

Les diagrammes d'Ellingham et les équilibres oxydes-phase gazeuse

par Marc Onillon et Joëlle Perrin
(Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I)



Marc Onillon



Joëlle Perrin

La prévision thermodynamique des réactions entre oxydes est souvent effectuée de manière quelque peu mécanique par les étudiants, et avec un certain manque de discernement de la nature des réactions chimiques. Il en va de même pour le comportement sous atmosphère réactive. L'usage flou des expressions atmosphère « oxydante », « réductrice » ou « neutre » témoigne par ailleurs d'une assimilation insuffisante des principes de l'équilibre chimique.

Les prévisions du type de celles évoquées ci-dessus peuvent être effectuées simplement grâce aux diagrammes enthalpie libre standard de formation - température, assortis d'abaques, dits diagrammes d'Ellingham (1). Il semble, dans de nombreux cas, qu'une connaissance rudimentaire des raisonnements thermodynamiques utilisés pour l'établissement de ces diagrammes soit à l'origine d'une utilisation limitée à quelques recettes, excluant le sens critique et conduisant souvent à des interprétations erronées.

Outre leur intérêt pratique, les diagrammes d'Ellingham peuvent constituer un excellent support pédagogique pour la présentation et l'étude des équilibres d'oxydo-réduction en chimie du solide et en métallurgie ; l'objet de cet article est d'en détailler, aux fins d'utilisation pédagogique et pratique, les principes d'établissement et le mode d'emploi, tout en précisant les limites. Pour plus d'informations sur les applications métallurgiques de ces diagrammes, le lecteur pourra se reporter à un article d'Olette et d'Ancey-Moret (2).

Courbes enthalpie libre standard de formation-température

On sait qu'à une température donnée le sens d'une réaction métal-oxyde, aluminium-zircone par exemple, peut être prévu

grâce au signe de l'enthalpie correspondante:



$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{2/3} a_{\text{Zr}}}{a_{\text{Al}}^{4/3} a_{\text{ZrO}_2}} \quad (II)$$

Si, et cette hypothèse est à vérifier dans chaque cas particulier, les phases en présence ne présentent aucune solubilité mutuelle elles peuvent être considérées comme étant dans leur état standard (activité égale à l'unité) et la relation II se réduit à :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ \quad (III)$$

obtenue par la différence des enthalpies libres standards de formation des deux oxydes, chacune ramenée à la combinaison d'une mole d'oxygène, soit pour l'exemple cité :

$$\Delta G_T = 2/3 \Delta G_T^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta G_T^\circ(\text{ZrO}_2) \quad (IV)$$

On voit immédiatement l'intérêt de diagrammes enthalpie libre de formation-température comme ceux présentés à la figure 1 où l'on peut lire que l'aluminium réduit la zirconie au-dessous de 1100 K environ et que c'est au contraire le zirconium qui réduit l'alumine au-dessus de cette température. Le diagramme plus complet de la figure 5 montre que, si on peut fondre sans inconvénient du magnésium dans un creuset de chaux, l'opération est déconseillée dans un creuset de silice, etc...

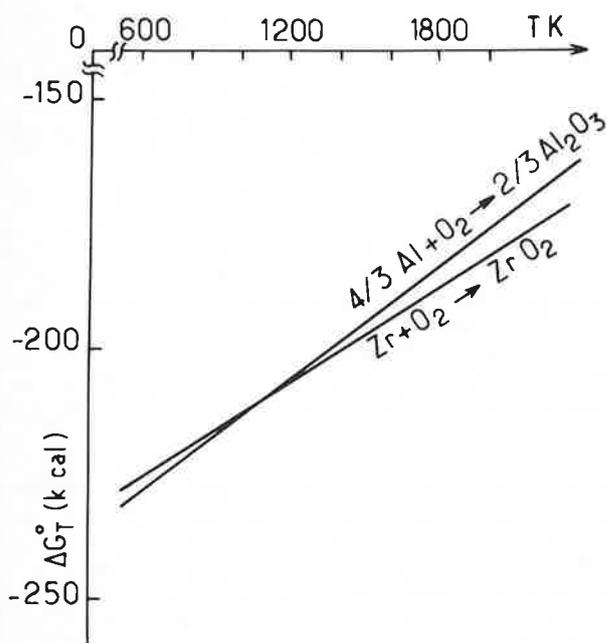


Figure 1. Diagrammes enthalpie libre standard de formation-température de l'alumine et de la zirconie, ramenés à la combinaison d'une molécule d'oxygène.

