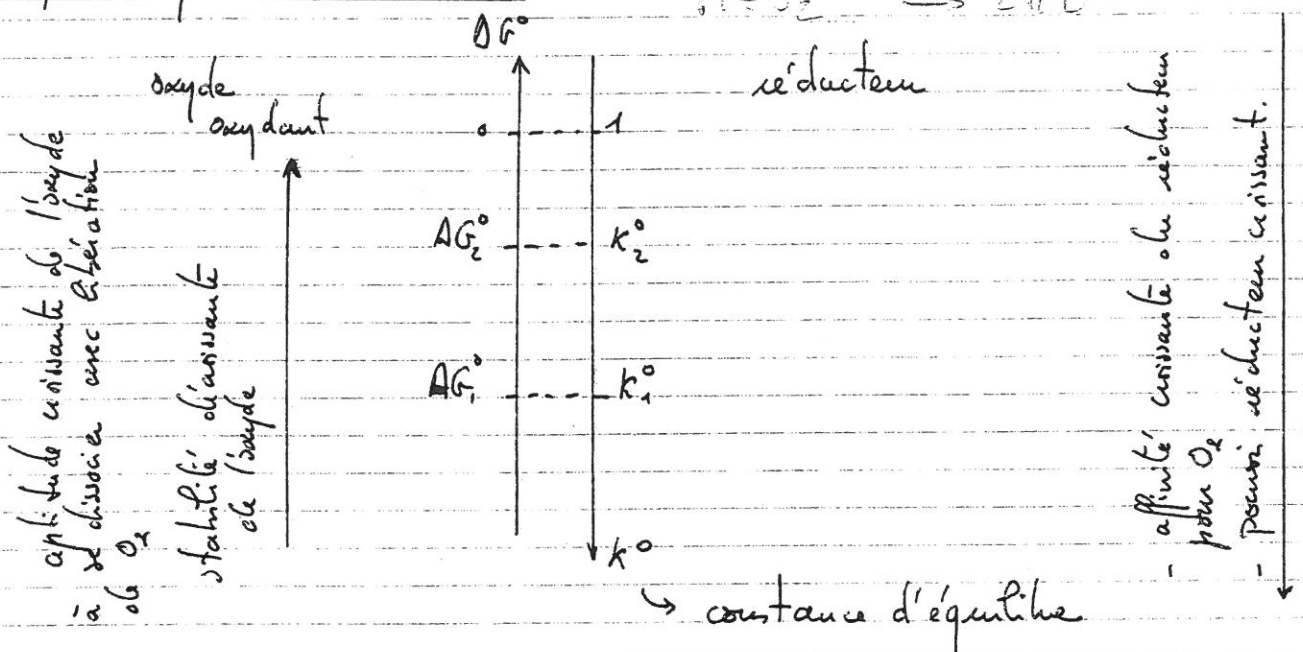
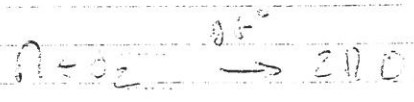


Oxydo-Réduction Diagramme d'Ellingham.

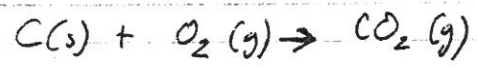
1. Influence de la température sur l'enthalpie libre de réaction des couples oxydant / réducteur:



Définition du diagramme d'Ellingham:

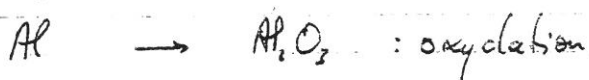
- ΔH représente, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(T)$ (ou $-\Delta(T)$, Δ étant l'affinité standard).
- Les réactions d'oxydation par O_2 sont écrites avec le même coefficient stoechiométrique devant O_2 (normalisation) (en général -1 ou -1/2).
- ΔH° et ΔS° sont supposés indépendants de la température. (choix).

Exemple:



Al: degré d'oxydation: 0

Al_2O_3 : " " de Al: +III.

