

DIAGRAMME ELLINGHAM DES OXYDES DE ZINC ET CO ENTRE 300 K ET 2000 K

Données:

	Zn (solide)	ZnO (solide)	O ₂	C (graphite)	CO (gaz)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3			-110,5
$S^\circ(298 \text{ K})$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Température de fusion T_f (Zn)= 420°C (693 K)

Température d'ébullition T_e (Zn)= 907°C (1180 K)

Température de fusion T_f (ZnO)=1975°C (2248 K)

Oxyde de zinc:

1- Espèces mises en jeu: $\text{ZnO} \longrightarrow 300 \text{ K} - 2000 \text{ K} \quad \text{ZnO}_{(\text{solide})}$

$\text{Zn} \longrightarrow 300 \text{ K} - 693 \text{ K} \quad \text{Zn}_{(\text{solide})}$

$\longrightarrow 693 \text{ K} - 1180 \text{ K} \quad \text{Zn}_{(\text{liquide})}$

$\longrightarrow 1180 \text{ K} - 2000 \text{ K} \quad \text{Zn}_{(\text{gaz})}$

2- « Couples » mis en jeu: $300 \text{ K} - 693 \text{ K} \quad \text{ZnO}_{(\text{solide})} / \text{Zn}_{(\text{solide})}$

$693 \text{ K} - 1180 \text{ K} \quad \text{ZnO}_{(\text{solide})} / \text{Zn}_{(\text{liquide})}$

$1180 \text{ K} - 2000 \text{ K} \quad \text{ZnO}_{(\text{solide})} / \text{Zn}_{(\text{gaz})}$

Données:

	Zn (solide)	ZnO (solide)	O ₂	C (graphite)	CO (gaz)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3			-110,5
$S^\circ(298 \text{ K})$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Oxyde de zinc:

3- Expressions de $\Delta_R G^\circ$ dans chaque intervalle: Par définition $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$

300 K - 693 K **ZnO_(solide) / Zn_(solide)**

a - Équation de formation de l'oxyde: **$2 \text{ Zn}_{(\text{solide})} + \text{ O}_2 = 2 \text{ ZnO}_{(\text{solide})}$ (réaction (1))**

b – Calcul de $\Delta_R H^\circ(1)$: $\Delta_R H^\circ(1) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{ZnO}) = 2 \times (-348,3) = \underline{-696,6 \text{ kJ}}$

c – Calcul de $\Delta_R S^\circ(1)$: $\Delta_R S^\circ(1) = 2 S^\circ(\text{ZnO}) - 2 S^\circ(\text{Zn}_s) - S^\circ(\text{O}_2)$
 $= 2 \times 43,6 - 2 \times 41,6 - 205 = \underline{-201 \text{ J.K}^{-1}}$

d – Expression de $\Delta_R G^\circ(1)$: $\Delta_R G^\circ(1) = \Delta_R H^\circ(1) - T \Delta_R S^\circ(1)$

$$\underline{\Delta_R G^\circ(1) = -696,6 + T \times 0,201 \text{ kJ}}$$

e – Calcul de $\Delta_R G^\circ(1)$ à chaque borne: Si T = 300 K $\Delta_R G^\circ(1) = -636,3 \text{ kJ}$

Si T = 693 K $\Delta_R G^\circ(1) = -557,3 \text{ kJ}$

Données:

	Zn (solide)	ZnO (solide)	O ₂	C (graphite)	CO (gaz)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3			-110,5
$S^\circ(298 \text{ K})$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

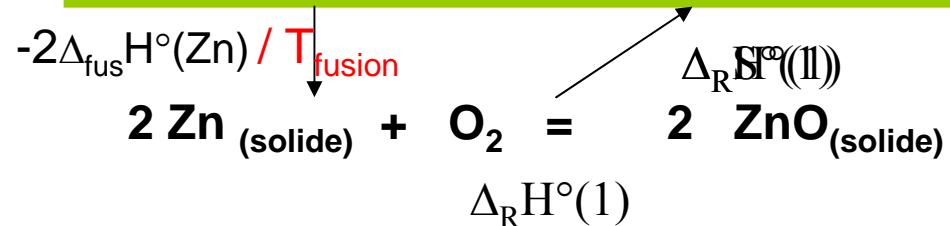
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