La clé de la représentation est de substituer à l'enthalpie libre standard de formation d'une mole d'oxyde M_aO_b celle de $\frac{2}{b}$ moles, c'est-à-dire correspondant à la combinaison d'une mole d'oxygène avec $\frac{2a}{b}$ at-g de métal, permettant ainsi la comparaison graphique directe.

Comme $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$, on voit que la pente des courbes, à une température donnée, est égale à $-\frac{2}{b}$ x entropie standard de formation d'une mole d'oxyde.

L'ordonnée à l'origine, à 0 K, représente donc $\frac{2}{b}$ x enthalpie standard de formation d'une mole d'oxyde à cette température soit $\frac{2}{b} (\Delta H_0^\circ)_{\text{form}}$.

Les changements de phase affectant le métal (réactant) ou l'oxyde (produit) se traduisent sur le diagramme par des changements de pente correspondant aux entropies de changement de phase (voir figure 2 et sa légende).

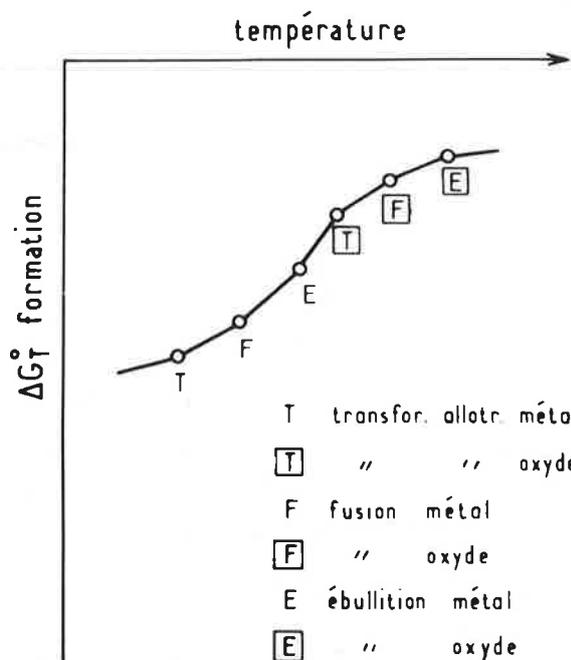


Figure 2. Influence des changements de phase sur la pente des courbes d'un diagramme enthalpie libre standard de formation-température.

Pour la clarté de ce qui suit, nous ramènerons toutes les grandeurs de formation aux valeurs correspondant à la combinaison d'une mole d'oxygène, ce qui revient à dire que nous remplacerons dorénavant la formule générale M_aO_b par $\frac{2}{b} M_aO_b$ ou encore M_xO_2 avec $x = \frac{2a}{b}$.

Abaques de pression d'oxygène : seuil de décomposition d'un oxyde et d'oxydation d'un métal

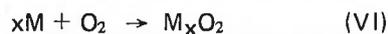
La règle des phases appliquée à un système binaire métal-oxygène conduit à l'expression de la variance :

$$v = 2 + 2 - \Phi \quad (V)$$

Si 3 phases (1 gazeuse et 2 condensées) sont en équilibre, la variance est égale à 1 et le choix de la température suffit à déterminer l'état thermodynamique du système, c'est-à-dire à fixer le potentiel chimique des constituants dans toutes les phases, donc notamment la pression d'oxygène présente à l'équilibre, qui sera notée $P_{O_2}^\circ$. Cette pression n'est évidemment autre que la pression de dissociation de l'oxyde à la température considérée.

Les équilibres entre deux oxydes d'un même métal ne peuvent évidemment mettre en jeu que deux degrés d'oxydation successifs ($\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ ou $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ par exemple, mais jamais $\text{Cu}-\text{CuO}$) et le cas le plus simple est celui du métal (degré 0) en équilibre avec l'oxyde du degré le plus bas.