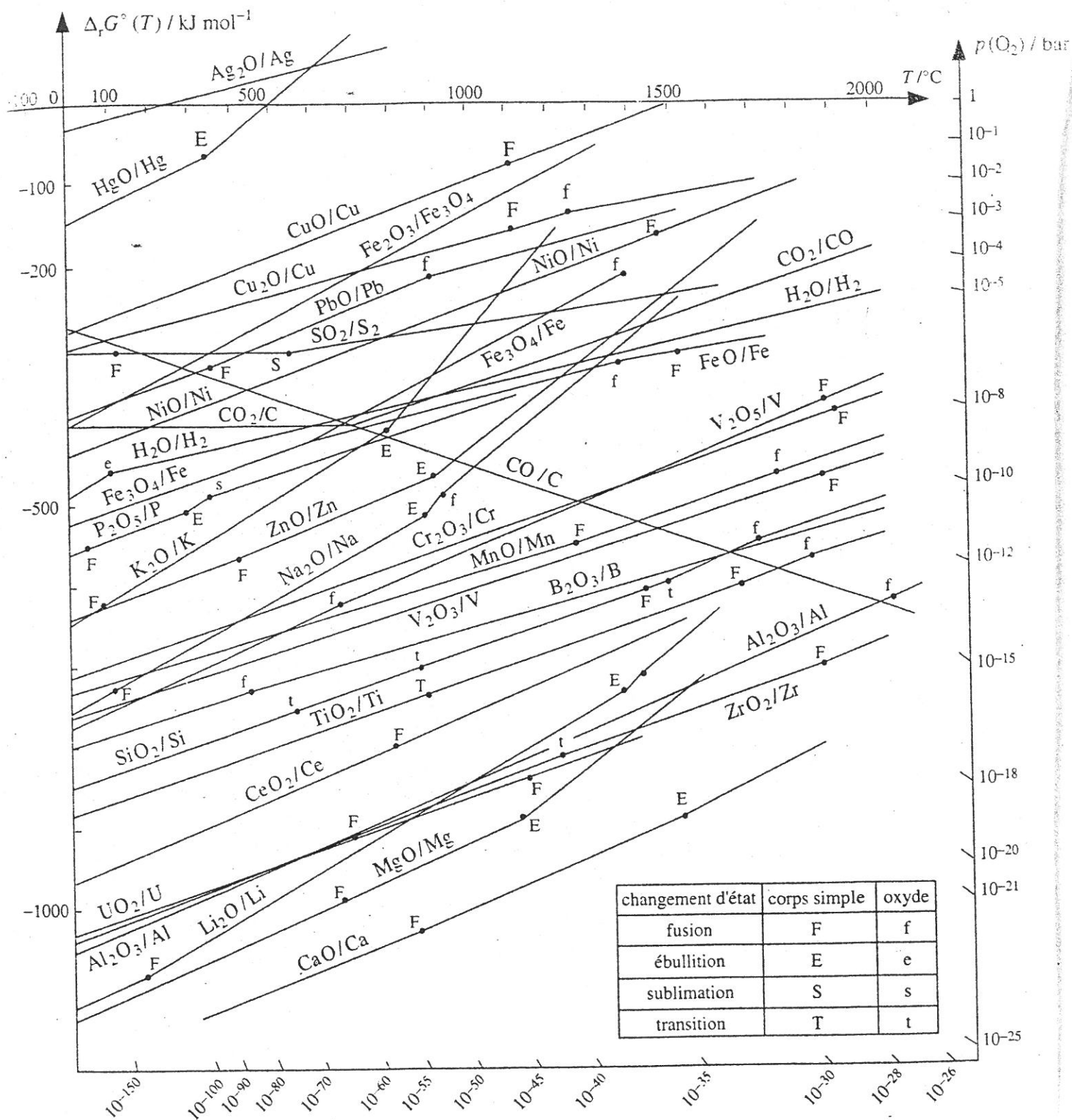


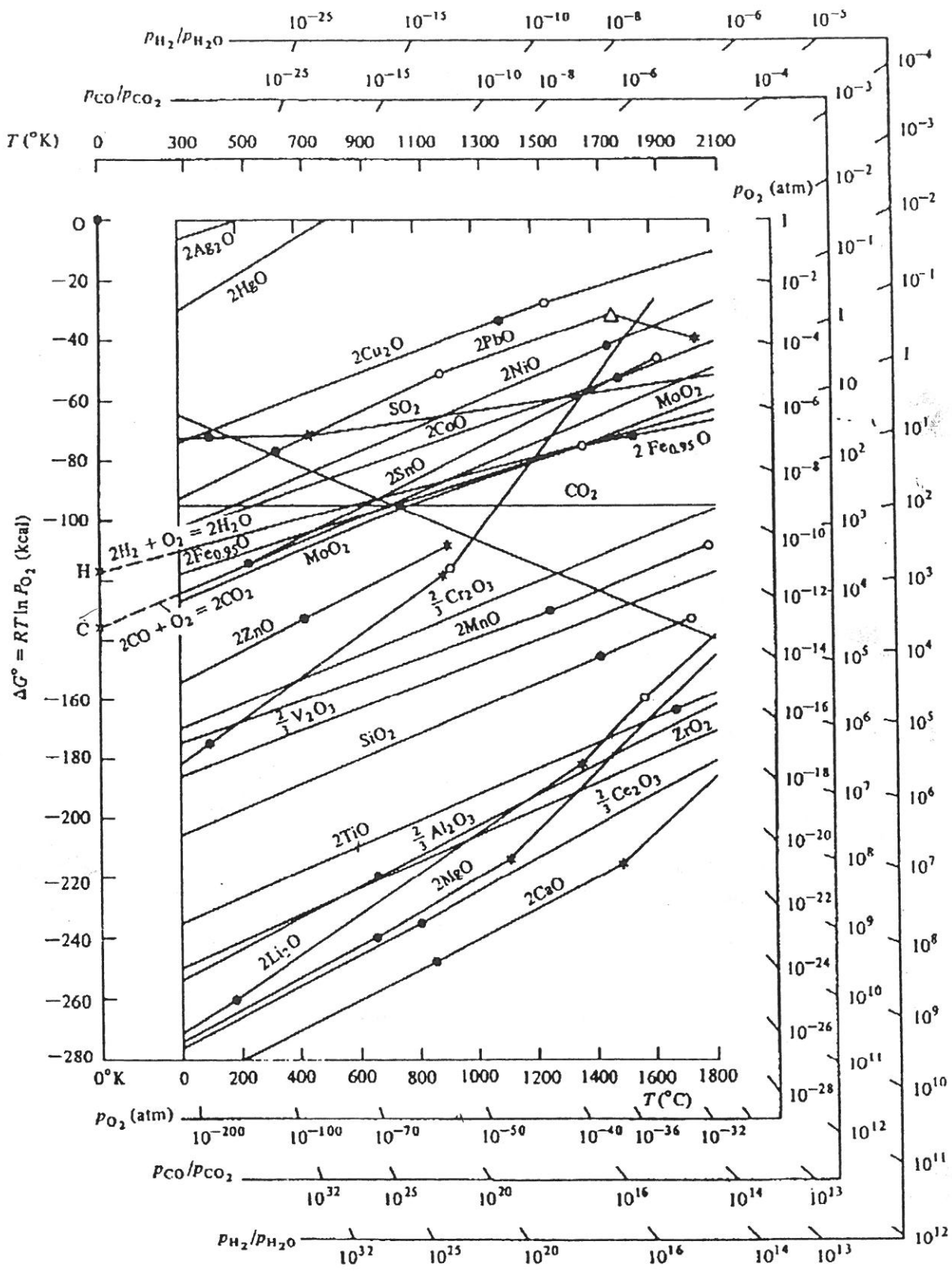
} même d'oxydation ↑
→ réaction d'oxydation

donc:

Al: réducteur

Al_2O_3 : oxydant





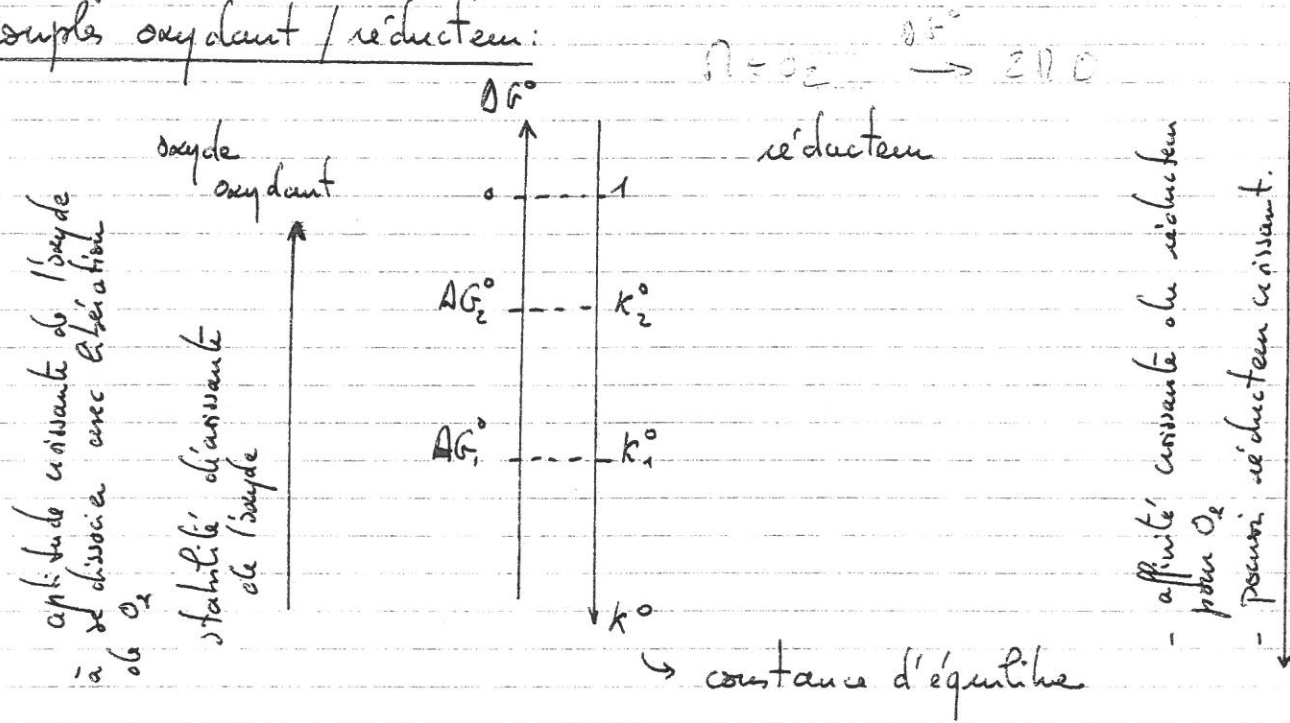
Energie libre de formation standard de quelques oxydes.

$\Delta_r G^0$ correspond à la réaction : $(2x/y)M + O_2 = (2/y)M_xO_y$

- et * représentent respectivement les points de fusion et d'ébullition du métal ;
- et Δ représentent respectivement les points de fusion et d'ébullition de l'oxyde.

Oxydo-Réduction Diagramme d'Ellingham.

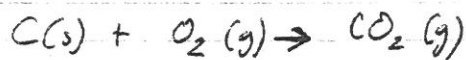
1. Influence de la température sur l'enthalpie libre de réaction des couples oxydant / réducteur:



Définition du diagramme d'Ellingham:

- ΔG représente, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ(T)$ (ou $- \Delta A(T)$, ΔA étant l'affinité standard).
- Les réactions d'oxydation par O_2 sont écrites avec le même coefficient stoechiométrique devant O_2 (normalisation) (en général -1 ou -1/2).
- ΔH° et ΔS° sont supposés indépendants de la température. (choix).

Exemple:



Al: degré d'oxydation: 0

Al_2O_3 : " " de Al: +III.

Al → Al_2O_3 : oxydation

} niveau d'oxydation ↑
→ réaction d'oxydation

donc:

Al: réducteur

Al_2O_3 : oxydant

Diagramme d'Ellingham (Suite)

(1)

1. Influence de pression partielle d'oxygène:

Pour les diagrammes précédents nous avons fait l'hypothèse que $P_{O_2} = 1$ atm.
en effet: soit l'équilibre: $2\pi + O_2 \rightarrow 2\pi O$

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln P_{O_2}$$

On voit que si P_{O_2} est $\neq 1$ atm.