693 K - 1180 K **ZnO_(solide) / Zn_(liquide)**

$\Delta_R S^\circ((1'))?$

a - Équation de formation de l'oxyde: **2 Zn_(liquide) + O₂ = 2 ZnO_(solide) (réaction (1'))**

b – Calcul de $\Delta_R H^\circ(1')$:



$$\Delta_R H^\circ(1') = -2 \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) + \Delta_R H^\circ(1) = -2 \times 6,7 - 696,6 = \underline{-710 \text{ kJ}}$$

c – Calcul de $\Delta_R S^\circ(1')$: $\Delta_R S^\circ(1') = -2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn})}{693} + \Delta_R S^\circ(1) = -2 \times \frac{6,7 \cdot 10^3}{693} - 201 = \underline{-220 \text{ J.K}^{-1}}$

d – Expression de $\Delta_R G^\circ(1')$: $\Delta_R G^\circ(1') = \Delta_R H^\circ(1') - T \Delta_R S^\circ(1')$

$$\underline{\Delta_R G^\circ(1') = -710 + T \times 0,220 \text{ kJ}}$$

e – Calcul de $\Delta_R G^\circ(1')$ à chaque borne: Si T = 693 K $\Delta_R G^\circ(1') = -557,3 \text{ kJ} = \Delta_R G^\circ(1)$

K.HEDUIT - ETSCOA - Angers $\Delta_R G^\circ(1') = -443,9 \text{ kJ}$

Données:

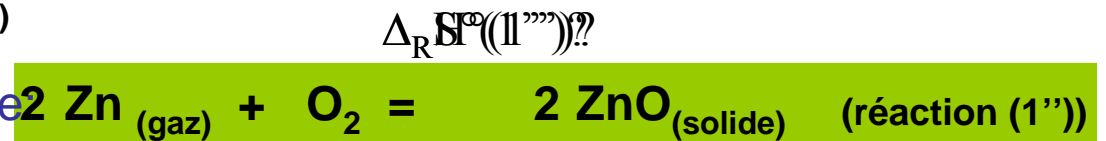
	Zn (solide)	ZnO (solide)	O ₂	C (graphite)	CO (gaz)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3			-110,5
$S^\circ(298 \text{ K})$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205	5,7	197,6

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

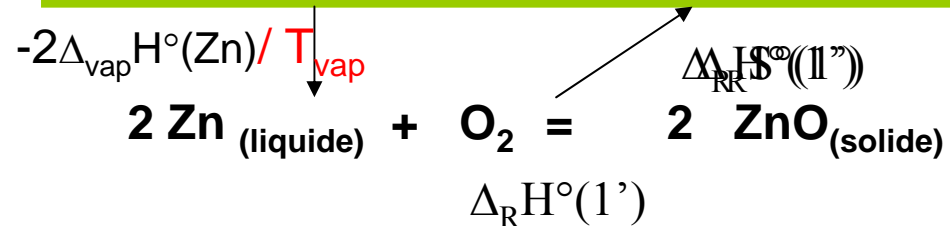
$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1180 K - 2000 K **ZnO_(solide) / Zn_(gaz)**

a - Équation de formation de l'oxyde



b – Calcul de $\Delta_R H^\circ(1'')$:



$$\Delta_R H^\circ(1'') = -2 \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn}) + \Delta_R H^\circ(1') = 2 \times 114,8 - 710 = \underline{-939,6 \text{ kJ}}$$

c – Calcul de $\Delta_R S^\circ(1'')$: $\Delta_R S^\circ(1'') = -2 \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{Zn})}{1180} + \Delta_R S^\circ(1') = -2 \times \frac{114,8 \cdot 10^3 - 220}{1180} = \underline{-414,6 \text{ J.K}^{-1}}$

d – Expression de $\Delta_R G^\circ(1'')$: $\Delta_R G^\circ(1'') = \Delta_R H^\circ(1'') - T \Delta_R S^\circ(1'')$

$$\underline{\Delta_R G^\circ(1'') = -939,6 + T \times 0,415 \text{ kJ}}$$

e – Calcul de $\Delta_R G^\circ(1'')$ à chaque borne: Si T = 1180 K $\Delta_R G^\circ(1'') = -449,9 \text{ kJ} = \Delta_R G^\circ(1')$

$$\text{Si T} = 2000 \text{ K } \Delta_R G^\circ(1') = -109,6 \text{ kJ}$$

DIAGRAMME ELLINGHAM DES OXYDES DE ZINC ET CO ENTRE 300 K ET 2000 K

Données:

	Zn (solide)	ZnO (solide)	O ₂	C (graphite)	CO (gaz)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ (kJ.mol ⁻¹)		-348,3			-110,5
$S^\circ(298 \text{ K})$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	41,6	43,6	205	5,7	197,6

Monoxyde de carbone:

1- Espèces mises en jeu:



2- « Couples » mis en jeu:



3- Expression de $\Delta_R G^\circ$:

a - Équation de formation de l'oxyde:



b – Calcul de $\Delta_R H^\circ(2)$: $\Delta_R H^\circ(2) = 2 \Delta_f H^\circ(\text{CO}) = 2 \times (-110,5) = \underline{-221 \text{ kJ}}$

c – Calcul de $\Delta_R S^\circ(2)$: $\Delta_R S^\circ(2) = 2 S^\circ(\text{CO}) - 2S^\circ(\text{C}_s) - S^\circ(\text{O}_2)$
 $= 2 \times 197,6 - 2 \times 5,7 - 205 = \underline{178,8 \text{ J.K}^{-1}}$

d – Expression de $\Delta_R G^\circ(2)$: $\Delta_R G^\circ(2) = \Delta_R H^\circ(2) - T \Delta_R S^\circ(2)$

$$\underline{\Delta_R G^\circ(2) = -221 - T \times 0,179 \text{ kJ}}$$

e – Calcul de $\Delta_R G^\circ(2)$ à chaque borne: Si T = 300 K $\Delta_R G^\circ(2) = -274,7 \text{ kJ}$

Si T = 2000 K $\Delta_R G^\circ(2) = -579 \text{ kJ}$

DIAGRAMME ELLINGHAM DES OXYDES DE ZINC ET CO ENTRE 300 K ET 2000 K

4- Tableau récapitulatif:

ZnO/ Zn

$$\Delta_R G^\circ(1) = -696,6 + T \times 0,201 \text{ kJ}$$

$$\Delta_R G^\circ(1') = -710 + T \times 0,220 \text{ kJ}$$

$$\Delta_R G^\circ(1'') = -939,6 + T \times 0,415 \text{ kJ}$$

CO/ C

$$\Delta_R G^\circ(2) = -221 - T \times 0,179 \text{ kJ}$$

T(en K)	$\Delta_r G^\circ(\text{ZnO})$ (kJ)	$\Delta_r G^\circ(\text{CO})$ (kJ)
300	-636,3	-274,7
693	-557,3	
1180	-449,9	
2000	-109,6	-579