Soit la réaction de formation de cet oxyde M_xO_2 :



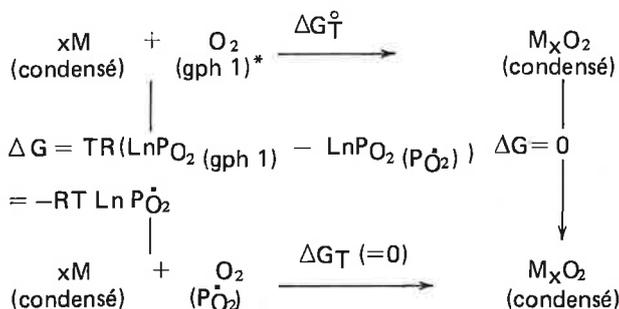
A la température T, l'enthalpie libre de cette réaction peut être exprimée à partir de son enthalpie libre standard, des activités des phases condensées et de la pression de l'oxygène. En formulant la même hypothèse que précédemment (non solubilité mutuelle des phases) :

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ - RT \ln P_{O_2} \quad (VII)$$

Si la réaction VI est équilibrée, $\Delta G_T = 0$ et la pression d'oxygène est par définition $P_{O_2}^\circ$ telle que :

$$RT \ln P_{O_2}^\circ = \Delta G_T^\circ \quad (VIII)$$

Pour expliciter ce terme $RT \ln P_{O_2}^\circ$, exprimons la différence entre l'enthalpie libre standard et l'enthalpie libre (nulle) de la réaction équilibrée, à partir du cycle ci-après :



On voit que cette différence (ΔG_T°) est directement liée à l'entropie de compression isotherme d'un gaz parfait, ici l'oxygène, de la pression $P_{O_2}^\circ$ jusqu'à la pression de 1 atm, soit :

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= T \Delta S_{\text{compression}} (P_{O_2}^\circ \rightarrow 1) \\ &= RT \ln \frac{P_{O_2}^\circ}{1} = RT \ln P_{O_2}^\circ \end{aligned}$$

On peut donc tracer, sur le même diagramme que celui de la figure 1, un réseau de droites d'équations :

$$\begin{aligned} G_{\text{kcal}}^\circ &= \left(\frac{R}{10^3} \ln P_j \right) T \\ &= (4,576 \cdot 10^{-3} \log_{10} P_j) T \quad (IX) \end{aligned}$$

dont chacune est liée, à la température considérée, à l'enthalpie libre de compression d'un gaz parfait de la pression P_j jusqu'à la pression de 1 atm. Ces droites concourent évidemment toutes au point Ω de coordonnées 0 K, 0 kcal (Fig. 3).

L'intersection d'une telle droite avec une courbe enthalpie libre de formation-température donne la température à laquelle l'équilibre correspondant engendre une pression $P_{O_2}^\circ = P_j$. De même la droite joignant Ω à un point d'une courbe correspond à $P_j = P_{O_2}^\circ$ à la température concernée. Par exemple à 1000 K (Fig. 3) la pression d'oxygène de l'équilibre zinc + oxyde ZnO ressort à environ 10^{-26} atm. L'enthalpie libre standard de formation d'une mole de ZnO à cette température est -59 kcal (3) et on vérifie aisément que $4,576 \log_{10} 10^{-26} \approx -2 \times 59$.

Toute pression d'oxygène supérieure, à la température T, à la pression d'équilibre $P_{O_2}^\circ$ entraînera une oxydation du métal. En revanche, toute pression inférieure réduira l'oxyde. Le diagramme enthalpie libre standard de formation-température permet ainsi, à toute température, de connaître la composition de l'atmosphère qui sera oxydante, réductrice ou neutre par rapport à un couple métal-oxyde donné.

* gph 1 : gaz parfait hypothétique sous sa propre pression de 1 atm.

