Diagrammes d'Ellingham

1 Oxydation par voie sèche

1.1 Les oxydes

Un oxyde est une espèce chimique du type M_xO_y tel que $no(O) = -II$

1.2 Réaction de formation des oxydes

Un réducteur contient un élément dont le *no* peut augmenter.

Un oxydant contient un élément dont le *no* peut diminuer.

Formation des oxydes à partir de O_2 :

$$Red + O_{2(g)} = Ox \qquad \text{Couple Ox/Red } M_xO_y/M \text{ (ou } M_xO_y/M_{x'}O_{y'})$$

Les réactions d'oxydation n'ont pas lieu en solution aqueuse. Elles se déroulent par voie sèche.

2 Tracé des diagrammes d'Ellingham

2.1 Définition

Soit le couple oxydo-réducteur M_xO_y/M (ou $M_xO_y/M_{x'}O_{y'}$). Le diagramme d'Ellingham de ce couple consiste à tracer le $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de T pour la réaction de formation de l'oxyde à partir d'une mole de 0_2, en utilisant pour chaque température la forme la plus stable de M et M_xO_y : s, l, g.

$\Delta_r G^0(T)$ est une fonction continue de T.

2.2 Approximation d'Ellingham

On constate que pour les domaines de température envisagés, $\Delta_r H^0_{(j)}(T)$ et $\Delta_r S^0_{(j)}(T)$ dépendent assez peu de T. On les supposera donc constants, en prenant en général leurs valeurs à $298K$.

Le diagramme d'Ellingham sera une suite continue de fonctions affines.

2.3 Changement d'état

Un changement d'état implique un changement de pente. Le signe de la pente est le signe de $\left(-\Delta_r S^0_{(j)}\right)$. $\Delta_r S^0_{(j)}$ est du signe de $\sum \nu_{\text{gaz}}$.

Calcul du changement de pente :

$$\begin{array}{ll} (1) & Red_{(s)} + O_{2(g)} = Ox_{(s)} \\ (2) & Red_{(l)} + O_{2(g)} = Ox_{(s)} \\ (fus) & Red_{(s)} = Red_{(l)} \\ (2) = (1) - (fus) & \end{array}$$

Donc $\Delta_r S^0_2 = \Delta_r S^0_1 - \Delta_{fus} S^0$ et par conséquent : pente 2 = pente 1 + $\underbrace{\Delta_{fus} S^0}_{\substack{\text{augmentation} \\ \text{de pente}}}$

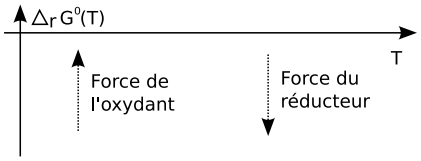
Une fusion ou une vaporisation du réducteur provoquera une augmentation de la pente. Une fusion ou une vaporisation de l'oxydant provoquera une diminution de la pente.

3 Utilisation des diagrammes

3.1 Pression de corrosion

M et M_xO_y sont à l'état condensé et non miscibles. À l'équilibre entre M, O_2 et M_xO_y à T, K^0 est vérifiée : $K^0 = \dfrac{P_0}{P_{O_2}}$ donc le choix de T par l'opérateur impose la valeur en pression de dioxygène. Cette pression d'équilibre s'appelle la pression de corrosion.

La pression de corrosion est d'autant plus faible que la droite d'Ellingham est basse. Plus cette pression est faible, plus l'oxydation est facile, et plus le réducteur est fort.

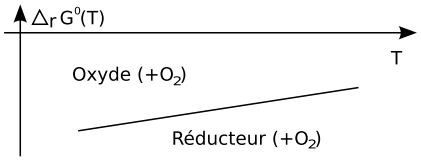


3.2 Domaine d'existence des phase condensées

Si l'opérateur met en présence le métal M, O_2 et M_xO_y à T donnée et P_{O_2} imposée par l'opérateur : $\mathcal{A} = RT \ln \dfrac{P_{O_2(\text{imposée})}}{P_{O_2(\text{eq})}}$. Si $P_{O_2(\text{imposée})} > P_{O_2(\text{eq})}$, $\mathcal{A} > 0$, la réaction se produira dans le sens 1 : il y aura formation d'oxyde jusqu'à ce que mort de réactif s'ensuive : on est dans le domaine d'existence de l'oxyde.

Représentation graphique : en posant $y = RT \ln \dfrac{P_{O_2}}{P_0}$:

- $\mathcal{A} > 0$ donc $y > \Delta_r G^0$ et coexistence {oxyde+O_2}.
- $\mathcal{A} < 0$ donc $y < \Delta_r G^0$ et coexistence {réducteur+O_2}

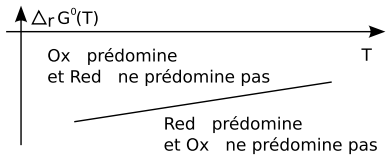


Plus la droite est haute, plus l'oxydant est fort (et le réducteur faible) et vice et versa.

Pour un oxydant condensé, le domaine d'existence est au dessus de la droite d'Ellingham. Pour un réducteur condensé, le domaine d'existence est au dessous de la droite d'Ellingham. En un point de la droite d'Ellingham, il y a équilibre.

3.3 Cas où une espèce au moins est gazeuse

L'opérateur peut choisir T et P_{O_2} indépendament pour obtenir un équilibre.
On parlera donc de domaine de prédominance plutôt que d'existence.



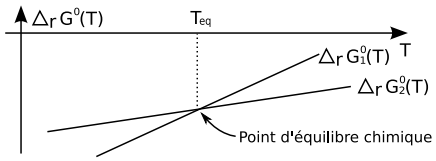
Par abus de langage, on parle parfois de domaine de stabilité ou d'existence.

3.4 Réduction entre 2 couples redox en phases condensées pures

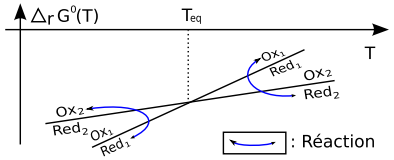
$$Red_1 + O_{2(g)} = Ox_1 \qquad (1)$$
$$Red_2 + O_{2(g)} = Ox_2 \qquad (2)$$

$$Red_1 + Ox_2 = Red_2 + Ox_1 \qquad (3)$$

À l'équilibre, $K_3^0 = 1$: la température est imposée, $T_{eq} = T_i$ (température d'inversion pour l'équilibre (3)).



La réaction a lieu si les domaines d'existence sont disjoints.



- Si $T < T_i$, $\mathcal{A} > 0$: la réaction a lieu dans le sens direct, elle est totale.
- Si $T > T_i$, $\mathcal{A} < 0$: la réaction a lieu dans le sens indirect, elle est totale.
- Si $T = T_i$, il y a coexistence des 4 espèces.

3.5 Réduction entre 2 couples dont une espèce au moins est gazeuse

La réaction entre un oxydant et un réducteur de 2 couples dont au moins une espèce est gazeuse sera d'autant plus avancée à l'équilibre que les domaines d'existence/prédominance seront disjoints.