* Pour que πO soit stable il faut que $\Delta G < 0$
 $\Delta G^\circ - RT \ln P_{O_2} < 0$

$$-RT \ln P_{O_2} < -\Delta G^\circ$$

$$RT \ln P_{O_2} > \Delta G^\circ$$

* Pour que π soit stable il faut que:

$$RT \ln P_{O_2} < \Delta G^\circ$$

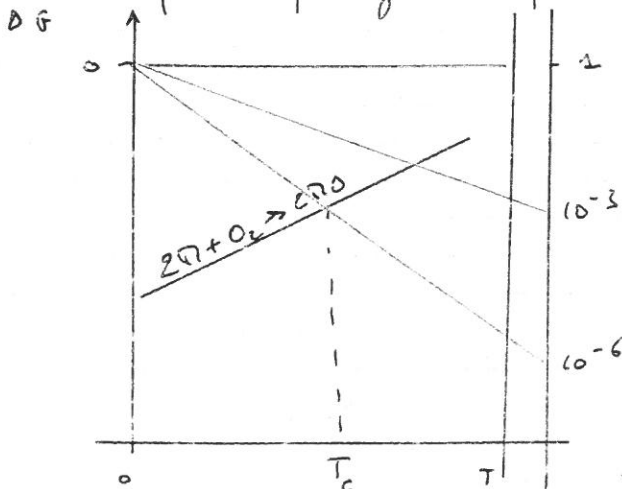
$RT \ln P_{O_2}$ est homogène à une enthalpie libre.

On peut donc tracer son évolution dans les coordonnées du diagramme d'Ellingham pour chaque valeur de P_{O_2} .

$RT \ln P_{O_2} = 0$, quelque soit T si $P_{O_2} = 1$ atm

$RT \ln P_{O_2} = 0$, quelque soit P_{O_2} si $T = 0$ K

Le point de croisement passant par zéro de pente $R \ln P_{O_2}$ (< 0 puisque $P_{O_2} < 1$)



Par exemple si $P_{O_2} = 10^{-3}$ atm.

(2)

si $T < T_c$

$$RT \ln P_{O_2} > \Delta G^\circ$$

NO est stable

la réaction est $2N + O_2 \rightarrow 2NO$ oxydation.

si $T > T_c$

$$RT \ln P_{O_2} < \Delta G^\circ$$

N est stable

la réaction est $2NO \rightarrow 2N + O_2$

On le voit un oxyde sera réduct à haute température si la pression partielle d'oxygène est suffisamment faible.

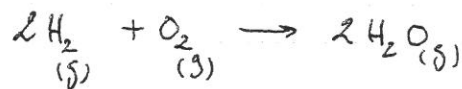
Plus la pression partielle d'oxygène sera faible, plus la température de réduction sera faible.

Expérimentalement, il est souvent difficile d'imposer des pressions partielles suffisamment basse d'oxygène pour obtenir une réduction de l'oxyde à des températures acceptables.

On peut le réaliser en utilisant des mélanges gazeux tels que $H_2 - H_2O$ ou CO/CO_2

2. Pression partielle d'oxygène imposé par un mélange $H_2 - H_2O$.

Soit la réaction



A l'équilibre $\Delta G = 0 = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}}$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 P_{O_2}} = -2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + RT \ln P_{O_2}$$

$$\Rightarrow RT \ln P_{O_2} = \Delta G_T^\circ + 2RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

$$\text{ou } RT \ln P_{O_2} = \Delta G_T^\circ - 2RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$\Delta G_T^\circ \approx \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

pour cet équilibre on obtient $\Delta H^\circ = -119358 \text{ cal mol}^{-1}$

$$\Delta S^\circ = -27,278 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$RT \ln P_{O_2} = -119359 + 27,278 T - 2 RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$RT \ln P_{O_2} = -119359 + T \left(27,278 - 3,974 \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)$$

Pour le rapport $\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$ accessibles (excès de H_2), le facteur B est

toujours positif ce sont des droites à pente positive d'ordonnées à l'origine $-119359 \text{ cal mol}^{-1}$.

