

Thermochimie

par Jean-Jacques HERSTAIN 05/04/12

Les formules encadrées avec ** sont à parfaitement connaître

Les formules encadrées avec * sont à savoir retrouver très rapidement (moins de 30 secondes)

Les formules encadrées sans * sont à savoir retrouver

1 Activité

L'équilibre d'un élément est obtenu par l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase.

Pour exprimer cet équilibre, on doit donc calculer $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T}$ pour un élément selon la phase dans laquelle il se trouve.

1.1 Gaz parfait

Le système est un mélange de gaz parfaits ; P est la pression totale et T la température.

Le gaz A_i est constitué de n_i moles et sa pression partielle est P_i : $P_i = \frac{n_i RT}{V}$ et $P = \sum_i P_i$

On fait varier la pression P , la température T et le nombre de moles n_i de chaque gaz étant fixés.

La variation d'enthalpie libre du système varie alors de $dG = VdP$

$$dG = Vd \sum_i P_i \quad dG = \sum_i VdP_i$$

en notant $dG_i = VdP_i$ $dG = \sum_i dG_i$ d'où $G = \sum_i G_i$ où G_i est l'enthalpie libre du gaz A_i .

$$dG_i = n_i RT \frac{dP_i}{P_i} \quad \text{en intégrant : } G_i = n_i RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} + K(n_i, T) \quad P^\circ \text{ est une pression de référence}$$

arbitraire. On la prendra égale à 1 bar : c'est la pression standard. Quand $P_i = P^\circ$ on dit que le gaz est dans l'état standard, son enthalpie libre est alors dite standard :

$$K(n_i, T) = G_i^\circ(n_i, T) \text{ enthalpie libre standard ;} \quad \text{et} \quad G_i = G_i^\circ(n_i, T) + n_i RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

Or G_i est une grandeur extensive ; elle est donc nécessairement proportionnelle au nombre de moles du gaz A_i : $G_i^\circ(n_i, T) = n_i \mu_i^\circ(T)$ donc $G_i = n_i \left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right)$

$$\text{Finalement } \boxed{G = \sum_i n_i \left(\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \right)} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T} \quad \boxed{\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}}$$

μ_i : potentiel chimique du gaz A_i

μ_i° : potentiel chimique standard du gaz A_i

On appelle activité du gaz A_i : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ ** de sorte que $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$ **

Remarque : $G_i = n_i \mu_i$ et $G = \sum_i n_i \mu_i$

Le potentiel chimique est encore l'enthalpie libre molaire.

1.2 Gaz réel

Le principe du calcul est le même que précédemment, mais au lieu de $V = \frac{n_i RT}{P_i}$ on doit écrire $V = n_i RT f(P_i, T)$ correspondant à l'équation d'état du gaz réel. (n_i est en facteur car V est extensif)

(pour un gaz parfait : $f(P_i, T) = \frac{1}{P_i}$)

à partir de $dG_i = V dP_i$ on obtient donc : $G_i = n_i RT \int_{P^o}^{P_i} f(P_i, T) dP_i + G_i^o(n_i, T)$

On définit l'activité a_i d'un gaz réel par : $\ln a_i = \int_{P^o}^{P_i} f(P_i, T) dP_i$

(pour un gaz parfait, on retrouve $a_i = \frac{P_i}{P^o}$)

et donc $G_i = n_i RT \ln a_i + G_i^o(n_i, T)$ et finalement : $\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i$

où $a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^o}$ γ_i est le coefficient d'activité, $\gamma_i = \frac{P^o}{P_i} \exp\left(\int_{P^o}^{P_i} f(P_i, T) dP_i\right)$

En fait, il suffit de savoir que $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $P_i \rightarrow 0$. En effet aux faibles pressions le gaz se

rapproche d'un gaz parfait, donc $\exp\left(\int_{P^o}^{P_i} f(P_i, T) dP_i\right) \rightarrow \frac{P_i}{P^o}$

(γP_i est appelé fugacité du gaz)

1.3 Phase condensée : corps pur solide ou liquide

1.3.1 Equilibre avec la vapeur saturante

A l'équilibre, le potentiel chimique d'un solide ou d'un liquide est le même que celui de sa vapeur saturante. $\mu_{solide} = \mu_{vapeur}$ ou $\mu_{liquide} = \mu_{vapeur}$

Or la pression de vapeur saturante ne dépend que de la température, $P_s(T)$.

$\mu_{vapeur} = \mu_{vapeur}^o(T) + RT \ln \frac{\gamma(P_s(T), T) P_s(T)}{P^o}$ ne dépend que de la température.

donc $\mu_{solide} = \mu_{solide}^o(T)$ et $\mu_{liquide} = \mu_{liquide}^o(T)$

On peut donc reprendre la formule obtenue pour les gaz à la condition de prendre une activité égale à 1 pour un solide ou un liquide en équilibre avec sa vapeur saturante :

$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i$ avec $a_i = 1$ **

1.3.2 Le solide (ou le liquide) n'est pas en équilibre avec sa vapeur saturante

Pour cela, le solide ou le liquide doit être comprimé à la pression $P > P_{sat}$

n moles de solide à la température T occupent le volume $V = nV_m$ où V_m est le volume molaire pratiquement constant.

Lorsque la pression varie de dP à T constant, la variation d'enthalpie libre est $dG = nV_m dP$

$$d'où \quad G(P, T) - G(P_s(T), T) = \int_{P_s}^P nV_m dP$$

En tenant compte du fait que G est extensive, $G(P, T) = n \left[\mu_{(solide\ saturant)}^{\circ}(T) + V_m (P - P_s(T)) \right]$

d'où le potentiel chimique : $\mu = \mu_{(solide\ saturant)}^{\circ}(T) + V_m (P - P_s(T))$

Remarque : pour les milieux condensés (solides ou liquides) le volume massique est petit par rapport à celui de la vapeur saturante. Il s'ensuit qu'à des pressions pas trop élevées on conservera : $\mu = \mu_{(solide\ saturant)}^{\circ}$ $a_i \approx 1$ $\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i$

Pour les très hautes pressions on pourra toujours écrire : $a_i = \gamma_i$ γ_i : coefficient d'activité.

1.4 Solution

n_i moles d'un élément A_i sont dissoutes dans un volume V de solvant (de l'eau en général)

On montre de même que précédemment (mais nous l'admettrons ici)

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec l'activité de la solution } a_i = \frac{\gamma_i C_i}{C^{\circ}}$$

C_i : concentration molaire : $C_i = [A_i] = \frac{n_i}{V}$

C° : concentration standard : $C^{\circ} = 1 \text{ mol l}^{-1}$

γ_i : coefficient d'activité : $\gamma_i \rightarrow 1$ quand la concentration molaire tend vers zéro.