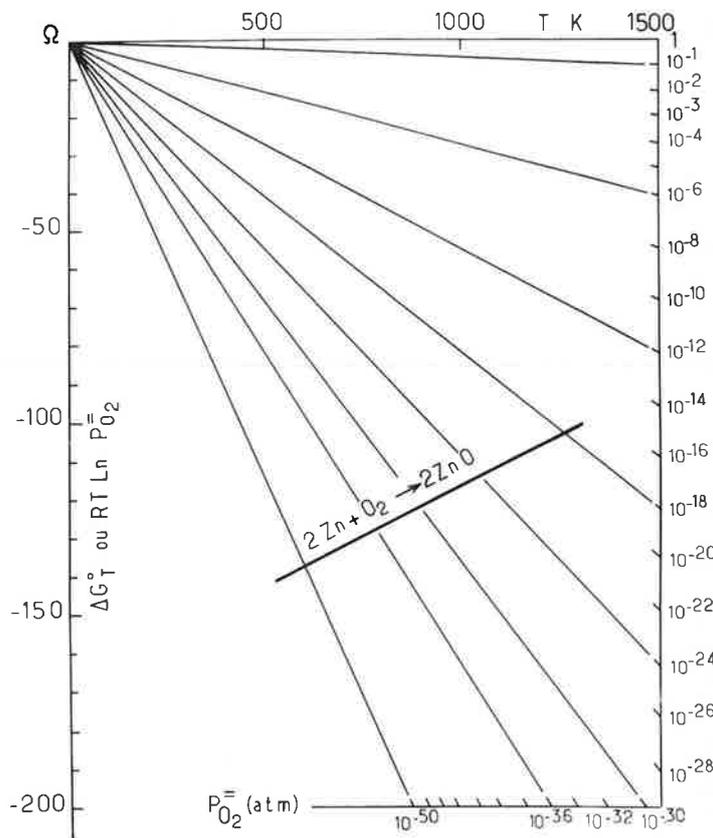


Figure 3. Principe de l'abaque $P_{O_2}^\circ = f(T)$.

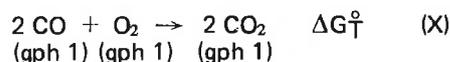
Si deux couples métal-oxyde se trouvent en équilibre à une température donnée, comme cela est le cas par exemple à 1100 K pour Al-Al₂O₃ et Zr-ZrO₂ (intersection des courbes correspondantes), les pressions $P_{O_2}^\circ$ respectives sont évidemment les mêmes (égalité du potentiel chimique du constituant oxygène dans les trois phases en équilibre) soit approximativement 10^{-42} dans l'exemple choisi (Cf. fig. 5).

Abaques relatifs à la composition d'atmosphères réactives

La pression d'oxygène $P_{O_2}^\circ$ a été considérée jusqu'à présent comme résultant de l'équilibre entre phases condensées pures, c'est-à-dire dans leur état standard.

Si l'un ou plusieurs des constituants entre dans une solution où son potentiel chimique n'est plus le même que dans l'état standard, l'activité correspondante doit être introduite dans la relation II.

Aussi bien que des mélanges condensés, des mélanges gazeux tels que H₂-H₂O ou CO-CO₂ engendrent des pressions d'oxygène et la courbe enthalpie libre standard de formation-température :

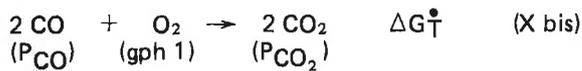


permet de connaître, à chaque température, la pression d'oxygène engendrée par le mélange où CO et CO₂ sont chacun à la pression de 1 atmosphère, c'est-à-dire dans leur état standard*.

Si les pressions partielles de CO et (ou) de CO₂ dans un mélange

* En fait, CO et CO₂ intervenant avec le même coefficient dans la réaction X, cette droite est utilisable pour tout mélange dans lequel $P_{CO} = P_{CO_2}$, même lorsque ces pressions sont différentes de 1.

gazeux sont différentes de l'unité, la courbe précédente n'est plus utilisable et il est nécessaire de lui substituer, pour utiliser le même mode de détermination graphique, la courbe $\Delta G_T^\ddagger = f(T)$ relative à la réaction :



qui peut être considérée comme décrivant un autre choix d'état de référence pour CO et CO₂ que l'état standard (gph 1) habituellement utilisé. Comme il a été montré précédemment à propos de l'échelle des pressions d'oxygène, l'écart entre ΔG_T^\ddagger et ΔG_T°

est la somme algébrique des enthalpies libres de compression isotherme de P_{CO} à 1 et de P_{CO₂} à 1, soit :

$$\Delta G_T^\ddagger = \Delta G_T^\circ - RT \ln \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} \quad (\text{XI})$$

Les courbes de la famille XI passent évidemment toutes par le point C de coordonnées 0 K, ΔH_0° (réaction X). Elles sont tracées pour diverses valeurs du rapport $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ sur la figure 4 en même temps que celles relatives à la réaction de formation de l'eau (concourantes au point H de coordonnées 0 K, ΔH_0° (form. 2 H₂O) déterminées suivant la même méthode.

