

## Tracé du diagramme d'Ellingham du zinc

par C. MESNIL  
Lycée Hoche - 78000 Versailles

### 1. DÉFINITION DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM [1, 3]

Le diagramme d'Ellingham est le diagramme représentant, en fonction de la température, l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^0(T)$  (ou  $-A^0(T)$ ,  $A^0(T)$  étant l'affinité standard de la réaction) :

- de réactions d'oxydation par le dioxygène, pour des équations de réactions écrites avec le même nombre stœchiométrique relatif au dioxygène (en général  $-1$  ou  $-1/2$ ),
- dans l'approximation de linéarisation de  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$ , obtenue en considérant  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  indépendants de la température  $T$ .

### 2. TRACÉ DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM DU ZINC pour $0^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$

Les changements d'état à considérer pour  $T < 1500^\circ\text{C}$  sont la fusion et la vaporisation du zinc.

**Données** à 298,15 K, sauf en ce qui concerne les enthalpies standard de fusion et de vaporisation données à la température normale de changement d'état [4]

	Zn(cr)*	ZnO(cr)*	O <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	0	- 348,3	0
$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	41,6	43,6	205
$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	419,6	1975	
$\Delta_{\text{fus}} H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	6,7		
$T_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	907		
$\Delta_{\text{vap}} H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	114,8		
* (cr) indique l'état cristallisé.			

$\Delta_r G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$  correspond à la notation de Gougenheim, recommandée par l'UICPA, donnant le quotient de la grandeur par l'unité [5].

### 2.1. $T < T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 420^\circ\text{C}$

Pour  $T < T_{\text{fus}}(\text{Zn}) = 420^\circ\text{C}$ , le couple physico-chimique considéré est  $\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{s})$ , l'équation de la réaction d'oxydation du zinc est :



L'enthalpie libre standard de cette réaction a pour expression :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \cdot \Delta_r S_1^0$$

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{ZnO}, \text{s}) - \Delta_r H^0(\text{Zn}, \text{s}) - 1/2 \Delta_f H^0(\text{O}_2, \text{g}) = -348,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^0 &= S^0(\text{ZnO}, \text{s}) - S^0(\text{Zn}, \text{s}) - 1/2 S^0(\text{O}_2, \text{g}) = 43,6 - 41,6 - 205/2 \\ &= -100,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

d'où :  $\Delta_r G_1^0 / \text{J mol}^{-1} = -348,3 \cdot 10^3 + 100,5 T / \text{K}$

Droite (1) de la figure 1.

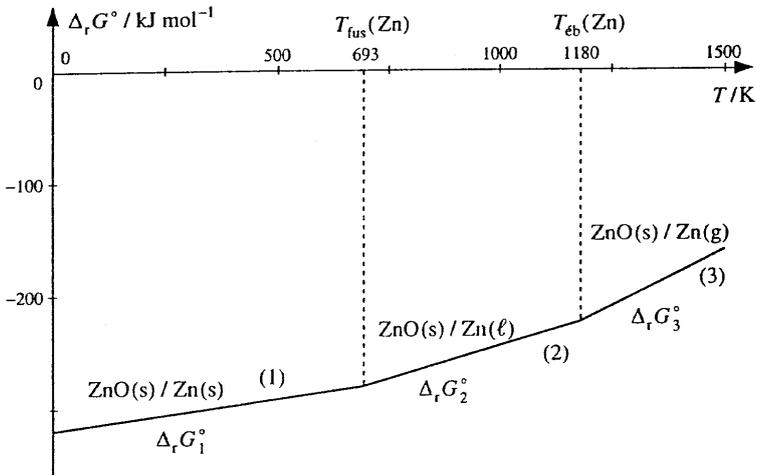


Figure 1 : Diagramme d'Ellingham du zinc.

### 2.2. $T_{\text{fus}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{vap}}(\text{Zn})$

Pour  $T_{\text{fus}}(\text{Zn}) < T < T_{\text{vap}}(\text{Zn})$ , le couple à considérer est  $\text{ZnO}(\text{s})/\text{Zn}(\text{l})$  et l'équation de réaction est :



Lors d'un changement d'état physique de l'un des constituants chimiques de la réaction d'oxydation,

- le couple (physico-chimique) oxydant/réducteur considéré est changé, de même que les valeurs  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  correspondantes ; les segments de droite représentatifs n'ont donc pas la même pente ;
- à la température de changement d'état physique, les expressions de  $\Delta_r G^0$  ont même valeur pour les deux couples ; la représentation de  $\Delta_r G^0(T)$  est continue, mais présente un point anguleux.

