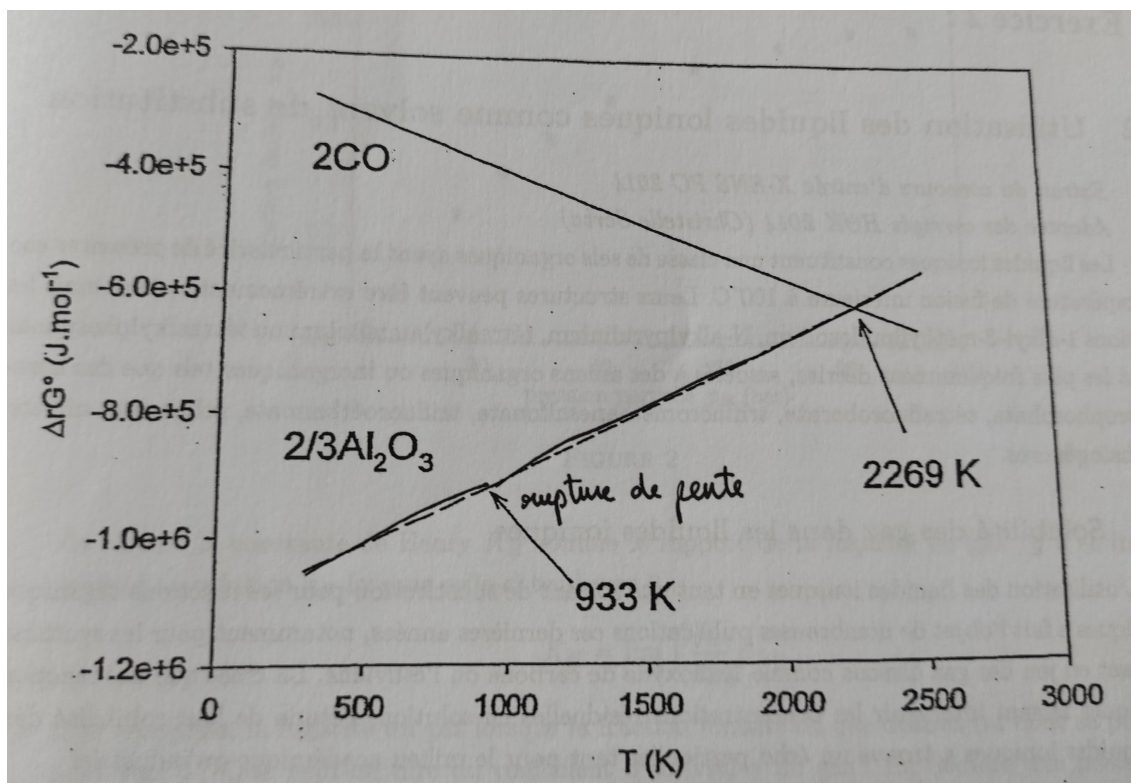


FIGURE 9 – DS Nicolas Scaglione

La réaction est spontanée si  $\Delta_r G < 0$ . C'est le cas pour  $T > 2269 \text{ K}$ . L'aluminium formé sera à l'état liquide.

#### 4.4 Application à la corrosion d'un métal

Source : Chimie 2<sup>nd</sup>e année PC/PC\* Préférence prépa 2004 p.643

### 5 Remarques Lucie

P 208 Marruco : Explication avec l'alumine et la magnésie de "On voit que le couple métal-oxyde placé le plus bas dans le diagramme d'Ellingham, réduit à l'état de métal (ou oxyde inférieur) tout couple métal oxyde situé plus haut dans le diagramme" (avec la loi de Hess)