

# Elaboration des métaux 1

## Diagrammes d'Ellingham

### EdM11 Droite d'Ellingham Mg/MgO

Etablir la valeur de l'enthalpie libre d'oxydation du magnésium entre 300 et 1200 K.

Données :  $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -601,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;  $S^\circ = 32,7$  ; 205 et 26,9  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  respectivement pour  $\text{Mg}_s$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{MgO}_s$ . Le magnésium fond à 649°C et son enthalpie de fusion vaut  $L_f = 9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

### EdM12 Oxydoréduction

On considère les couples  $\text{Cu}/\text{CuO}$ ,  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{C}/\text{CO}$  dont on donne les enthalpies libres standard des réactions d'oxydation, soient :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -314,8 + 0,186T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -1117,4 + 0,208T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -221,0 - 0,178T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

Tracer les diagrammes d'Ellingham et en déduire les réactions d'oxydoréduction possibles.

### EdM13 Diagramme d'Ellingham C/CO/CO<sub>2</sub>

Pour le carbone et ses deux oxydes  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ , on donne à 298 K (valeurs indépendantes de T) :

	C(s)	CO(g)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ(\text{kJ mol}^{-1})$	0	-110,5	0	-393,5
$S^\circ(\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	5,7	197,6	205	213,6

1° Commencer par étudier les deux couples  $\text{CO}/\text{C}$  et  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . Faut-il étudier le couple  $\text{CO}_2/\text{C}$  ?

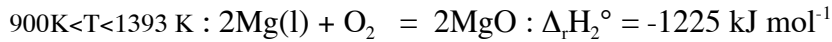
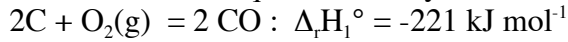
2° Tracer le diagramme d'Ellingham du système carbone-oxydes de carbone et en déduire le domaine de stabilité du monoxyde de carbone.

3° On oxyde un excès de carbone par de l'air sous 1 bar. Quel oxyde de carbone obtient-on ?

### EdM14 Réduction de la magnésie

La magnésie et l'oxyde de carbone sont très stables et ne subissent pas de transition de phase dans le domaine de température considéré.

On considère les équilibres d'oxydation dont on donne les enthalpies standard de réaction :



1° A 1000K, les constantes d'équilibre des réactions 1 et 2 valent  $K_1^\circ = 8.10^{20}$  et  $K_2^\circ = 4.10^{51}$ . Calculer  $\Delta_r G_1^\circ$  et  $\Delta_r G_2^\circ$  à 1000 K. En déduire  $\Delta_r S_1^\circ$  et  $\Delta_r S_2^\circ$  à cette température. Exprimer alors  $\Delta_r G_1^\circ(T)$  et  $\Delta_r G_2^\circ(T)$ .

2° Etablir l'expression de  $\Delta_r G_3^\circ(T)$ .

3° Déterminer le domaine de température dans lequel le carbone réduit la magnésie.

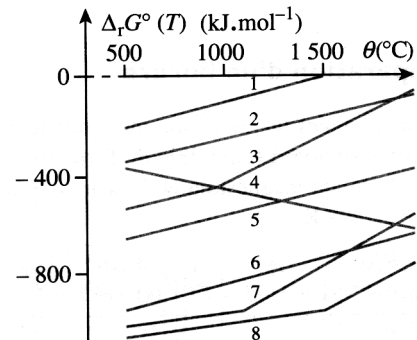
### EdM15 Lecture d'un diagramme d'Ellingham

Le diagramme ci-contre rassemble les graphes d'Ellingham des couples  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  ;  $\text{CO}/\text{C}$  ;  $\text{CaO}/\text{Ca}$  ;  $\text{CuO}/\text{Cu}$  ;  $\text{MgO}/\text{Mg}$  ;  $\text{NiO}/\text{Ni}$  ;  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$  ;  $\text{ZnO}/\text{Zn}$ .

1° Ecrire les équations de formation de ces oxydes. En déduire le graphe représentatif du couple  $\text{CO}/\text{C}$ .

2° L'oxyde de cuivre oxyde tous les corps simples considérés ; de même le calcium réduit tous les oxydes. Identifier le graphe des couples  $\text{CaO}/\text{Ca}$  et  $\text{CuO}/\text{Cu}$ .

3° Quelque soit la température, le vanadium réduit l'oxyde zinc, mais pas l'oxyde de magnésium. La réduction de l'oxyde de zinc par le nickel et celle de l'oxyde de magnésium par l'aluminium n'interviennent qu'à haute température. Identifier les graphes restant.



## EdM16 Diagramme d'Ellingham du fer

Les enthalpies libres standard de réaction décrivant l'obtention des divers oxydes de fer à partir d'une mole de  $O_2$  et du fer s'expriment en fonction de T de la façon suivante :

$$FeO : \Delta_r G^\circ_1 = -518 + 0,125T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$Fe_3O_4 : \Delta_r G^\circ_2 = -545,1 + 0,156T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

$$Fe_2O_3 : \Delta_r G^\circ_3 = -540,6 + 0,170T \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

1°) Etablir les relations  $\Delta_r G^\circ_4(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ_5(T)$  et  $\Delta_r G^\circ_6(T)$  relatives respectivement à l'oxydation de FeO en  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$ , et de  $Fe_3O_4$  en  $Fe_2O_3$ .

2°) Déterminer, à l'aide du tracé des courbes  $\Delta_r G^\circ_i(T)$ , les domaines de stabilité de chacun ces oxydes de fer.

## EdM17 Chlorures de cuivre

L'oxydation du cuivre par le dichlore conduit à la formation des chlorures de cuivre (I) et (II).

	$Cl_2(g)$	$Cu(s)$	$CuCl(s)$	$CuCl_2(s)$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	0	0	-137,2	-220,1
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	223,0	33,1	86,2	108,1

1°) Ecrire dans l'hypothèse d'Ellingham généralisée, les équations-bilans associant deux à deux Cu, CuCl et  $CuCl_2$ . Calculer la variance de chacun des systèmes.

2°) Etablir, pour les trois réactions ci-dessus, l'expression  $A(T, P_{Cl_2})$  de leur affinité en fonction de la température et de la pression en dichlore.

3°) Tracer les courbes  $A^\circ(T)$  correspondantes dans l'intervalle  $[25^\circ C ; 400^\circ C]$ . Préciser le sens physique des divers domaines et droites du plan.

4°) Calculer les pressions de dichlore satisfaisant aux équilibres redox  $CuCl/Cu$  et  $CuCl_2/CuCl$ , à 25 et à  $400^\circ C$ . En déduire, dans chaque cas, le résultat de l'oxydation du cuivre par un courant gazeux de dichlore à la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

5°) Du diclore circule, à  $\theta = 80^\circ C$ , sous une pression constante de  $3.10^{-2} \text{ bar}$  dans une canalisation en cuivre. Indiquer si l'attaque du métal est possible et préciser dans l'affirmative le(s) produit(s) formé(s).