Pour une solution très diluée, on dit que la solution est idéale ; on pourra alors assimiler

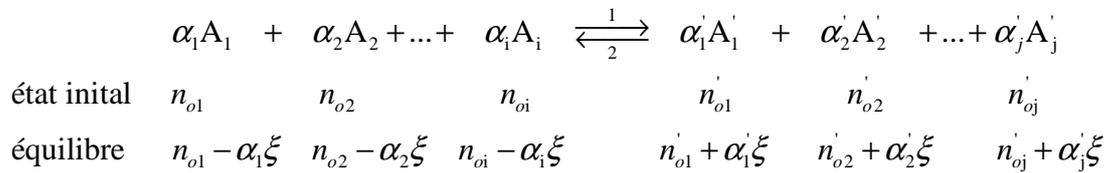
l'activité à la valeur sans unité de la concentration molaire. $a_i = \frac{[A_i]}{C^{\circ}}$ **

Remarque : Quel que soit le système, l'activité est toujours sans dimension, et le potentiel chimique s'écrit toujours : $\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i$

2 Equilibres chimiques

2.1 Grandeur de réaction

On considère un équilibre de réactifs A_i et de produits A_j à la pression P et à la température T .



ν_k est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'élément A_k : c'est le coefficient stœchiométrique affecté d'un signe plus pour les produits et d'un signe moins pour les réactifs :

$$\nu_j = \alpha'_j \quad \text{et} \quad \nu_i = -\alpha_i$$

$$n_k = n_{ok} + \nu_k \xi \quad \text{et} \quad dn_k = \nu_k d\xi$$

ξ est l'**avancement** de la réaction : $\xi = \frac{n_k - n_{ok}}{\nu_k}$ il s'exprime en moles.

si $d\xi > 0$ l'équilibre évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$

Soit une grandeur extensive Y (par exemple : U, H, G, S, C_p, \dots) $Y = \sum_k Y_k$

$$Y_k = n_k Y_{mk} \quad Y_{mk} \text{ étant la valeur de } Y_k \text{ molaire.}$$

Lors d'une évolution élémentaire : $dY_k = Y_{mk} dn_k$

$$dY = \sum_k Y_{mk} dn_k \quad \text{et} \quad dY = \sum_k \nu_k Y_{mk} d\xi \quad \text{On pose} \quad \boxed{\Delta_r Y = \sum_k \nu_k Y_{mk}}$$

d'où $\boxed{dY = \Delta_r Y d\xi}$ (Y dépend aussi de P et T , mais on les a considérées constantes.)

$\Delta_r Y$ est la **grandeur de réaction**.

C'est une grandeur intensive (avancement molaire) définie pour une réaction chimique. Il faut donc l'écrire à côté de la réaction : $\Delta_r U, \Delta_r H, \Delta_r G, \Delta_r S, \Delta_r C_p, \dots$

$\Delta_r Y$ peut se calculer de trois manières différentes :

- A partir des Y_m , qu'on peut trouver dans les tables.

$$\text{exemple : } H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O \quad \Delta_r H = H_{mH_2O} - H_{mH_2} - \frac{1}{2} H_{mO_2}$$

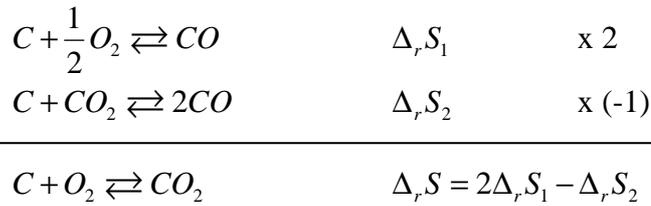
Remarque : si H_m est l'enthalpie molaire de formation, la référence est prise à partir du corps simple :

$$H_{mH_2} = H_{mO_2} = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta_r H = H_{fH_2O}$$

Remarque : on n'obtiendrait pas la même valeur de $\Delta_r H$ pour l'équation $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$

- A partir d'autres équations

exemples :



- A partir de relations entre Y

$$G = H - TS \quad \text{d'où} \quad G_k = H_k - TS_k$$

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r H - \Delta_r G}{T}$$

$$\text{Pour un gaz parfait : } PV_m = RT \quad \text{et} \quad P_k V_m = RT$$

$$H = U + PV \quad \text{d'où} \quad H_k = U_k + RT$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \Delta_r n_g$$

avec $\Delta_r n_g = \sum_k \nu_k$ (on ne prend en compte que les coefficients des éléments gazeux)

exemple : $C + 2H_2 = CH_4$ Le carbone est solide H_2 et CH_4 sont gazeux.

$$\Delta_r H = \Delta_r U - RT \quad \text{car} \quad \Delta_r n = \sum_k \nu_k = 1 - 2$$

Formule de Kirchhoff :

$$\text{A pression constante} \quad \frac{dH}{dT} = C_p \quad \text{soit} \quad \frac{dH_k}{dT} = C_{pk}$$

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p$$

Formule de Gibbs-Helmoltz

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{soit} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_k}{T} \right)_p = -\frac{H_k}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

Pour un mélange gazeux :

$\Delta_r Y$ dépend de la température et de la pression.

Si la pression est prise égale à 1 bar (pression standard) pour chaque élément : $P_k = P^o$

alors $\Delta_r Y = \Delta_r Y^o$: c'est la **grandeur de réaction standard**.

$\Delta_r H^o$ par exemple est la variation d'enthalpie standard et ne dépend que de la température.

Remarque :

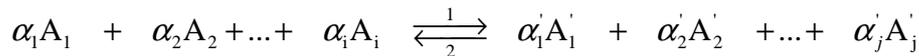
ne pas confondre $\Delta_r Y$ et ΔY

$$\Delta_r Y \text{ est la grandeur de réaction} \quad : \quad \Delta_r Y = \sum_k \nu_k Y_{mk}$$

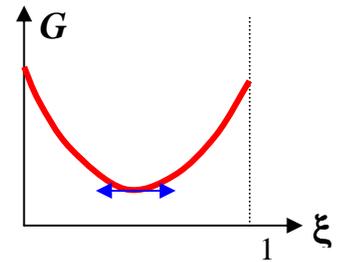
$$\Delta Y \text{ est la variation de Y} \quad : \quad \Delta Y = Y_{final} - Y_{initial}$$

2.2 Affinité

On met en présence un certain nombre d'éléments pouvant réagir chimiquement :



A pression et température constante le système va évoluer jusqu'à ce que l'enthalpie libre G soit minimum. (Si le minimum n'est pas stationnaire ($\xi=0$ ou $\xi=1$) la réaction est totale, ce n'est pas un équilibre.) $\Delta G < 0$



A l'équilibre : $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0$

or à pression et température constantes : $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$

(sinon on ajouterait VdP et $-SdT$)

donc $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \Delta_r G$ Par définition l'affinité $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ donc $A = -\Delta_r G$ d'où

$$dG = -A d\xi \quad **$$

(L'unité habituelle de l'affinité est le $\mathbf{kJ \cdot mol^{-1}}$)

Lors d'une évolution spontanée $dG < 0$, il s'ensuit que

- si $A > 0$, le système évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$
- si $A < 0$, le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$
- **A l'équilibre $A = 0$**

$$\Delta_r G = \sum_k \nu_k G_{mk} \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k \quad \text{puisque} \quad G_k = n_k \mu_k$$

$$\mu_k = \frac{G_k}{n_k} \quad (\text{rappelons que le potentiel chimique est égal à l'enthalpie libre molaire})$$

avec $\mu_k = \mu_k^o(T) + RT \ln a_k$ $\mu_k^o(T)$: potentiel chimique standard ; a_k : activité

$$\text{on obtient} \quad \Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k^o(T) + \sum_k \nu_k RT \ln a_k$$

$$\text{soit} \quad \Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k^o(T) + RT \ln \prod_k a_k^{\nu_k}$$

On note $\Delta_r G^o = \sum_k \nu_k \mu_k^o(T)$ ** l'enthalpie libre standard de réaction

et $Q = \prod_k a_k^{\nu_k}$ ** Q : quotient de réaction

alors l'affinité $A = -(\Delta_r G^o(T) + RT \ln Q)$ **

$A^o = -\Delta_r G^o$ est l'affinité standard qui correspond à $Q=1$.