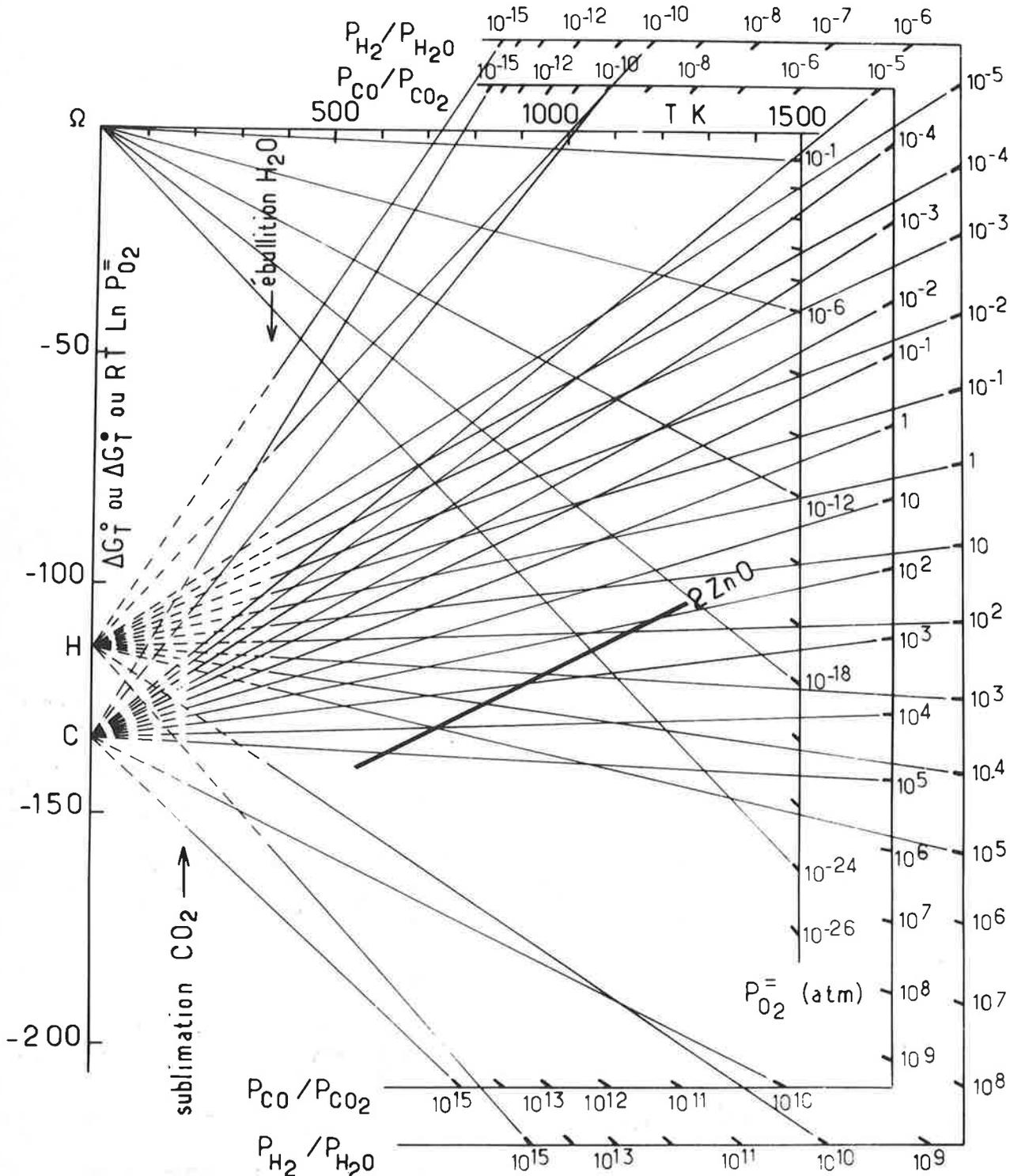


Figure 4. Principe de l'abaque CO-CO₂ ou H₂-H₂O

L'intersection d'une courbe P_{CO}/P_{CO_2} de la famille XI avec la courbe enthalpie libre standard de formation - température d'un oxyde donné indique la température à laquelle le système métal-oxyde (ou oxyde-oxyde) est en équilibre avec le mélange gazeux correspondant à la courbe P_{CO}/P_{CO_2} . La droite joignant Ω au point d'intersection permet évidemment de lire la pression d'oxygène correspondante. Ainsi, à 1000 K, le mélange Zn-ZnO peut être équilibré par un mélange CO-CO₂ dans un rapport de pressions d'environ $5 \cdot 10^2$. Le même résultat serait obtenu à l'aide d'un mélange hydrogène-vapeur d'eau dans un rapport de pressions d'environ $7 \cdot 10^2$. La pression d'oxygène correspondant à l'un ou l'autre des équilibres triphasés est évidemment la même, soit environ 10^{-26} atm.

Conditions et limites d'utilisation des abaques

Très fréquemment, les utilisateurs des diagrammes d'Ellingham n'y dissocient pas la part représentation graphique de données standards [courbes $\Delta G_T^\circ = f(T)$] de la part prévision de l'équilibre chimique (abaques P_{O_2} ou composition gazeuse). C'est oublier que l'écriture des variations d'enthalpie libre standard est thermodynamique et non chimique, qu'elle n'implique donc pas qu'un équilibre de fait doive exister entre les produits et les réactants.

Ainsi, la possibilité de tabuler et de représenter graphiquement l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde de cuivre divalent à partir du métal et de l'oxygène :



n'entraîne pas que le métal (degré d'oxydation 0) puisse coexister d'une manière stable avec l'oxyde CuO (degré 2+ du cuivre). Seuls deux degrés d'oxydation immédiatement voisins dans la suite des potentiels peuvent coexister à l'équilibre soit :



L'utilisation, pour la réaction «inéquillibrable» XII, de l'abaque des pressions d'oxygène conduirait à une valeur intermédiaire d'environ 10^{-7} atm, totalement dépourvue de signification physique.

