

DIAGRAMMES D'ELLINGHAM - EXERCICES

1. Oxydation du magnésium :

Entre 300 K et 2000 K, l'oxyde de magnésium MgO est toujours solide mais le magnésium peut se présenter sous chacun de ses trois états physiques puisque, sous $P = 1$ bar, sa température de fusion est $T_f = 923$ K et sa température d'ébullition $T_e = 1378$ K

On donne :

	MgO _s	Mg _s	O _{2g}
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	-601,7	0	0
$\Delta_f S^\circ$ en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	26,9	32,7	205

Sous $P = 1$ bar, $L_f = 9,2$ kJ.mol⁻¹ ; $L_v = 131,8$ kJ.mol⁻¹

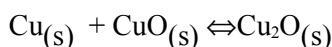
- Calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ pour $300 < T < 2000$ K et tracer le diagramme d'Ellingham de Mg.
- A partir de quelle température MgO peut-il être réduit par le monoxyde de carbone ?

On donne pour la réaction $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$: $\Delta_r G^\circ(T) = -566 + 0,172 T$ en kJ.mol⁻¹.

2. Equilibre des oxydes du cuivre :

On cherche à savoir si le cuivre et l'oxyde cuivre (II) peuvent coexister de façon stable.

On considère pour cela l'équilibre :



- Quelle est la variance de cet équilibre ? Conclure.
- On donne :
 $Cu_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons CuO_{(s)} \quad \Delta_r G_1^\circ = -157 + 0,090.T$ en kJ.mol⁻¹
 $2Cu_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons Cu_2O_{(s)} \quad \Delta_r G_2^\circ = -171 + 0,070.T$ en kJ.mol⁻¹

Calculer l'enthalpie standard de la réaction et conclure sur la coexistence possible de Cu et CuO.

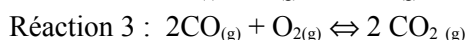
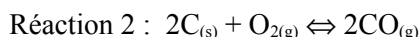
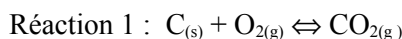
- Construire le diagramme d'Ellingham du cuivre et retrouver le résultat précédent.

3. Les oxydes de carbone (MinesPonds MP 06)

Le carbone peut, en présence d'oxygène, former du monoxyde de carbone gazeux ou du dioxyde de carbone gazeux.

On a tracé sur le schéma ci-dessous le diagramme d'Ellingham faisant intervenir les couples

$CO_{(g)} / C_{(s)}$, $CO_{2(g)} / C_{(s)}$ et $CO_{2(g)} / CO_{(g)}$ selon les équations de réactions suivantes :



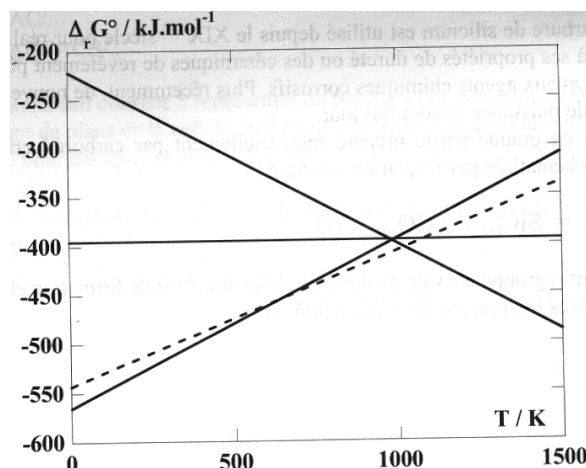
Les équations théoriques des droites représentées en trait plein les suivantes :

Courbe A : $\Delta_r G_A^\circ = -220 - 0,18.T$

Courbe B : $\Delta_r G_B^\circ = -395$

Courbe C : $\Delta_r G_C^\circ = -565 + 0,17.T$

- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.
- Attribuer les 3 droites aux 3 couples d'espèces chimiques du



sont

carbone (justifier).