On peut encore écrire $A = A^o - RT \ln Q$

On appelle température d'inversion la valeur de T qui annule $\Delta_r G^\circ(T)$. C'est donc la température pour laquelle on obtient l'équilibre lorsque l'activité de chaque élément est égale à 1.



Dans quel sens évolue cet équilibre, quand les trois gaz, supposés parfaits, sont en proportions stœchiométriques sous une pression $P=10\text{bars}$ et à la température $T=700\text{K}$?

Nombre total de moles : $n=6$ $P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{6}P$ d'où $a_{\text{NH}_3} = \frac{P}{3P^\circ}$; de même $a_{\text{N}_2} = \frac{P}{6P^\circ}$ et

$$a_{\text{H}_2} = \frac{P}{2P^\circ}$$

$$Q = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} \quad \text{d'où } Q = \frac{16}{3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2 = 0,0533 \quad \text{et } A = -29,6 \text{ kJmol}^{-1} < 0$$

Le système évolue donc dans le sens \longleftarrow

2.3 Loi d'action de masse.

dite encore loi de Gulberg et Waage

A l'équilibre l'affinité $A=0$ donc : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln Q_{\text{équilibre}}$

$Q_{\text{équilibre}}$ est donc une fonction de la seule température :

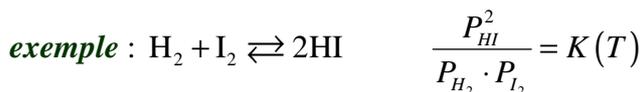
$Q_{\text{équilibre}} = K(T)$ donc, à l'équilibre : $\prod_k a_k^{v_k} = K(T)$ ** **Loi d'action de masse**

avec $\ln K(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}$ ** $K(T)$ est la constante d'équilibre :

2.3.1 Équilibre gazeux

Les gaz sont presque toujours assimilés à des gaz parfaits : $a_k = \frac{P_k}{P^\circ}$

$$\prod_k \left(\frac{P_k}{P^\circ} \right)^{v_k} = K(T) **$$



2.3.2 Équilibre hétérogène

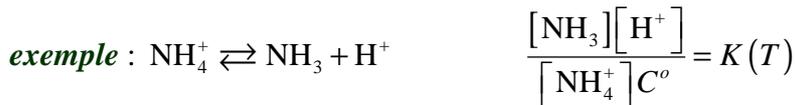
Les solides ont une activité égale à 1.

exemple : $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ le carbone est solide. CO et O_2 sont des gaz parfaits.

$$\frac{P_{\text{CO}}^2}{P^\circ P_{\text{O}_2}} = K(T)$$

2.3.3 Équilibre en solution

Les activités sont égales aux valeurs des concentrations molaires : $a_k = \frac{[A_k]}{C^o}$



en prenant $C^o = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ on retrouve la constante d'acidité de l'ion ammonium :

$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_a$$

En écrivant $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ On obtient $\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o[\text{NH}_4^+]a_{\text{H}_2\text{O}}} = K(T)$

et comme $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ si la solution est considérée comme idéale (faible concentration

d'ammoniaque) on peut encore écrire : $\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]C^o} = K(T)$

Remarque finale : Dans les trois cas précédents, la loi d'action de masse est **une loi approchée** ; pour qu'elle soit rigoureuse, il faudrait utiliser l'activité.

2.4 Formule de Van't Hoff

$$\Delta_r G^o(T) = -RT \ln K$$

En utilisant la formule de Gibbs-Helmoltz : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2}} \quad ** \quad \text{les } \partial \text{ ont été remplacés par des } d \text{ car } K \text{ ne dépend que de } T.$$

exemple : On donne un équilibre entre deux espèces A et B : $A \rightleftharpoons B$;

à la température T_o on connaît $\Delta_r H^o$ et $\Delta_r G^o$. On sait de plus que les capacités calorifiques à pression constante sont égales, $C_{P_A} = C_{P_B}$, à toutes températures.

En déduire la constante d'équilibre à la température T_1 .

loi de Kichhoff : $\frac{d\Delta_r H^o}{dT} = C_{P_B} - C_{P_A} = 0$

on en déduit que $\Delta_r H^o$ est indépendant de la température.

Formule de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_o} = \frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_1} \right)$

avec $\ln K_o = -\frac{\Delta_r G^o}{RT_o}$ on obtient finalement $K_1 = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT_o} \right) \exp \left(\frac{\Delta_r H^o}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$

2.5 Création d'entropie

L'évolution élémentaire d'un équilibre est spontanée, il y a donc création d'entropie par irréversibilité.

$$T\delta S_{ir} = TdS - \delta Q$$

$$T\delta S_{ir} = TdS - (dU - \delta W)$$

$$T\delta S_{ir} = TdS - PdV - d(G - PV + TS)$$

$$T\delta S_{ir} = -SdT + VdP - dG \quad \text{avec } dG = -Ad\xi$$

si l'évolution se fait à température et pression constante : $\delta S_{ir} = \frac{Ad\xi}{T}$

L'affinité est donc liée à la création d'entropie par irréversibilité chimique.

2.6 Loi de modération

2.6.1 Loi de Van't Hoff

Un système $X \xrightleftharpoons[2]{1} Y$ est en équilibre à la température T . Dans quel sens va-t-il évoluer si on augmente la température de dT en conservant la pression constante?

Soit $A = -(\Delta_r G^\circ + RT \ln Q)$ son affinité.

Initialement elle est nulle. $A=0$ et donc $Q=K$

Après avoir fait varier la température de dT elle devient $dA = -\left(\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} + R \ln Q\right) dT$

(Q ne dépend pas de la température)

Comme $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT}$

et en utilisant la formule de Van't Hoff : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$ $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -R \ln K - \frac{\Delta_r H^\circ}{T}$

d'où en écrivant qu'à l'équilibre $Q=K$:

$$\boxed{dA = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} dT}$$

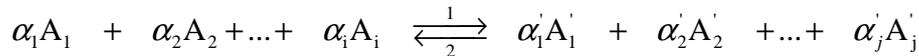
en supposant $dT > 0$:

- si $\Delta_r H^\circ = 0$ la réaction est athermique : $dA=0$, une augmentation de la température n'a pas d'influence sur l'équilibre. (estérification)
- si $\Delta_r H^\circ > 0$ la réaction est endothermique : $dA > 0$, une augmentation de la température fait évoluer l'équilibre dans le sens $\xrightarrow{1}$. ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$)
- si $\Delta_r H^\circ < 0$ la réaction est exothermique : $dA < 0$, une augmentation de la température fait évoluer l'équilibre dans le sens $\xleftarrow{2}$. ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$)

Quand la température augmente à pression constante, l'évolution se fait dans le sens qui absorbe de la chaleur.

2.6.2 Loi de Le Châtelier

On considère un système contenant des gaz (et éventuellement des solides) en équilibre à la pression P .



Dans quel sens va-t-il évoluer si on augmente la pression de dP en conservant la température constante?