3. Pression partielle d'oxygène imposée par un mélange CO-CO₂.

De la même façon, en traitant la réaction:



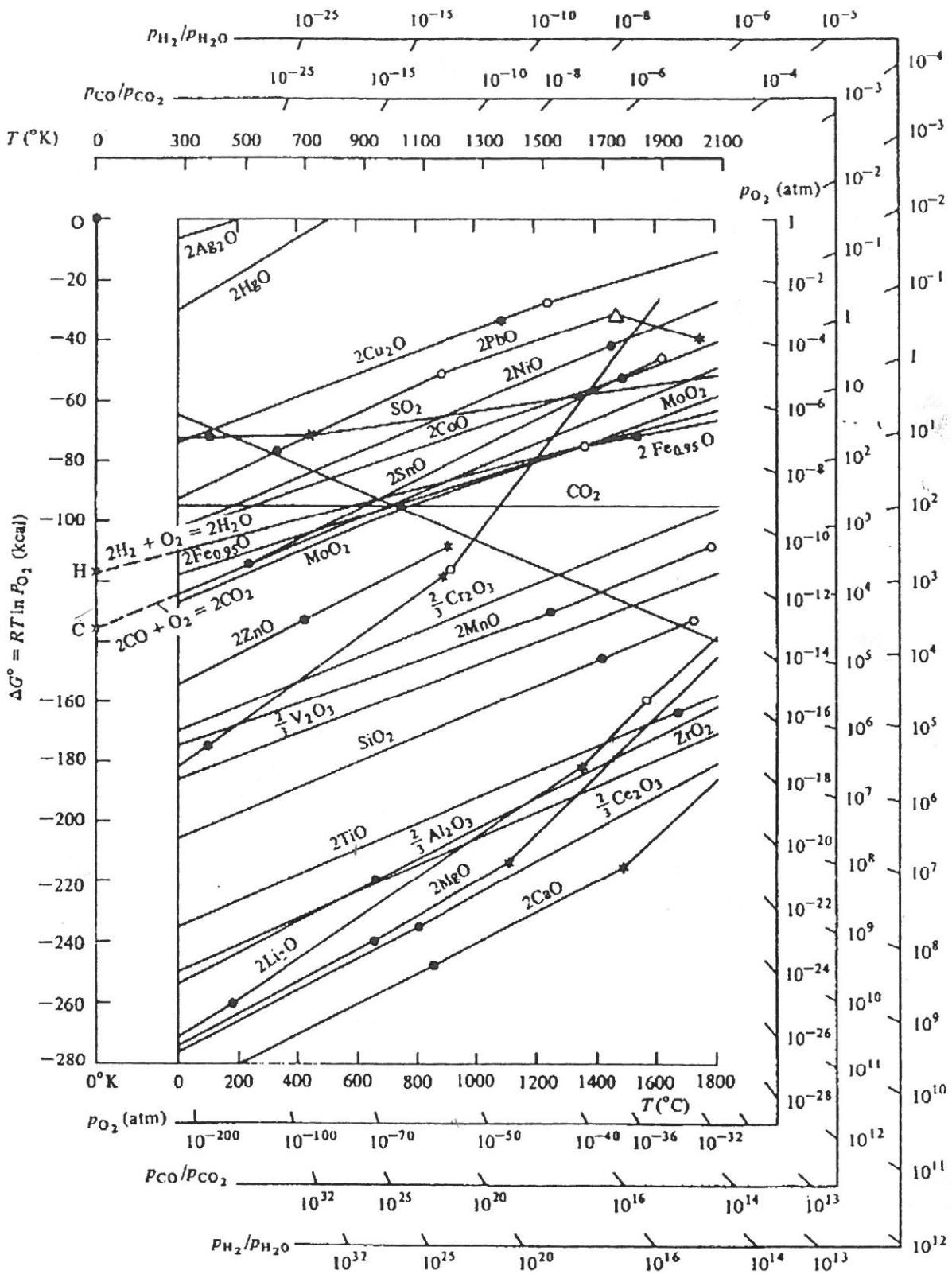
On obtient

$$RT \ln P_{O_2} = -134280 + T \left(40,74 - 3,974 \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)$$

la pente est encore positive (en excès de CO).

la discussion se fera en cours du diagramme complet d'Ellingham.





Energie libre de formation standard de quelques oxydes.

$\Delta_r G^0$ correspond à la réaction : $(2x/y)M + O_2 = (2/y)M_xO_y$

● et * représentent respectivement les points de fusion et d'ébullition du métal ;

○ et Δ représentent respectivement les points de fusion et d'ébullition de l'oxyde.