3. Montrer que dans certains domaines de température, certaines espèces ne sont pas stables.

4. Représenter alors le diagramme d'Ellingham simplifié pour les espèces $C_{(s)}$, $CO_{(g)}$ et $CO_{2(g)}$.

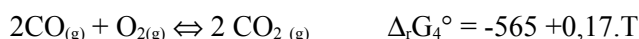
5. Dans la nature, l'élément fer se rencontre sous la forme d'oxydes de fer : la wüstite FeO , l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 . Quel est le degré d'oxydation du fer dans ces oxydes ?

6. La courbe en pointillés se réfère au couple $2FeO/2Fe$. Peut-on élaborer du fer à partir de FeO en utilisant du carbone ? Quel est alors le bilan réactionnel ?

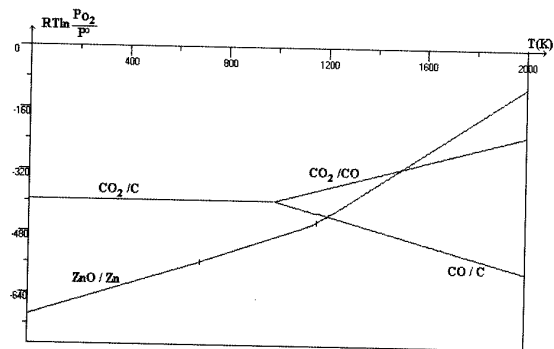
7. Comment appelle-t-on un alliage de fer et de carbone ?

4. Le zinc (MinesPonds PSI 06) :

Données :



+ diagramme d'Ellingham du système $C/CO/CO_2$ et du couple ZnO/Zn .



1. En quoi consiste l'approximation d'Ellingham ? Quelle est la conséquence sur l'allure des courbes ?

2. On peut utiliser le carbone pour réduire l'oxyde de zinc. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction. Selon le diagramme, à partir de quelle température cette réaction sera-t-elle favorisée ? Calculer précisément cette température à partir des données. Pourquoi faut-il travailler en présence d'un excès de carbone ? Sous quel état se trouve le zinc obtenu ?

3. Peut-on utiliser le monoxyde de carbone comme réducteur ? Justifier.

5. L'oxyde de thallium (Mines-Ponds MP 04)

L'oxyde de thallium est utilisé dans la fabrication de verre à indice de réfraction élevé (flint).

1- Vérifier que l'entropie standard de fusion du thallium à $304^\circ C$ est de l'ordre de $7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, valeur que l'on utilisera par la suite.

2- Ecrire l'équation-bilan de la réaction (1) de formation de l'oxyde de thallium Tl_2O solide à partir du thallium (solide ou liquide) et du dioxygène gazeux. Le coefficient stoechiométrique du dioxygène sera pris égal à 1.

3- Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham.

4- Donner les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ associée à la réaction (1) entre 300K et 1500K en se plaçant dans l'approximation d'Ellingham.

5- Calculer à 300K, puis à 1500K, la valeur de la pression de dioxygène à l'équilibre. Comment appelle-t-on cette pression ? En déduire la forme stable du thallium à 300K et à 1500K sous une pression de dioxygène de 21300 Pa.

6- Tracer le graphe décrivant l'évolution de $\Delta_r G_1^0$ en fonction de T sur l'intervalle de température 300-1500K. Superposer la droite correspondant à l'oxydation (2) du cuivre Cu, solide, en oxyde CuO , solide, entre 300K et 1350K, toujours pour une mole de dioxygène gazeux : $\Delta_r G_2^0 = -312 + 0,192 T$ en kJ.mol^{-1}

7- Dans quel domaine de température le cuivre métal peut-il réduire l'oxyde de thallium Tl_2O ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction correspondante.

Données à 300 K:

	$\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1} \text{)}$	$S^0 \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{)}$
Tl_2O_s	-180	125
Tl_s	0	65
O_{2g}	0	206

$\Delta_{\text{fus}} H^0(Tl) = 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $304^\circ C$; $T_f(Tl) = 304^\circ C$ sous $P^0 = 1 \text{ bar}$.