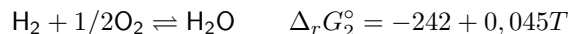
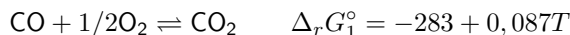


Exercices : 30 - Diagrammes d'Ellingham

1. Obtention de dihydrogène H₂

Pour les deux réactions suivantes, on donne en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



En déduire les conditions opératoires d'obtention de H₂ à partir de CO et H₂O.

2. Contraintes expérimentales et diagramme d'Ellingham

On désire préparer un oxyde de titane, Ti₂O₃, à partir d'un mélange de Ti₂O₃ et de Ti₃O₅. Ce mélange est placé dans un tube en silice SiO₂ contenant de la poudre de manganèse Mn. Le tout est chauffé vers 1300 K.

1. Justifier l'emploi des matériaux : SiO₂ et Mn.
2. Pourrait-on utiliser l'aluminium à la place du manganèse ?

On donne en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour 1 mole de O₂ :

Ti₃O₅/Ti₂O₃ : $-710 + 0,160T$; SiO₂/Si : $-858 + 0,182T$; MnO/Mn : $-770 + 0,150T$; Al₂O₃/Al : $-1120 + 0,209T$.

Réponses : Ti₃O₅ oxyde Mn sans réagir avec SiO₂, non car SiO₂ réagit sur Al.

3. Diagramme du mercure Hg

Pour le mercure et son oxyde, on donne à 25 °C :

	Hg _{liquide}	Hg _{gaz}	HgO _{solide}	O _{2gaz}
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	60,7	-90,8	0
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	77,4	174,9	72,0	205,0

1. Établir l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction pour : $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{HgO}$ selon l'état physique du mercure.
2. Tracer le diagramme d'Ellingham et en déduire la température d'ébullition normale du mercure.
3. Rechercher la température à laquelle l'oxyde mercurique est en équilibre avec le mercure en présence d'air sous 1 bar.

Réponses : liquide $\Delta_r G_1^\circ = -181,6 + 0,2158T$, gaz $\Delta_r G_2^\circ = -303,0 + 0,4108T$, $T_{eb} = 623 \text{ K}$, $y_{\text{O}_2} = -0,0134T$ intersection avec $\Delta_r G_2^\circ$ à $T_i = 714 \text{ K}$.

4. Diagramme du germanium Ge

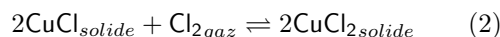
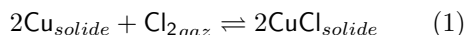
Le germanium donne deux oxydes, GeO et GeO₂. Les enthalpies libres standard de réaction pour une mole de dioxygène sont respectivement, en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pour les oxydes successifs de :

$$-510 + 0,130T \quad \text{et} \quad -552 + 0,178T$$

1. Tracer le diagramme d'Ellingham du germanium et de ses oxydes. Le monoxyde de germanium de dismuté-t-il ?
2. On oxyde le germanium par de l'air sous une pression de 1 bar. Quel oxyde obtient-on selon la température ?

5. Diagramme de type Ellingham pour le dichlore Cl₂

Le dichlore réagit sur le cuivre par les deux réactions équilibrées suivantes :



1. Quelle est la variance de chacun des équilibres ? Quelle est celle du système des deux équilibres ? Conclure.
2. Établir, pour les deux réactions, l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température T . Tracer les courbes correspondantes dans l'intervalle $0 \text{ °C} - 400 \text{ °C}$.
3. Compte tenu de la position des deux courbes, quelle réaction observe-t-on dans ce domaine de température ?
4. Par analogie avec le diagramme d'Ellingham, quel est le sens physique des différents domaines et courbes du plan ainsi déterminés ? Justifier.

5. Du dichlore, sous la pression constante de 0,02 bar, circule dans une canalisation en cuivre. La température est de 80 °C. Le métal est-il attaqué? Si oui, quels sont les (ou le) produits formés?

Données :

	Cu _{solide}	CuCl _{solide}	CuCl _{2solide}	Cl _{2gaz}
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-134,8	-205,9	0
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	33,5	87,0	113,0	221,8

6. Élaboration du zinc

Données thermodynamiques :

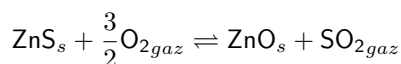
	Zn _s	Zn _{liq}	Zn _{gaz}	O _{2gaz}	ZnS _s	ZnO _s	SO _{2gaz}	CO _{gaz}	CO _{2gaz}
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	6,67	121,4	0	-202,92	-347,98	-296,90	-110,54	-393,50
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	41,63	51,25	148,50	205,03	57,74	43,51	248,53	197,90	213,63

Température de fusion du zinc sous 1 bar : $T_F = 693$ K. Température d'ébullition du zinc sous 1 bar : $T_E = 1180$ K.

La métallurgie du zinc s'effectue en deux étapes : le grillage de la blende ZnS et la réduction de l'oxyde de zinc ZnO_s qu'on étudiera successivement.

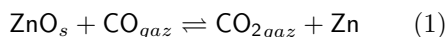
1. Grillage de la blende

Cette opération consiste à faire brûler à 1350 K la blende dans l'air pour la transformer suivant l'équation :

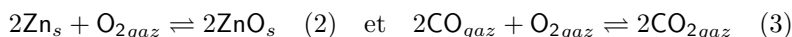


Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction en fonction de la température T .

2. Calculer la constante de la réaction à la température $T = 1350$ K. Conclure.
3. Réduction de l'oxyde de zinc et obtention du métal. Cette obtention est basée sur la réaction :



Selon la température à laquelle on opère, le zinc peut être obtenu solide, liquide ou gazeux. On se propose de faire l'étude thermodynamique de la réduction de l'oxyde de zinc. Pour atteindre ce but, on décide d'étudier en fonction de T les réactions suivantes :



À partir des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie libre standard des deux réactions en fonction de la température, en envisageant tous les états physiques possibles du zinc.

4. Représenter l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction de T entre 300 K et 1800 K. En déduire la température pour laquelle elle s'annule et conclure.

7. Réactivité du plomb

Données thermodynamiques :

	O _{2gaz}	Pb _s	PbO _s	Pb ₃ O _{4s}	PbO _{2s}
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	-219	-719	-278
S° en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	205	65	67	211	69

Par ailleurs le plomb fond à 600 K, l'enthalpie de fusion étant de $L_f = 5,1$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Construire le diagramme d'ELLINGHAM du plomb et de ces trois oxydes.
2. Observe-t-on une réaction de dismutation?
3. On traite à 700 K du plomb par de l'air sous 1 bar de pression. Quel oxyde obtient-on?
4. Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10$ L et maintenu à 700 K, on introduit 1 mol de Pb et 1 mol de O_{2gaz}. Calculer l'état final.