Soit $A = -(\Delta_r G^\circ + RT \ln Q)$ l'affinité du système.

Initialement elle est nulle. $A=0$

Après avoir fait varier la pression de dP elle devient $dA = -RT \frac{dQ}{Q}$

($\Delta_r G^\circ$ ne dépend pas de la pression)

$$Q = \prod_k \left(\frac{P_k}{P^\circ} \right)^{\nu_k} \quad (\text{hypothèse : gaz parfaits})$$

k ne correspondant qu'aux éléments gazeux, les éventuels solides ayant tous une activité égale à 1.

on pose pour les gaz : $P_k = x_k P$ x_k fraction molaire : $x_k = \frac{n_k}{n}$

$$\text{soit } Q = \prod_k \left(\frac{x_k}{P^\circ} \right)^{\nu_k} \cdot P^{\Delta_r n_g} \quad \text{avec } \Delta_r n_g = \sum_k \nu_{k_g}$$

ν_{k_g} étant le coefficient stœchiométrique algébrique des éléments gazeux uniquement.

$$\ln Q = \sum_k \nu_k \ln \left(\frac{x_k}{P^\circ} \right) + \Delta_r n_g \ln P$$

d'où $\frac{dQ}{Q} = \Delta_r n_g \frac{dP}{P}$ la fraction molaire x_k restant constante quand la pression varie.

finalement :

$$\boxed{dA = -RT \Delta_r n_g \frac{dP}{P}}$$

en supposant $dP > 0$:

- si $\Delta_r n_g = 0$ le nombre de moles gazeuses est le même pour les produits et les réactifs : $dA=0$, une augmentation de la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre. ($\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$)
- si $\Delta_r n_g < 0$ le nombre de moles gazeuses de réactifs est plus grand que le nombre de moles gazeuses de produits: $dA > 0$, une augmentation de la pression fait évoluer l'équilibre dans le sens $\xrightarrow{1}$. ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$)
- si $\Delta_r n_g > 0$ le nombre de moles gazeuses de produits est plus grand que le nombre de moles gazeuses de réactifs: $dA < 0$, une augmentation de la pression fait évoluer l'équilibre dans le sens $\xleftarrow{2}$. ($2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$)

Quand la pression augmente à température constante, l'évolution se fait dans le sens qui consomme le nombre total de moles gazeuses.

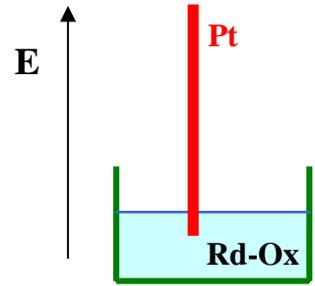
2.7 Équilibre Redox

Une solution d'un oxydant et de son réducteur associé est en équilibre grâce à une électrode permettant d'échanger des électrons.

$\alpha \text{ Rd} \rightleftharpoons \beta \text{ Ox} + n e^-$ (l'électrode pouvant éventuellement être le réducteur : exemple, électrode de plomb $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e^-$)

La température est maintenue constante (la pression est constante mais n'est pas un facteur de l'équilibre), et la solution est supposée idéale de sorte qu'on puisse assimiler les activités et les concentrations molaires.

La solution étant portée au potentiel zéro, E est le potentiel de l'électrode de platine plongeant dans la solution (ou de l'électrode métallique).



G est l'enthalpie libre du système (solution + électrode)

on appelle dq la charge qui passe de la solution à l'électrode (par transfert électronique) donc du potentiel 0 au potentiel E , ce qui correspond à un travail électrique élémentaire $\delta W = Edq$:

$$dU = -PdV + Edq + \sum_k \mu_k dn_k + TdS$$

μ_k est le potentiel chimique de l'élément k de la solution et dn_k la variation du nombre de moles de l'élément k .

$$dn_k = \nu_k d\xi \quad \xi \text{ étant l'avancement de la réaction.}$$

Lors d'un avancement élémentaire de la réaction l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ varie de

$$dG = VdP - SdT + Edq + \sum_k \mu_k dn_k \quad \text{soit} \quad dG = Edq + \left(\sum_k \nu_k \mu_k \right) d\xi \quad \text{car } P \text{ et } T \text{ sont constants.}$$

$$\text{avec } \mu_k = \mu_k^\circ(T) + RT \ln a_k \quad \Delta_r G = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ(T) + RT \ln \prod_k a_k^{\nu_k} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ = \sum_k \nu_k \mu_k^\circ(T)$$

$$\text{on obtient : } dG = Edq + \Delta_r G d\xi \quad \text{soit} \quad dG = Edq + \left(\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{[\text{Ox}]^\beta}{[\text{Rd}]^\alpha} \right) d\xi$$

Par ailleurs $dq = -neN_a d\xi$ e étant la charge de l'électron $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, N_a étant le nombre d'Avogadro $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ On note $F = eN_a$ $F = 96500 \text{C}$ (Faraday) d'où $dq = -nFd\xi$ avec n le coefficient stoechiométrique des électrons.

$$\text{A partir de } dG = \left(-nFE + \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{[\text{Ox}]^\beta}{[\text{Rd}]^\alpha} \right) d\xi$$

$$\text{on peut donc calculer l'affinité du système : } A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$

$$A = nFE - \Delta_r G^\circ - RT \ln \frac{[\text{Ox}]^\beta}{[\text{Rd}]^\alpha}$$

$$\text{A l'équilibre, l'affinité est nulle donc : } E = \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^\beta}{[\text{Rd}]^\alpha}$$

$$\text{On définit le potentiel standard } E^\circ(T) = \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{nF} **$$

Attention : A condition que la demi-équation ait été écrite avec les électrons à droite

remarque : $E^o = \frac{\beta\mu_{Ox}^o - \alpha\mu_{Rd}^o}{nF}$

d'où la formule de Nernst :

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^\beta}{[Rd]^\alpha}$$

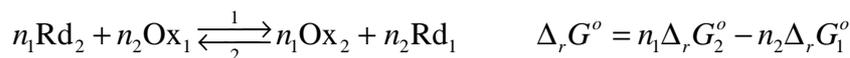
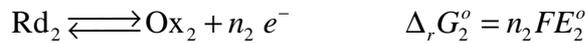
A 25°C on peut calculer $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06V$. Alors $E = E^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^\beta}{[Rd]^\alpha}$ **

Remarque : S'il y a plusieurs Oxydants ou réducteurs dans la même équation, il faut adapter cette relation en tenant compte de tous les éléments présents dans la demi-équation électronique.

Exemple : $2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^-$ avec $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^o = 1,36 V$

$$E = 1,36 + 0,01 \cdot \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad (a_{H_2O} = 1)$$

Application : force d'un oxydant.



$$\Delta_r G^o = n_1 n_2 F (E_2^o - E_1^o)$$

$$d'où l'affinité : A = - \left(\Delta_r G^o + RT \ln \frac{[Ox_2]^{n_1} [Rd_1]^{n_2}}{[Ox_1]^{n_2} [Rd_2]^{n_1}} \right)$$

et l'affinité standard : $A^o = -\Delta_r G^o$

$$Si E_1^o > E_2^o \Rightarrow \Delta_r G^o < 0 \Rightarrow A^o > 0$$

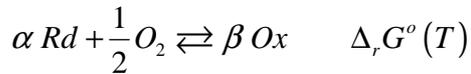
La réaction a lieu dans le sens $\xrightarrow{1}$ si chaque élément a une activité égale à 1.
L'oxydant 1 est plus puissant que l'oxydant 2

3 Diagramme d'Ellingham

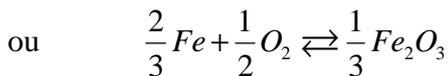
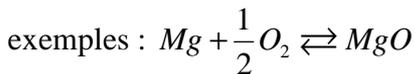
3.1 Définition

C'est le diagramme représentant l'enthalpie libre de réaction standard de l'oxydation par l'oxygène d'un élément en fonction de la température.