Nous allons justifier ces propriétés.

- Continuité des courbes :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T \cdot \Delta_r S_1^0 \quad \text{et} \quad \Delta_r G_2^0 = \Delta_r H_2^0 - T \cdot \Delta_r S_2^0$$

Soit (fus) l'équation correspondant à la fusion du zinc :



(fus) se déduit des équations (1) et (2) par la combinaison :

$$\text{(fus)} = (1) - (2)$$

$$\Delta_{\text{fus}} G^0(\text{Zn}) = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = \mu^0(T, \text{Zn}, \text{l}) - \mu^0(T, \text{Zn}, \text{s}).$$

A la température de fusion du métal, l'équilibre (fus) est réalisé, donc  $\Delta_{\text{fus}} G(\text{Zn}, T = T_{\text{fus}}) = 0$ . L'équilibre est considéré sous  $p = p^0 = 1$  bar. Ici, de plus, le zinc solide et le zinc liquide sont des phases condensées pures, donc  $\Delta_{\text{fus}} G(\text{Zn}, T = T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}} G^0(\text{Zn}, T = T_{\text{fus}}) = 0$ .

D'où :

$$\Delta_r G_1^0(T_{\text{fus}}) = \Delta_r G_2^0(T_{\text{fus}})$$

- Changement de pente de la courbe  $\Delta_r G^0(T)$  pour  $T = T_{\text{fus}}$  :

$$\Delta_{\text{fus}} G^0(T_{\text{fus}}) = \Delta_{\text{fus}} H^0 - T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} S_0 = 0$$

$\Delta_{\text{fus}} H^0$  est l'enthalpie standard de fusion du zinc<sup>1</sup>.

$$\Delta_{\text{fus}} S^0 = \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn})/T_{\text{fus}} = \Delta_r S_1^0 - \Delta_r S_2^0$$

d'où :

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn})/T_{\text{fus}}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn})/T_{\text{fus}} > 0$$

aussi  $\Delta_{\text{fus}} S^0$  est positif.

Dans le cas fréquent, pour les réactions d'oxydation, où  $\Delta_r S^0$  est négatif,  $\Delta_r S_2^0$  est plus négatif que  $\Delta_r S_1^0$ , la pente de  $\Delta_r G_2^0$  est donc plus positive que celle de  $\Delta_r G_1^0$ . Plus l'enthalpie standard de changement d'état est grande, plus la rupture de pente de  $\Delta_r G^0(T)$  est forte.

$$(2) = (1) - (\text{fus})$$

d'où :  $\Delta_r H_2^0 = \Delta_r H_1^0 - \Delta_{\text{fus}} H^0(\text{Zn}) = -348,3 - 6,7 = -355,0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Pour  $T = T_{\text{fus}}(\text{Zn})$  sous  $p = p^0$ ,  $\Delta_{\text{fus}} G^0 = 0 = \Delta_{\text{fus}} H^0 - T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} S^0$

d'où :  $\Delta_{\text{fus}} S^0 = \Delta_{\text{fus}} H^0/T_{\text{fus}} = 6,7 \cdot 10^3/693 = 9,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_2^0 = \Delta_r S_1^0 - \Delta_{\text{fus}} S^0 = -100,5 - 9,7 = -110,2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^0/\text{J mol}^{-1} = -355,0 \cdot 10^3 + 110,2 T/\text{K}$$

Droite (2) de la figure 1.

Pour  $T = T_{\text{fus}}$ , on peut vérifier que :

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0 = -278,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

---

1. L'enthalpie standard de changement d'état physique est définie sous pression  $p^0 = 1 \text{ bar}$  et assimilable à la chaleur latente molaire (définie sous pression d'une atmosphère ;  $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$ ).

### 2.3. $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) < T < 1500^\circ\text{C}$

Pour  $T_{\text{vap}}(\text{Zn}) < T < 1500^\circ\text{C}$ , l'équation de réaction à considérer est :



Soit (vap) l'équation correspondant à la vaporisation du zinc :



$$(3) = (2) - (\text{vap})$$

d'où :  $\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_2^0 - \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Zn}) = -355,0 - 114,8 = -469,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Calculons  $\Delta_r S_3^0$  en écrivant que  $\Delta_r G_2^0 = \Delta_r G_3^0$  à  $T = T_{\text{vap}}(\text{Zn})$  :

$$\Delta_r H_2^0 - T_{\text{vap}} \cdot \Delta_r S_2^0 = \Delta_r H_3^0 - T_{\text{vap}} \cdot \Delta_r S_3^0$$

$$\Delta_r S_3^0 = \Delta_r S_2^0 + (\Delta_r H_3^0 - \Delta_r H_2^0) / T_{\text{vap}} = \Delta_r S_2^0 - \Delta_{\text{vap}} H^0 / T_{\text{vap}}$$

$$= -110,2 - 114,8 \cdot 10^3 / 1180 = -207,5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