Il n'en demeure pas moins qu'il est utile de tracer les courbes telles que XII en tant que transcription graphique de tables de données.

Une autre erreur fréquente consiste à ne pas tenir compte des phénomènes de non-stoechiométrie, pourtant très fréquents parmi les oxydes des éléments de transition. Comme il a été dit précédemment, la prévision de P_{O_2} à partir de ΔG_T° , donc l'utilisation des abaques, n'a de sens que si les constituants condensés de la réaction sont dans leur état standard, ce qui implique des compositions constantes avec la température dans l'équilibre concerné.

Il en va ainsi pratiquement pour les équilibres entre la magnétite Fe₃O₄ et le fer α ou l'hématite Fe₂O₃ au-dessous de 560 °C (température de l'eutectoïde wüstite, Fe α , magnétite). En revanche, au-dessus de cette température, les équilibres faisant intervenir la magnétite (magnétite-wüstite ou magnétite-hématite) comportent toujours une phase non-stoechiométrique (wüstite dans le premier cas, magnétite dans le second). On ne peut donc en toute rigueur utiliser les abaques pour la détermination de la pression d'oxygène dans les équilibres intervenant au-dessus de 560 °C.

Seuil d'oxydation d'un métal en solution

Le potentiel chimique d'un constituant en solution est nécessairement inférieure à celui du même constituant pur (état standard)

l'écart étant d'autant plus grand que la concentration et le coefficient d'activité (qui caractérise la déviation à la loi de Raoult) sont plus faibles. Cet écart, $\bar{G} - G^\circ$, où \bar{G} et G° sont respectivement l'enthalpie libre molaire partielle du constituant dans la solution et à l'état pur est mesuré par l'activité a définie par :

$$a = \exp \frac{\bar{G} - G^\circ}{RT} \quad (\text{XIII})$$

Pour un métal en solution, la relation VIII et par voie de conséquence les courbes du diagramme d'Ellingham, ne sont pas utilisables et le seuil d'oxydation doit être calculé par la relation :

$$RT \ln P_{O_2} = \Delta G_T^\circ - x RT \ln a_M \quad (\text{VIII bis})$$

relation qui suppose d'ailleurs que l'oxyde M_xO_2 formé ne dissout aucun constituant particulier du système.