On ramène souvent la réaction à une demi-mole de O_2 :



Le réducteur sera souvent un métal :



3.2 Construction

L'enthalpie libre de réaction standard se calcule à partir de la l'enthalpie de réaction standard, de la température et de l'entropie de réaction standard :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

On envisagera trois domaines selon que le réducteur est solide, liquide ou gazeux. L'oxyde étant souvent réfractaire, on considèrera ici qu'il est toujours à l'état solide, mais un raisonnement analogue permettrait d'adapter la construction, le cas échéant.

3.2.1 Réducteur solide



- $\Delta_r H^\circ$ varie peu avec la température ; on le considèrera constant. En général l'oxydation est exothermique : $\Delta_r H^\circ < 0$
- $\Delta_r S^\circ = \beta S_{Ox} - \alpha S_{Rd} - \frac{1}{2} S_{O_2}$

Les solides (aussi bien que les liquides) ont une entropie molaire faible devant celle des gaz.

En première approximation, pour un gaz parfait diatomique $S \approx 200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ en prenant comme référence $S_{H^+}^\circ = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à 298K

(pour être plus précis, $S_{O_2}^\circ = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à $T_1 = 300\text{K}$. Comme $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ on obtient

$S_{O_2}^\circ = 225 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ à $T_2 = 600\text{K}$. Mais dans un souci de simplification on considèrera $S_{O_2}^\circ$ constant)

On aura donc pour toute température :

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{1}{2} S_{O_2}^\circ = -100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

et $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ$

soit $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r H_1^\circ + 100T$

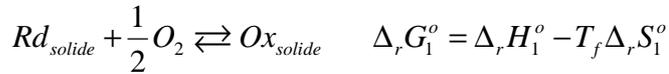


L'approximation d'Ellingham consiste donc à considérer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ constants, les courbes du diagramme deviennent donc des droites.

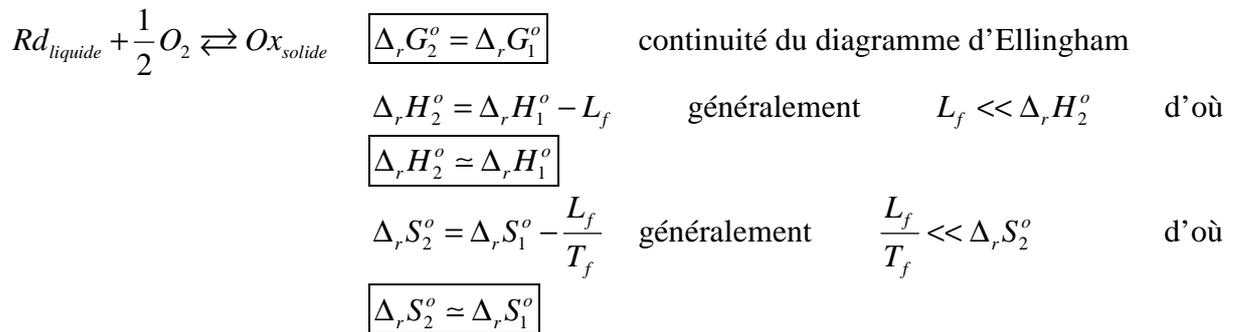
3.2.2 Réducteur liquide

Dans la suite, on suppose pour simplifier que $\alpha = \beta = 1$: $Rd + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons Ox$

- On se place à la température de fusion du réducteur T_f ; L_f est la chaleur latente molaire de fusion du réducteur.



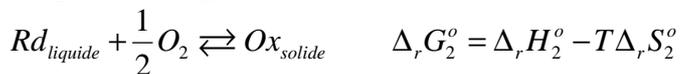
On en déduit :



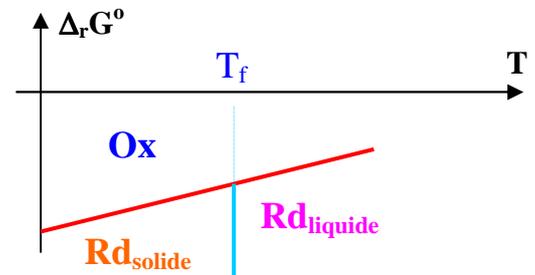
- A une température T telle que $T_f < T < T_v$,

T_v étant la température de vaporisation du réducteur.

L'approximation d'Ellingham reste valable : $\Delta_r H_2^o$ et $\Delta_r S_2^o$ restent constants quand la température augmente.

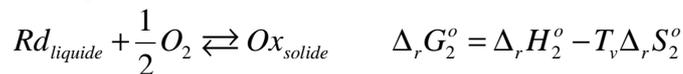


Comme $\Delta_r S_2^o \approx \Delta_r S_1^o$ la rupture de pente est très faible. A la température de fusion du réducteur, il n'y a donc que très peu de changement sur la droite d'Ellingham.

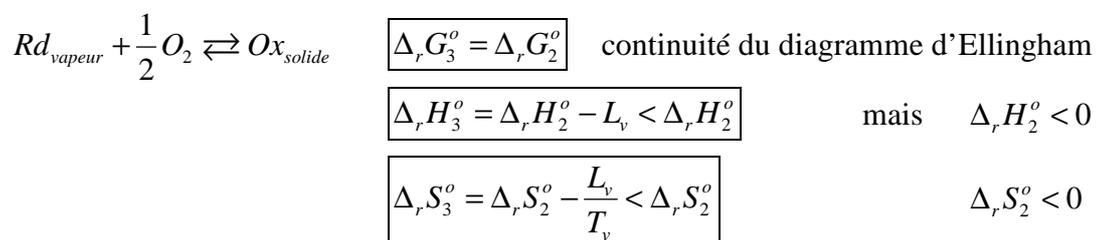


3.2.3 Réducteur vapeur

- On se place à la température d'ébullition du réducteur T_v ; L_v est la chaleur latente molaire de vaporisation du réducteur.



On en déduit :



La valeur absolue de la variation d'entropie standard a brutalement augmenté car on est passé de 0,5 mole de réactif gazeux à 1,5 moles de réactif gazeux. (on ne peut plus négliger l'entropie du réducteur)

- A une température T telle que $T > T_v$,

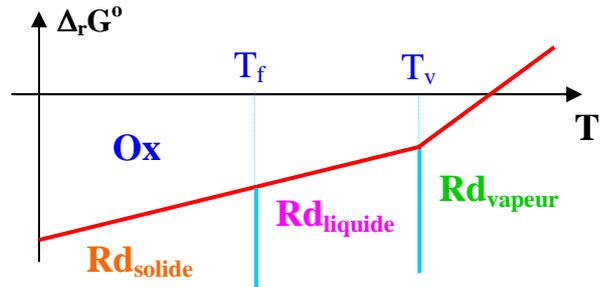
T_v étant la température de vaporisation du réducteur.

