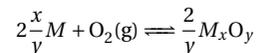


Thermochimie

IV — Les oxydes métalliques

Oxydes métalliques

La réaction de formation d'un oxyde M_xO_y à partir d'un corps simple est prise relativement à une mole de dioxygène O_2 :



C'est une réaction d'oxydoréduction par voie sèche.

Approximation d'Ellingham

Dans l'approximation d'Ellingham, on considère $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$.

Cela revient à supposer que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ(T)$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$ sont indépendantes de la température en dehors de tout changement d'état des espèces.

L'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H_{298\text{ K}}^\circ - T \Delta_r S_{298\text{ K}}^\circ.$$

- La pente est donnée par $-\Delta_r S^\circ$; elle est donc du signe de $-\Delta_r \nu(g)$, c'est-à-dire positive dans le cas où le métal et l'oxyde sont des phases condensées (on a alors $\Delta_r \nu(g) = -1$).

Diagramme d'Ellingham

Le diagramme est la représentation graphique de $\Delta_r G^\circ(T)$ pour chaque couple rédox considéré, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.

C'est une droite en l'absence de changement d'état.

Étude d'un métal et de son oxyde

Si le métal M et l'oxyde M_xO_y sont solides, l'affinité du système est

$$A(T) = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2, \text{éq}}} = y - \Delta_r G^\circ(T),$$

$$\text{avec } y = RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^\circ} \text{ et } P_{O_2, \text{éq}} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right).$$

- La variance du système vaut $\nu = 1$: la donnée de la température fixe les autres grandeurs intensives, en particulier $P_{O_2, \text{éq}}$.

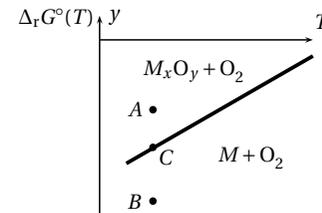
On peut alors interpréter les domaines du diagramme d'Ellingham :

Au-dessus de la courbe (A) : $P_{O_2} < P_{O_2, \text{éq}}$ et $A > 0$. Il y a rupture d'équilibre par disparition du métal, avec coexistence de l'oxyde et du dioxygène. C'est le **domaine d'existence de l'oxyde**

En-dessous de la courbe (B) : $P_{O_2} > P_{O_2, \text{éq}}$ et $A < 0$. Il y a rupture d'équilibre par disparition de l'oxyde, avec coexistence du métal et du dioxygène. C'est le **domaine d'existence du métal**

Sur la courbe (C) : $P_{O_2} = P_{O_2, \text{éq}}$ et $A = 0$. Le système est en équilibre, avec coexistence du métal, de l'oxyde et du dioxygène.

- Il faut savoir interpréter les points du diagramme en-dehors de la droite.
- Les deux domaines séparés par la droite ne sont pas des domaines de prédominance, mais des domaines d'existence exclusive.



Effet d'un changement d'état du métal ou de son oxyde

Un tel changement d'état modifie $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

La fonction $\Delta_r G^\circ$ étant continue, un changement d'état se traduit par une modification de la pente de la droite.

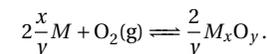
L'entropie standard de la réaction s'écrit $\Delta_r S^\circ = \frac{2}{y} S_m^\circ(M_xO_y) - \frac{2x}{y} S_m^\circ(M) - S_m^\circ(O_2)$.

La pente augmente lors de la fusion du métal et diminue lors de la fusion de l'oxyde.

- Se résultat se retrouve rapidement à partir de $S_m^\circ(\text{gaz}) \gg S_m^\circ(\text{liq}) > S_m^\circ(\text{sol})$.
- Dans la pratique, les changements d'état du métal ont lieu à des températures plus basses que ceux de l'oxyde.

Corrosion d'un métal par le dioxygène

Un métal peut être corrodé par le dioxygène s'il est oxydé selon la réaction



La pression $P_{O_2, \text{éq}}$ est appelée **pression de corrosion** à la température T .

- La pression de corrosion augmente avec la température.
- La pression de corrosion est souvent très faible : la plupart des métaux sont corrodés dans l'air.

Réduction des oxydes métalliques

Dans le diagramme d'Ellingham, un réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui, à la température T considérée.

- La réaction est totale si tous les constituants sont à l'état condensé.
- La réaction est limitée si l'un des constituants au moins est à l'état gazeux.