

## Diagrammes d'Ellingham

### 1) Diagramme d'Ellingham du plomb

On donne :

	PbO(s)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	Pb(s)	PbO <sub>2</sub> (s)	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	- 218,2	- 718,7		- 277,5	
$S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	67,6	211,4	64,8	68,6	205,0

On donne également la température de fusion du plomb : 600 K, ainsi que son enthalpie standard de fusion : 5,1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

a) Tracer le diagramme d'Ellingham du Plomb.

b) Dans un récipient initialement vide de 1,00 litre, on introduit 1,00 mole de PbO(s) et 1,00 mole de PbO<sub>2</sub>(s). Déterminer l'état final (quantité de chaque solide, liquide présent et pression de dioxygène) dans le cas où l'on maintient la température à 1000 K.

### 2) Réduction de l'oxyde d'aluminium

On donne les températures de fusion et d'ébullition standard des deux métaux :  $T_{fus}(Mg) = 923$  K et  $T_{fus}(Al) = 933$  K ;  $T_{vap}^\circ(Mg) = 1380$  K et  $T_{vap}^\circ(Al) = 2723$  K. Les deux oxydes sont solides sur tout l'intervalle de température considéré.

On donne également les enthalpies standard de formation (en kJ.mol<sup>-1</sup>) et les entropies standard absolues (en J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) :  $\Delta_f H^\circ$  : Mg(l) : 9,2 ; MgO(s) : - 601,5 et  $S^\circ$  : Mg(l) : 42,7 ; MgO(s) : 27,0 ; O<sub>2</sub>(g) : 205,0.

On donne également l'enthalpie standard de vaporisation du Magnésium : 137,9 kJ.mol<sup>-1</sup>. Pour la réaction :  $2 Al(l) + \frac{3}{2} O_2(g) = Al_2O_3(s)$  :  $\Delta_r G^\circ(T) = - 1696 + 0,336 T$  (en kJ.mol<sup>-1</sup>,  $T$  étant en K). Tracer entre 1000 et 2000 K le diagramme d'Ellingham du magnésium et de l'aluminium pour une demi-mole de dioxygène. Commenter le diagramme obtenu.

3) Données :

Réaction	$\Delta_r G^\circ(300 K)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r G^\circ(1300 K)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$4 Cu(s) + O_2(g) = 2 Cu_2O(s)$	- 300	- 260
$2 Cu(s) + O_2(g) = 2 CuO(s)$	- 160	- 80

Réaction	$\Delta_r G^\circ(T)$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
$2 H_2(g) + O_2(g) = 2 H_2O(g)$	- 490 + 0,10 T
$4 Fe_3O_4(s) + O_2(g) = 6 Fe_2O_3(s)$	- 484 + 0,28 T

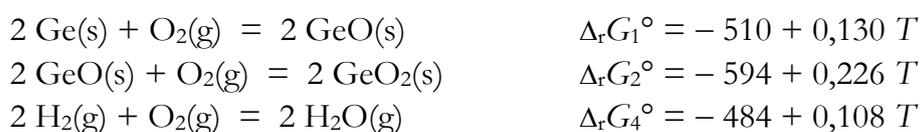
a) Tracer le diagramme d'Ellingham du cuivre et ajouter les couples H<sub>2</sub>O(g)/H<sub>2</sub>(g) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s).

b) Que donne la réaction entre H<sub>2</sub>(g) et CuO(s) ?

c) Qu'obtient-on par réaction entre Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s) et CuO(s) ?

d) A 1300 K, calculer la pression de O<sub>2</sub> d'équilibre entre Cu<sub>2</sub>O(s) et CuO(s).

4) Dans les équations suivantes, le germanium et ses oxydes sont solides, les autres constituants sont gazeux. On donne les enthalpies libres standard en kJ.mol<sup>-1</sup> :



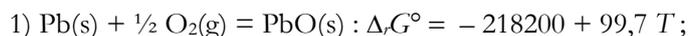
Tracer le diagramme d'Ellingham du germanium et de l'hydrogène et commenter en donnant les réactions possibles.

5) En présence de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{Cu}(\text{s})$  peut donner  $\text{CuCl}(\text{s})$  et  $\text{CuCl}_2(\text{s})$ .

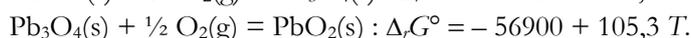
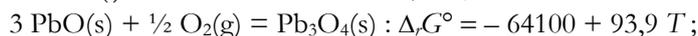
Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant (on se place évidemment dans l'approximation du même nom).

On donne pour  $\text{CuCl}(\text{s})$  :  $S^\circ = 86 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ = -137 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; pour  $\text{CuCl}_2(\text{s})$  :  $S^\circ = 108 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^\circ = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ; pour  $\text{Cu}(\text{s})$  :  $S^\circ = 33 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ; pour  $\text{Cl}_2(\text{g})$  :  $S^\circ = 223 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . Y a-t-il dismutation ?

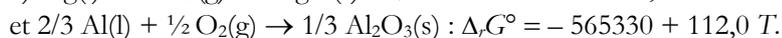
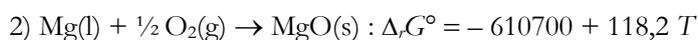
On fait circuler du dichlore sous 1 bar dans une canalisation en cuivre à  $80^\circ\text{C}$ . Le cuivre est-il attaqué ? si oui, sous quelle forme ?



avec  $\text{Pb}(\text{l}) : \Delta_r G^\circ = -223300 + 108,2 T$  ;



Il n'y a pas de dismutation.



Mg peut réduire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais Al ne peut réduire MgO sur cet intervalle de T.

4)  $2(3) = (1) + (2)$  d'où  $\Delta_r G_3^\circ = -552 + 0,178 T$ . On a des domaines de stabilité ; deux espèces ne coexistent que sur les droites. Les trois segments sont concourants (en 875 K) car (3) est une moyenne barycentrique de (1) et (2).