L'approximation d'Ellingham reste valable : $\Delta_r H_3^o$ et $\Delta_r S_3^o$ restent constants quand la température augmente.

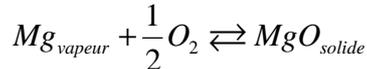


Comme $\Delta_r S_3^o < \Delta_r S_2^o$ la rupture de pente est sensible. A la température de vaporisation du réducteur, il y a donc une rupture de pente de la droite d'Ellingham.

La pente est plus forte car $-\Delta_r S_3^o > -\Delta_r S_2^o$



Exemple :

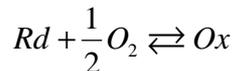


$$\Delta_r S^o = S_{MgO}^o - \frac{1}{2} S_{O_2}^o - S_{Mg}^o \approx -\frac{1}{2} S_{O_2}^o - S_{Mg}^o \approx -300 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3.3 Domaine de stabilité

3.3.1 Oxydant et réducteur à l'état condensés

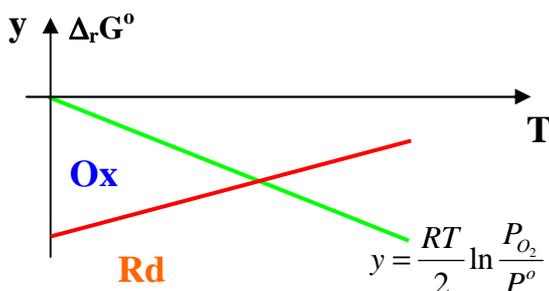
Le réducteur (métal) est solide ou liquide, l'oxyde est solide.



$$\text{l'affinité : } A = - \left(\Delta_r G^o + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^o} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad A = - \left(\Delta_r G^o - \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P^o} \right)$$

notons $y = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P^o}$ d'où $A = y - \Delta_r G^o$ et portons y sur le diagramme d'Ellingham :

c'est une droite passant par l'origine et de pente $\frac{R}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P^o}$



la variance est $v = 2 + 2 - 3 = 1$. Lorsque l'équilibre est établi, il existe donc une relation entre

la pression et la température. C'est évidemment la loi d'action de masse : $\left(\frac{P_{O_2}}{P^o} \right)^{\frac{1}{2}} = K(T)$

À l'équilibre la pression partielle d'oxygène est $P_{O_2} = P_e$. P_e est appelée pression de corrosion.

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K \text{ on peut donc écrire } \Delta_r G^\circ = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_e}{P^\circ}$$

La droite d'Ellingham est donc également représentée par $z = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_e}{P^\circ}$ (P_e dépend de T)

et comme $A = y - \Delta_r G^\circ$
$$A = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P_e}$$

- si $y > \Delta_r G^\circ$ $A > 0$ donc $Rd + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow Ox$
 $P_{O_2} > P_e$ c'est la partie au-dessus de la droite d'Ellingham : domaine de l'oxydant.
- si $y < \Delta_r G^\circ$ $A < 0$ donc $Rd + \frac{1}{2} O_2 \leftarrow Ox$
 $P_{O_2} < P_e$ c'est la partie au-dessous de la droite d'Ellingham : domaine du réducteur.
- si $y = \Delta_r G^\circ$ $A = 0$ donc équilibre $P_{O_2} = P_e$ c'est la droite d'Ellingham.

Remarque : les réactions sont totales ; la droite d'Ellingham ne délimite donc pas des domaines de prédominance, mais des domaines d'existence exclusive. Dans le domaine de l'oxydant, le réducteur ne peut être présent à l'équilibre, même en quantité infime.

3.3.2 Oxydant à l'état gazeux

C'est le cas du monoxyde de carbone : $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$

La variance $v = 2 + 2 - 2 = 2$

On peut fixer indépendamment la température T et la pression partielle de monoxyde de carbone P_{CO} .

Pour simplifier l'étude, supposons dans la suite que $P_{CO} = P^\circ = 1$ bar

L'entropie de réaction standard : $\Delta_r S^\circ = S_{CO}^\circ - S_C^\circ - \frac{1}{2} S_{O_2}^\circ$

O_2 et CO sont gazeux, les entropies molaires standard sont donc sensiblement égales.

$$S_{O_2}^\circ \approx S_{CO}^\circ \approx 200 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

d'où $\Delta_r S^\circ = +100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

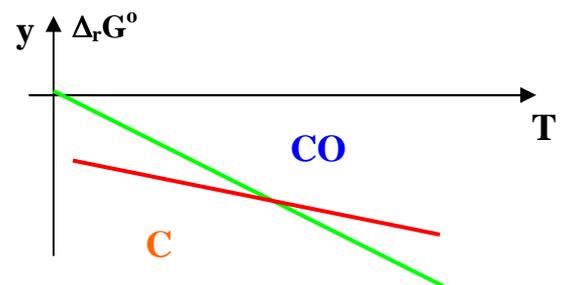
et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ \approx \Delta_r H^\circ - 100T$

l'affinité :
$$A = - \left(\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right)^{-\frac{1}{2}} \right)$$

$$A = - \left(\Delta_r G^\circ - \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) \text{ (car } P_{CO} = P^\circ = 1 \text{ bar)}$$

comme précédemment, notons $y = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ}$ d'où

$A = y - \Delta_r G^\circ$ et portons y sur le diagramme d'Ellingham



la pression partielle d'oxygène P_{O_2} est liée à la température : $\frac{P_{CO}}{P^o} \sqrt{\frac{P^o}{P_{O_2}}} = K(T)$ et comme

$$P_{CO} = P^o \quad \sqrt{\frac{P^o}{P_{O_2}}} = K(T)$$

A l'équilibre la pression partielle d'oxygène est $P_{O_2} = P_e$

$\Delta_r G^o = -RT \ln K$ on peut donc écrire $\Delta_r G^o = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_e}{P^o}$ (c'est la droite d'Ellingham)

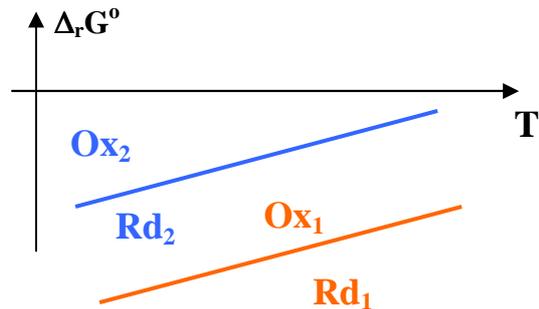
et comme $A = y - \Delta_r G^o$ $A = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P_e}$

- si $y > \Delta_r G^o$ $A > 0$ donc $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ $P_{O_2} > P_e$ c'est la partie au-dessus de la droite d'Ellingham : domaine de l'oxydant CO.
- si $y < \Delta_r G^o$ $A < 0$ donc $C + \frac{1}{2} O_2 \leftarrow CO$ $P_{O_2} < P_e$ c'est la partie au-dessous de la droite d'Ellingham : domaine du réducteur C.
- si $y = \Delta_r G^o$ $A = 0$ donc équilibre $P_{O_2} = P_e$ c'est la droite d'Ellingham.