A titre d'exemple, alors que l'aluminium pur à 1900 K s'oxyde dès que la pression d'oxygène atteint $2,7 \cdot 10^{-20}$ atm, il faut à cette température une pression de $1,2 \cdot 10^{-17}$ atm pour oxyder l'aluminium d'un alliage Fe-Al à 10 % atomique d'aluminium [$a_{Al} = 0,01$ (4)].

Atmosphères «neutres», oxydantes ou réductrices, atmosphères tampons et capacité en oxygène

A température donnée, une atmosphère ne peut être neutre vis-à-vis d'un oxyde que si elle correspond à une pression d'oxygène intermédiaire entre celles des équilibres avec l'oxyde inférieur d'une part, l'oxyde supérieur d'autre part. Dans cette hypothèse, elle fixera le taux de non-stoechiométrie si l'oxyde possède un domaine de composition.

On voit ainsi (Fig. 5) que la teneur en oxygène de la plupart des gaz «neutres» de «haute pureté» (P_{O_2} résiduel $\simeq 10^{-5}$ atm) les rend capables d'oxyder la plupart des métaux. En fait, la masse d'oxygène qu'ils contiennent par unité de volume est faible et la masse d'oxyde formé peut être négligeable, surtout si le métal n'est pas soumis à un courant gazeux.

La situation est très différente si la pression d'oxygène est celle créée par un mélange de deux oxydes gazeux : on a alors affaire à un système tampon capable de fixer — ou de céder — une masse relativement élevée d'oxygène au prix d'une variation modeste du potentiel chimique de ce constituant. A 1000 K par exemple, un mélange équimolaire CO-CO₂ définit une pression P_{O_2} de $3,6 \cdot 10^{-21}$ atm. Si ce mélange cède de l'oxygène jusqu'à obtention d'un rapport CO/CO₂ = 2, la pression P_{O_2} passe à $9 \cdot 10^{-22}$ atm soit le 1/4 de la valeur précédente et la quantité d'oxygène cédée est de 0,12 g/litre, soit environ 8400 fois la quantité d'oxygène contenue dans 1 litre NTP de gaz «neutre» à $P_{O_2} = 10^{-5}$ atm.

Conclusions

Représentation graphique de données thermodynamiques, les diagrammes d'Ellingham doivent être utilisés moyennant les précautions valables pour ces dernières. C'est dire qu'il convient de se souvenir que l'écriture thermodynamique n'est pas limitée aux seules réactions pouvant conduire à l'équilibre chimique.

Correspondant aux grandeurs standards de formation des oxydes, les données représentées ne permettent évidemment de prévoir les réactions et les compositions gazeuses que pour des équilibres mettant en jeu des phases condensées pures et stoechiométriques. Pour tous les systèmes où des solutions sont susceptibles de se former, les abaques ne peuvent fournir qu'une indication et il faudra faire appel à un calcul thermochimique faisant intervenir les activités.