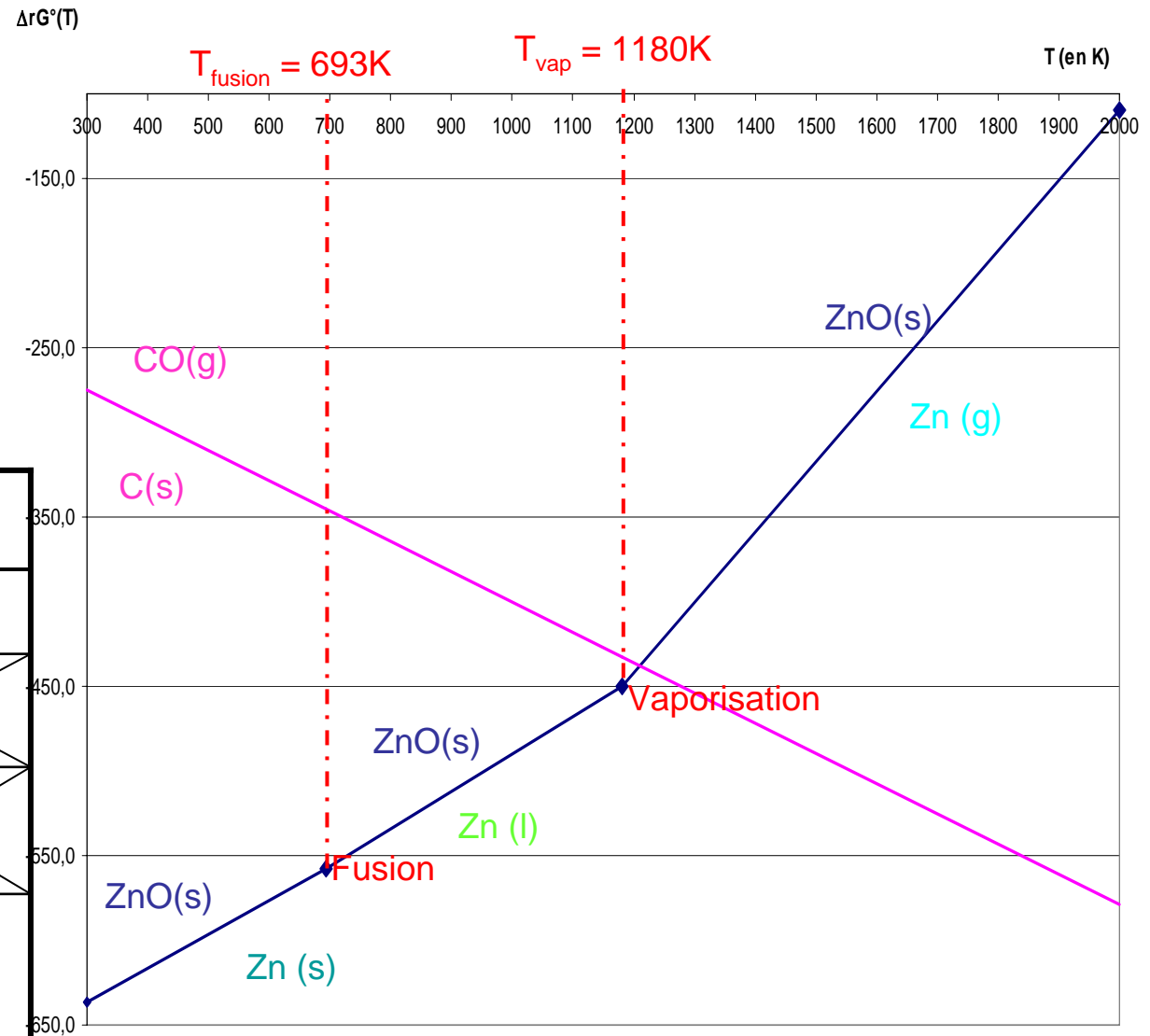
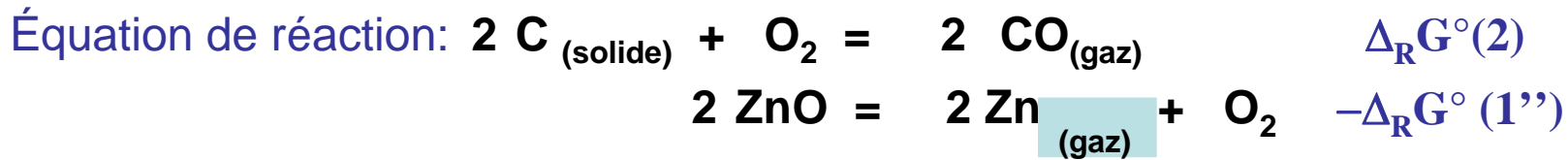


DIAGRAMME ELLINGHAM DES OXYDES DE ZINC ET CO ENTRE 300 K ET 2000 K

Application: a- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre correspondant à la réaction entre **C** et **ZnO** à 1000°C (1273 K). Conclusion.



On a alors: $\Delta_R G^\circ = \Delta_R G^\circ(2) - \Delta_R G^\circ(1'') = -221 - T \times 0,179 - (-939,6 + T \times 0,415)$

Soit: $\Delta_R G^\circ = 718,6 - 0,594 T \quad \text{kJ}$

A $T = 1273 \text{ K}$: $\Delta_R G^\circ = 718,6 - 0,594 \times 1273 = -37,56 \text{ kJ}$

Par définition: $\Delta_R G^\circ = -RT \ln K^\circ_T$ D'où: $K^\circ_T = e^{-\frac{\Delta_R G^\circ}{RT}}$

A.N.: $K^\circ_{1273} = e^{\frac{8,31 \times 1273}{37,56}} = 34,8$

Conclusion:
 $\Delta_R G^\circ < 0$: Réaction spontanée
 K°_{1273} faible : proche de l'équilibre

⇒ Calcul de la température d'inversion:

Quand $T = T_{\text{inversion}}$: $\Delta_R G^\circ = 0 \quad \equiv \quad \Delta_R G^\circ(2) = \Delta_R G^\circ(1'')$

On obtient: $T_{\text{inv}} = 1210 \text{ K}$

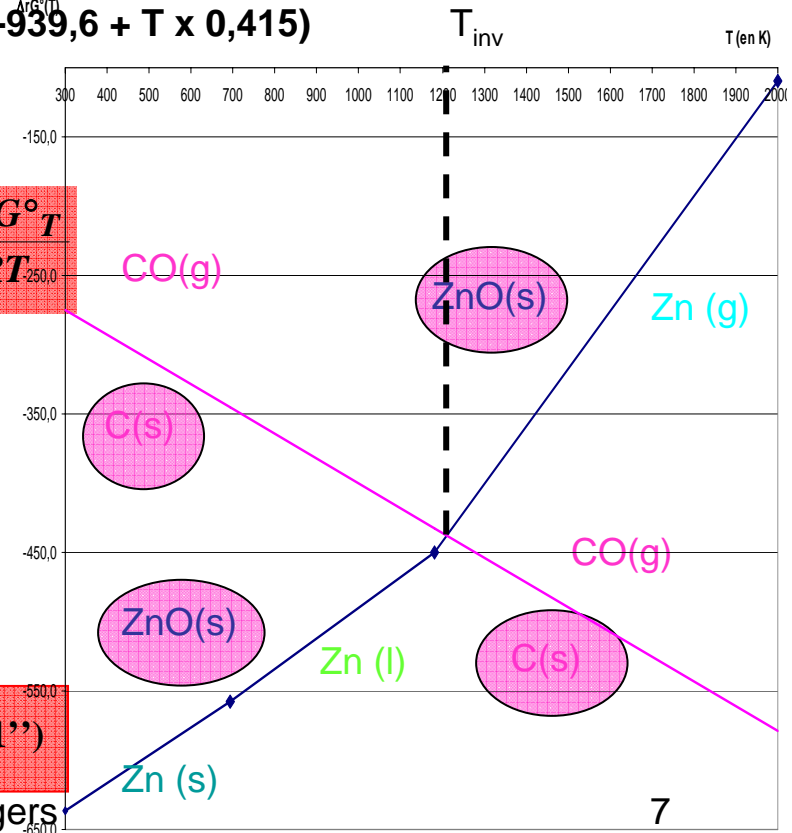


DIAGRAMME ELLINGHAM DES OXYDES DE ZINC ET CO ENTRE 300 K ET 2000 K

b- Dans une enceinte de volume invariable dans laquelle on fait préalablement le vide, on introduit du carbone et de l'oxyde de zinc en quantités suffisantes pour qu'à l'équilibre ces deux espèces soient encore présentes. L'enceinte est thermostatée et la température d'équilibre est fixée à 1000°C.

- Quelles seront les pressions partielles de zinc, de monoxyde de carbone à l'équilibre ?

- Quelle sera la pression totale à l'équilibre?



t = 0 a b

t a - 2ξ b - 2ξ 2ξ 2ξ 4ξ

Expression de K° :
$$K^{\circ} = \frac{(P^2(\text{Zn})/P^{\circ 2}) \times (P^2(\text{CO})/P^{\circ 2})}{1} = \underbrace{P^2(\text{Zn}) \times P^2(\text{CO})}_{K_p} \times \left(\frac{1}{P^{\circ}}\right)^4$$

On sait que:

$$P_i = \frac{n_i}{n_t} \times P_t$$

D'où: $P_{\text{CO}} = \frac{2\xi}{4\xi} \times P_t$ et $P_{\text{Zn}} = \frac{2\xi}{4\xi} \times P_t$ soit: $P_{\text{CO}} = P_{\text{Zn}} = \frac{1}{2} P_t$

$$\Rightarrow K^{\circ} = P_{\text{Zn}}^4 \times \left(\frac{1}{P^{\circ}}\right)^4 \Rightarrow P_{\text{Zn}} = \sqrt[4]{K^{\circ}} \Rightarrow P_{\text{Zn}} = P_{\text{CO}} = \underline{2,43 \text{ bar}}$$

$$\Rightarrow P_t = 2 P_{\text{CO}} = \underline{4,86 \text{ bar}}$$

Diagramme d'Ellingham ZnO et CO