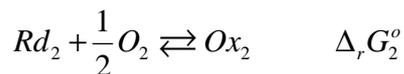
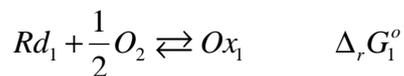
Remarque : La droite d'Ellingham départage des domaines de prédominance car CO peut exister dans le domaine de C avec une pression partielle inférieure à 1 bar.

3.4 Utilisation du diagramme d'Ellingham

On étudie la coexistence de deux couples redox



3.4.1 Sans changement de phase à l'état condensé



Les deux droites d'Ellingham sont sensiblement parallèles : $p \approx 100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Les quatre phases ne peuvent pas coexister. (Il faudrait que les deux droites se coupent)

Ox_2 et Rd_1 ont des domaines disjoints. La réaction va donc être totale jusqu'à disparition complète de l'un d'eux car chaque domaine est un domaine d'exclusion. C'est la valeur de P_{O_2} situé sur la droite de corrosion qui permet de savoir dans quel domaine on se place.

si $\Delta_r G_2^o > \Delta_r G_1^o$



D'où l'affinité : $A = -(\Delta_r G^o + RT \ln Q)$

Tous les éléments sont en phase condensée donc $Q=1$.

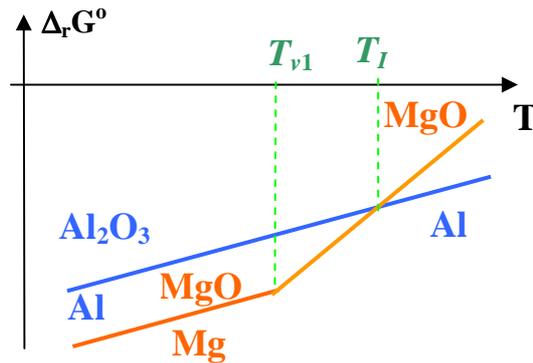
donc $A > 0$: la réaction évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$ et c'est Ox_2 qui disparaît si Rd_1 est en quantité suffisante.

Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite d'Ellingham se situe en dessous de la sienne. (il faut parfois, cependant, tenir compte de problèmes de cinétique)

3.4.2 Avec changement de phase

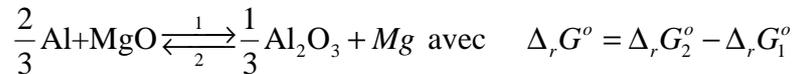
Le changement de phase d'un élément d'un des couples provoque une rupture de pente et les deux droites d'Ellingham ne seront plus parallèles.

Exemple :



Le point d'intersection des deux droites correspond à la température $t_I = 1227^\circ\text{C}$

L'équilibre entre les deux couples :



évolue dans un sens qui dépend de la température :

- si $T < T_I$ $\frac{2}{3}\text{Al} + \text{MgO} \xleftarrow[2]{1} \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$
- si $T > T_I$ $\frac{2}{3}\text{Al} + \text{MgO} \xrightarrow[2]{1} \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}$
- A $T = T_I$ $\Delta_r G^o = 0$ c'est la température d'inversion.

3.5 Pyroméallurgie du zinc

Rappel : A partir du minerai, on procède

- au broyage
- à la flottation
- au grillage : obtention de calcine ZnO

La calcine sera réduite par du carbone ou du monoxyde de carbone, selon la température. La superposition des diagrammes d'Ellingham des deux couples permettra de connaître les conditions pour obtenir du zinc métallique.

3.5.1 Diagramme d'Ellingham du zinc

Données thermodynamiques à 298 K

	Zn _{solide}	ZnO _{solide}	O ₂
H° (kJmol ⁻¹)	0	-350,5	0
S° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	41,6	43,6	205

Zinc	Fusion	Vaporisation
Température (K)	693	1180
Chaleur latente (kJmol ⁻¹)	6,7	115

ZnO est toujours solide dans le domaine où on opère.

- $T < 693\text{K}$ $\text{Zn}_{\text{solide}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}_{\text{solide}}$
 Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r H_1^\circ = H_{\text{ZnO}}^\circ - H_{\text{Zn}}^\circ - \frac{1}{2}H_{\text{O}_2}^\circ = -350,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S_{\text{ZnO}}^\circ - S_{\text{Zn}}^\circ - \frac{1}{2}S_{\text{O}_2}^\circ = -100,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_1^\circ = -350,5 + 0,1005T \Big|_{-280,9}^{-280,9} \quad (\text{en kJmol}^{-1})$$
- $693\text{K} < T < 1180\text{K}$ $\text{Zn}_{\text{liquide}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}_{\text{solide}}$

$$\Delta_r H_2^\circ = \Delta_r H_1^\circ - L_f = -357,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

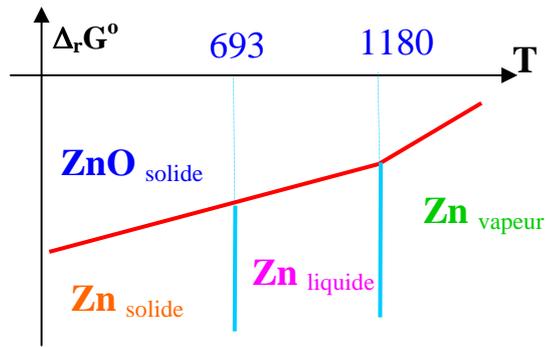
$$\Delta_r S_2^\circ = \Delta_r S_1^\circ - \frac{L_f}{T_f} = -110,2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -357,2 + 0,1102T \Big|_{-280,9}^{-227,2} \quad (\text{en kJmol}^{-1})$$
- $T > 1180\text{K}$ $\text{Zn}_{\text{vapeur}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ZnO}_{\text{solide}}$

$$\Delta_r H_3^\circ = \Delta_r H_2^\circ - L_v = -472 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^\circ = \Delta_r S_2^\circ - \frac{L_v}{T_v} = -207 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -472 + 0,207T \Big|_{-227,2} \quad (\text{en kJmol}^{-1})$$

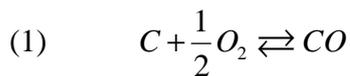


La réduction n'est possible qu'avec un réducteur dont la droite d'Ellingham est située en dessous de celle calculée.

3.5.2 Droites d'Ellingham des couples C/CO et C/CO₂

Données thermodynamiques à 298 K

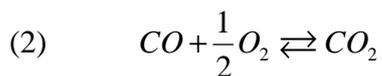
	C solide	CO gaz	CO ₂ gaz	O ₂
H° (kJmol ⁻¹)	0	-110,5	-393,6	0
S° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	5,7	197,6	213,6	205



$$\Delta_r H_1^\circ = H_{CO}^\circ - H_C^\circ - \frac{1}{2}H_{O_2}^\circ = -110,5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = S_{CO}^\circ - S_C^\circ - \frac{1}{2}S_{O_2}^\circ = 89 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

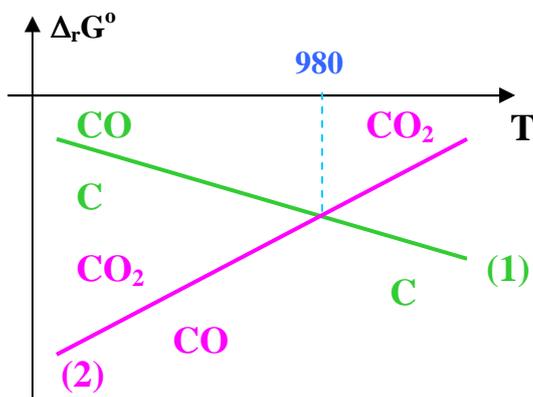
$$\Delta_r G_1^\circ = -110,5 - 0,089T \quad (\text{en kJmol}^{-1})$$



$$\Delta_r H_2^\circ = H_{CO_2}^\circ - H_{CO}^\circ - \frac{1}{2}H_{O_2}^\circ = -283 \text{ kJmol}^{-1}$$