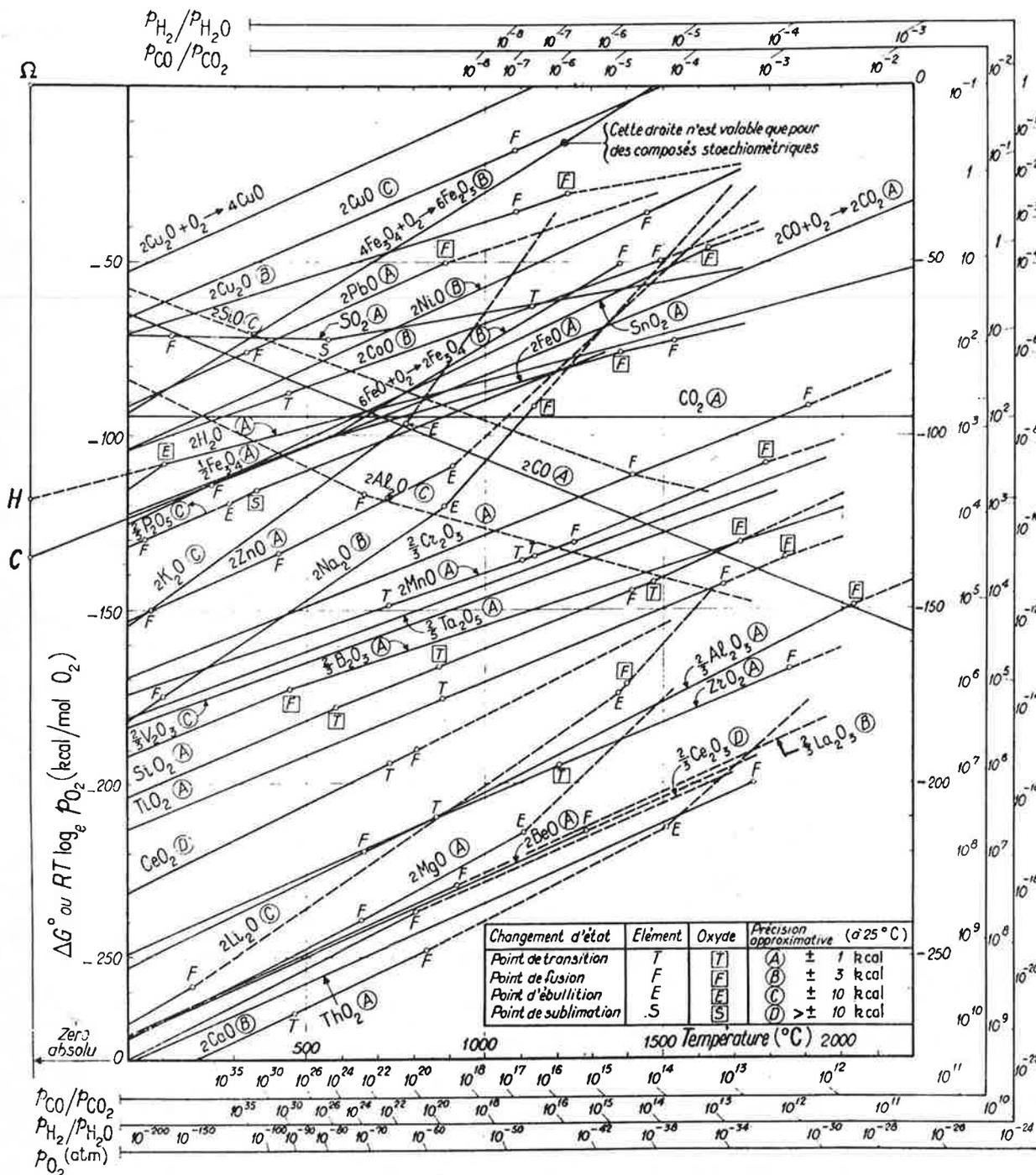


Figure 5. Diagrammes enthalpie libre standard de formation-température avec abaques P_{O_2} , CO-CO₂ et H₂-H₂O, d'après Rist, Ancy-Moret, Gatellier et Riboud. (5)

D'un point de vue pédagogique, les diagrammes d'Ellingham constituent un excellent mode d'enseignement des principes thermo-chimiques de l'équilibre, puisqu'ils «visualisent» le potentiel chimique du constituant gazeux par la grandeur pression qui lui est liée. Ils permettent également de bien illustrer un point important souvent mal perçu par les étudiants, à savoir que si les grandeurs standards de formation permettent d'accéder aux pressions et activités à l'équilibre, elles ne sont pas pour autant relatives à des réactions équilibrées ou même physiquement réalisables.

Il convient enfin de signaler que la représentation d'Ellingham n'est évidemment pas limitée aux systèmes oxygénés et que des diagrammes ont été tracés pour les systèmes suivants (5) :

- nitrures - mélanges H₂/NH₃

- carbures - mélanges CO/CO₂ et H₂/CH₄
- sulfures - mélanges H₂/H₂S

Bibliographie

- (1) Ellingham (H.J.T.), *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, **63**, 125.
- (2) Olette (M.) et Ancy-Moret (M.F.), *Rev. Métallurgie*, 1963, **60**, n° 6, 569.
- (3) Wicks et Block «Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides and nitrides». U.S. Bureau of Mines, Bulletin, 1963, 605.
- (4) Hultgren, Orr, Anderson et Kelley, Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys, Wiley, 1963.
- (5) Rist (A.), Ancy-Moret (M.F.), Gatellier (C.), Riboud (P.V.) «Techniques de l'ingénieur» M 1730 a, 1-20.