

Diagrammes d'Ellingham

1) Diagramme d'Ellingham du plomb

On donne :

	PbO(s)	Pb ₃ O ₄ (s)	Pb(s)	PbO ₂ (s)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 218,2	- 718,7		- 277,5	
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	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⁻¹.

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 PbO₂(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⁻¹) et les entropies standard absolues (en J.K⁻¹.mol⁻¹) : $\Delta_f H^\circ$: Mg(l) : 9,2 ; MgO(s) : - 601,5 et S° : Mg(l) : 42,7 ; MgO(s) : 27,0 ; O₂(g) : 205,0.

On donne également l'enthalpie standard de vaporisation du Magnésium : 137,9 kJ.mol⁻¹. 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⁻¹, 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 ⁻¹)	$\Delta_r G^\circ(1300 K)$ (kJ.mol ⁻¹)
$4 Cu(s) + O_2(g) = 2 Cu_2O(s)$	- 300	- 260
$2 Cu(s) + O_2(g) = 2 CuO(s)$	- 160	- 80

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

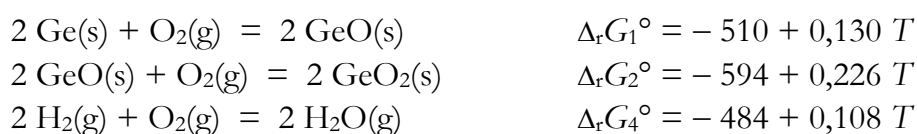
a) Tracer le diagramme d'Ellingham du cuivre et ajouter les couples H₂O(g)/H₂(g) et Fe₂O₃(s)/Fe₃O₄(s).

b) Que donne la réaction entre H₂(g) et CuO(s) ?

c) Qu'obtient-on par réaction entre Fe₃O₄(s) et CuO(s) ?

d) A 1300 K, calculer la pression de O₂ d'équilibre entre Cu₂O(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⁻¹ :



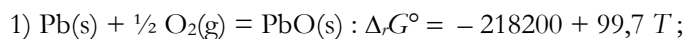
Tracer le diagramme d'Ellingham du germanium et de l'hydrogène et commenter en donnant les réactions possibles.

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

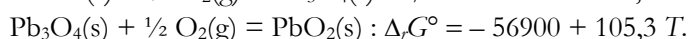
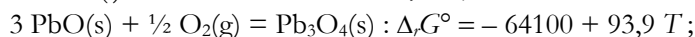
Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant (on se place évidemment dans l'approximation du même nom).

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 ?

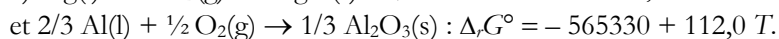
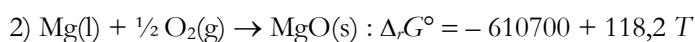
On fait circuler du dichlore sous 1 bar dans une canalisation en cuivre à 80°C . Le cuivre est-il attaqué ? si oui, sous quelle forme ?



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



Il n'y a pas de dismutation.



Mg peut réduire Al_2O_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).