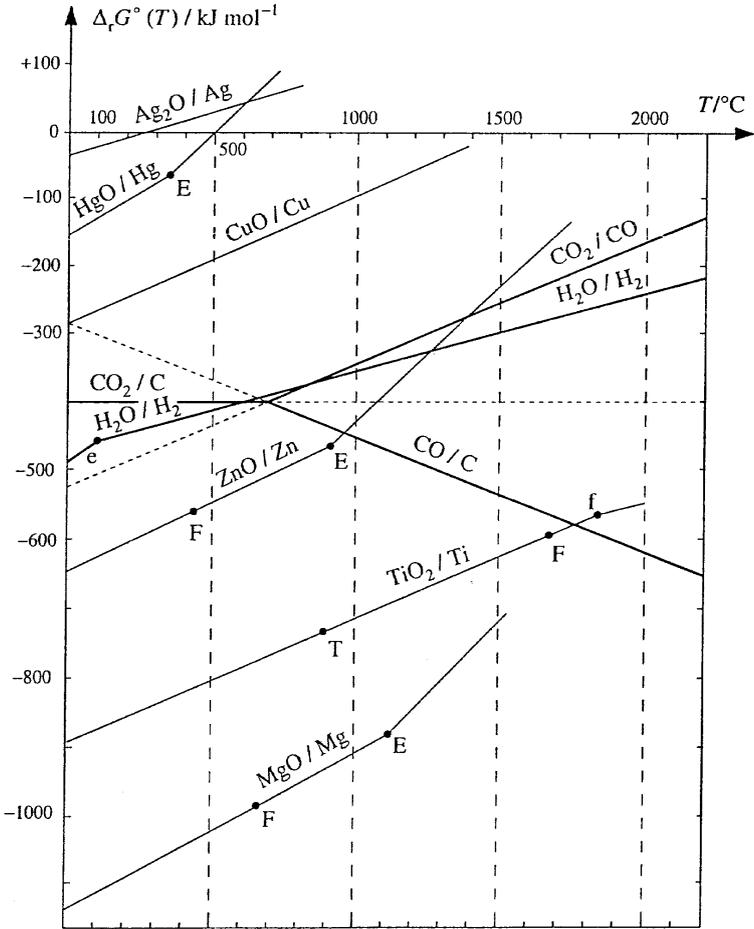
D'où :  $\Delta_r G_3^0 / \text{J mol}^{-1} = -469,8 \times 10^3 + 207,5 T / \text{K}$ . **Droite (3)** de la figure 1.

L'enthalpie standard de vaporisation est, en général, plus élevée que celle de fusion, le changement de pente à la vaporisation est alors plus important qu'à la fusion.

### 3. APPLICATION DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM DU ZINC RÉDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC

La superposition du diagramme d'Ellingham du zinc et de celui du carbone (figure 2) permet de discuter les possibilités de réduction de l'oxyde de zinc par le carbone ou le monoxyde de carbone.

Les aspects cinétiques des réactions ne sont pas pris en compte ; ils sont cependant importants aux températures peu élevées, principalement lorsque des solides interviennent dans les réactions (phénomènes de diffusion).



**Figure 2 :** Diagramme d'Ellingham libre standard de quelques réactions d'oxydation pour quelques couples oxydant/réducteur caractéristiques (équations  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{MO}_2$  écrites avec  $-1$  pour nombre stœchiométrique du dioxygène).

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] H.J.T. Ellingham : «*Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes*», Journal of the society of chemical industry, may 1944, p. 125.
- [2] Marc ONILLON et Joëlle PERRIN : «*Les diagrammes d'Ellingham et les équilibres oxydes-phase gazeuse*», l'actualité chimique, juin-juillet 1978, p. 33.
- [3] F. BRÉNON-AUDAT, C. BUSQUET et C. MESNIL : «*Thermodynamique chimique*», Hachette, 1995.
- [4] M. BERNARD et F. BUSNOT : «*Usuel de chimie générale et minérale*», Dunod.
- [5] Quantities, Units and Symbols in Physical chemistry, Blackwell Scientific publications, second edition, 1993, p. 3