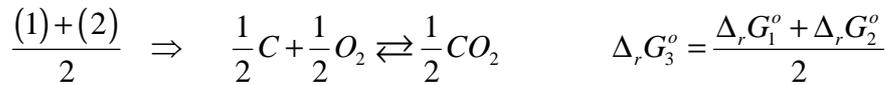
$$\Delta_r S_2^\circ = S_{CO_2}^\circ - S_{CO}^\circ - \frac{1}{2}S_{O_2}^\circ = -87 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^\circ = -283 + 0,087T \quad (\text{en kJmol}^{-1})$$

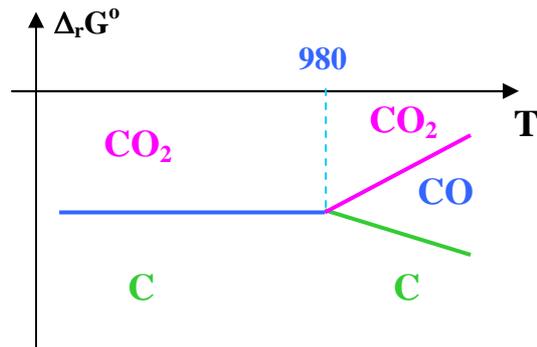


L'intersection des deux droites se fait à la température $T_1=980\text{K}$

- $T > 980\text{K}$ En présence de carbone sur la droite (1) CO prédomine, mais CO_2 existe en faible quantité.
- $T < 980\text{K}$ CO se trouve dans deux domaines de prédominance disjoints : il se dismute



$\Delta_r G_3^o = -196,7 - 0,0015T$ (en kJmol^{-1}) la pente est pratiquement nulle.



CO n'est stable que pour $T > 980\text{K}$
(en fait, il est dans un état métastable à basse température, pour des raisons de cinétique)

3.5.3 Réduction de ZnO par le carbone

La droite d'Ellingham séparant les domaines ZnO et $\text{Zn}_{\text{vapeur}}$ coupe la droite séparant C et CO au point A ($T_A = 1217\text{K}$) et la droite séparant CO et CO_2 au point B ($T_B = 1562\text{K}$)
Ce diagramme montre que :

- pour aucune température, le couple C/ CO_2 ne peut réduire ZnO.
- le couple C/CO peut réduire ZnO si $T > T_A$.

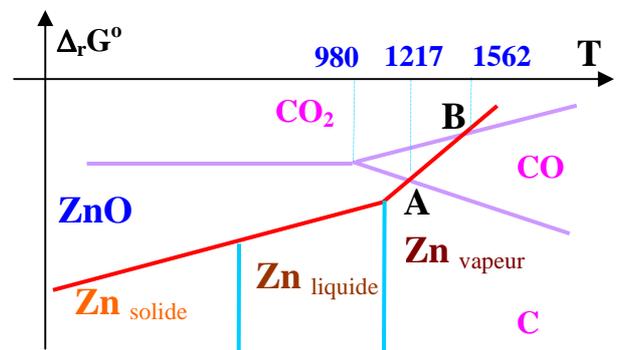


Température d'inversion : $T_A = 1217\text{K}$

- Le couple CO/ CO_2 peut réduire ZnO si $T > T_B$.



Température d'inversion : $T_B = 1562\text{K}$



3.6 Application

Lecture d'un diagramme d'Ellingham

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

1) Ecrire les équations de formation de ces oxydes. En déduire le graphe représentatif du couple CO/C .

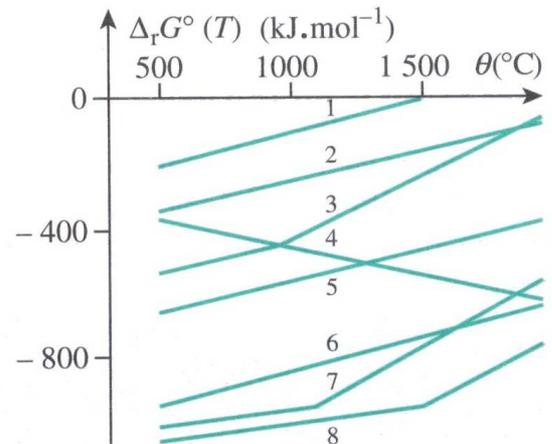
2) L'oxyde de cuivre oxyde tous les corps simples considérés ; de même, le calcium réduit tous les oxydes.

Identifier le graphe caractéristique de chacun des couples CaO/Ca et CuO/Cu .

3) Quelle que soit la température, le vanadium réduit l'oxyde de 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.

a) Compléter l'identification des graphes.

b) Formaliser, dans les conditions d'Ellingham, les équations bilans de réduction de ZnO par le vanadium et le nickel.



Réponses :

4 : CO/C

1 : CuO/Cu

8 : CaO/Ca

3 : ZnO/Zn

7 : MgO/Mg

5 : $\text{V}_2\text{O}_5/\text{V}$

2 : NiO/Ni

6 : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Table des matières

<u>1</u>	<u>Activité.....</u>	<u>1</u>
1.1	Gaz parfait	1
1.2	Gaz réel.....	2
1.3	Phase condensée : corps pur solide ou liquide.....	2
1.3.1	Equilibre avec la vapeur saturante	2
1.3.2	Le solide (ou le liquide) n'est pas en équilibre avec sa vapeur saturante.....	3
1.4	Solution.....	3
<u>2</u>	<u>Equilibres chimiques</u>	<u>4</u>
2.1	Grandeur de réaction.....	4
2.2	Affinité.....	6
2.3	Loi d'action de masse.	7
2.3.1	Equilibre gazeux	7
2.3.2	Equilibre hétérogène	7
2.3.3	Equilibre en solution	8
2.4	Formule de Van't Hoff	8
2.5	Création d'entropie	9
2.6	Loi de modération.....	9
2.6.1	Loi de Van't Hoff	9
2.6.2	Loi de Le Châtelier	10
2.7	Equilibre Redox.....	11
<u>3</u>	<u>Diagramme d'Ellingham.....</u>	<u>13</u>
3.1	Définition.....	13
3.2	Construction.....	13
3.2.1	Réducteur solide	13
3.2.2	Réducteur liquide	14
3.2.3	Réducteur vapeur	14
3.3	Domaine de stabilité	15
3.3.1	Oxydant et réducteur à l'état condensés.....	15
3.3.2	Oxydant à l'état gazeux	16
3.4	Utilisation du diagramme d'Ellingham.....	17
3.4.1	Sans changement de phase à l'état condensé	17
3.4.2	Avec changement de phase	18
3.5	Pyrométallurgie du zinc	19
3.5.1	Diagramme d'Ellingham du zinc	19
3.5.2	Droites d'Ellingham des couples C/CO et C/CO ₂	20
3.5.3	Réduction de ZnO par le carbone	21
3.6	Application	22