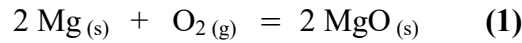


Diagramme d'Ellingham (réduction de la magnésie par le silicium)

1. On considère la réaction ;



Calculer $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$ pour cette réaction à 298 K et 800 K ([aide](#)). En déduire qu'on peut appliquer l'hypothèse d'Ellingham pour cette réaction.

Interpréter les signes de $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$.

2. En faisant l'hypothèse d'Ellingham, établir les diverses relations $\Delta_r G_{1(T)}^0$ pour la réaction (1) sur l'intervalle 298 K - 2500 K ([aide](#)).

Remarques : pour répondre à cette question, on commence par reporter sur un axe horizontal des températures (**en K**), les températures des changements d'état physique donnés.

On en déduit alors que trois intervalles de température sont à considérer.

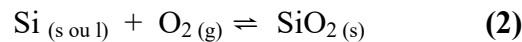
On montrera que les expressions de $\Delta_r G_1^0(T)$ sont successivement :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1204,16 + 216,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1216,86 + 229,58 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1472,86 + 415,09 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

3. On donne pour la réaction suivante ;



$\Delta_r G_2^0(T) = -905,16 + 174,7 \cdot 10^{-3} \times T$ en kJ.mol^{-1} , relation valable de 298 K à 2500 K même après les fusions respectives de Si (1683 K) et de SiO_2 (1883 K).

Tracer sur le même graphique la courbe $\Delta_r G_2^0(T) = f(T)$.

Peut-on réduire la magnésie par le silicium à 298 K, à la pression atmosphérique ? Sinon à partir de quelle température cette réaction est-elle possible ? Utiliser le graphique pour répondre à cette question.

4. Lorsque la réaction de réduction est possible, dans quel état physique obtient-on le magnésium ? Établir dans ce cas l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction de la magnésie.

Données ;

Température de fusion du magnésium ; 650°C.

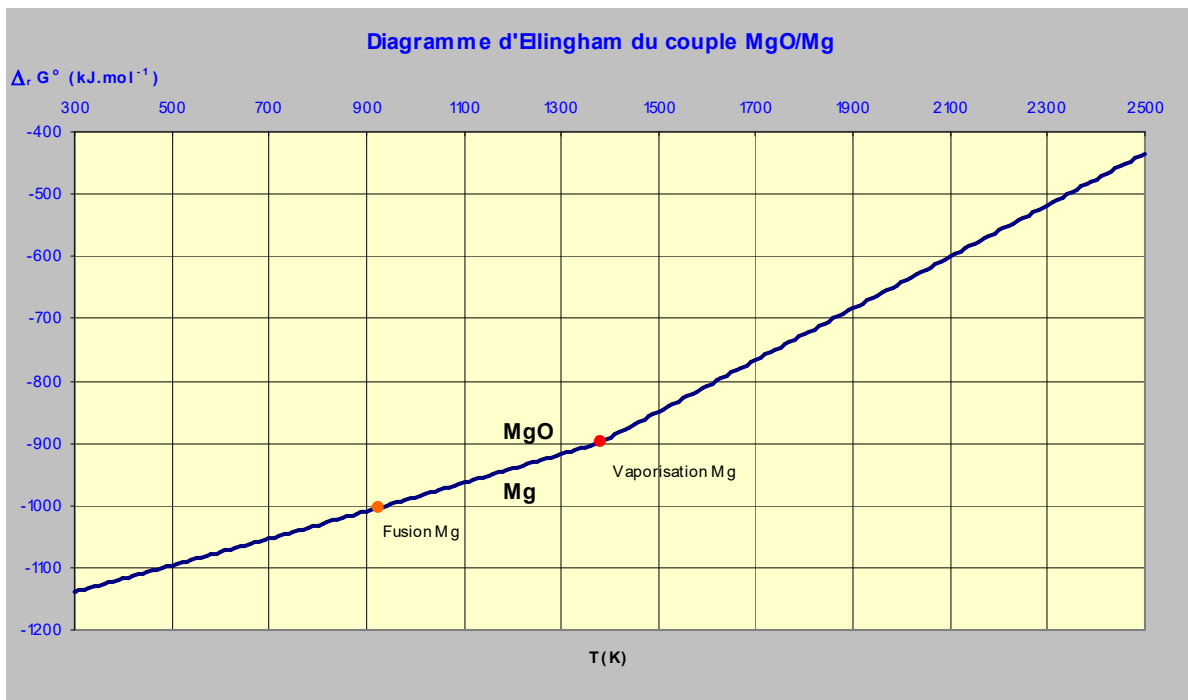
Température d'ébullition du magnésium ; 1107°C.

	$\Delta_f H_{i,298K}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$S_{i,298K}^0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$Cp_{i,298K}^0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Mg (s)	-	32,69	23,91
O ₂ (g)	-	205,1	29,38
MgO (s)	- 602,08	26,79	37,42

Enthalpie standard de fusion du magnésium ; $\Delta_{fus} H_{Mg}^0 = 5,85$ kJ.mol⁻¹.

Enthalpie standard de vaporisation du magnésium ; $\Delta_{vap} H_{Mg}^0 = 128$ kJ.mol⁻¹.

Sur le graphique donné ci-dessous on a tracé la courbe $\Delta_r G_1^0 = f(T)$ pour T comprise entre 298 K et 2500 K.



Remarques 1 : $\Delta_r H_1^0$ (800 K) se calcule en appliquant la formule de Kirchhoff. Pour calculer $\Delta_r S_1^0$ (800 K), on applique la formule suivante :

$$\Delta_r S^0(T_2) = \Delta_r S^0(T_1) + \sum_{i=1}^n (v_i \cdot C_{p,i}^0) \times \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

qui permet de calculer $\Delta_r S^0$ à une température T_2 , connaissant sa valeur à une température T_1 .

[Retour](#)

Remarques 2 : pour répondre à cette question, on commence par reporter sur un axe horizontal des températures (**en K**), les températures des changements d'état physique donnés.

En effet l'approximation d'Ellingham ne peut être appliquée que si aucune espèce ne change d'état physique dans l'intervalle des températures considéré.

On en déduit alors que trois intervalles de température sont à considérer.

On montrera que les expressions de $\Delta_r G_1^0(T)$ sont successivement :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1204,16 + 216,9 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1216,86 + 229,58 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \text{ ([comment est obtenu ce résultat](#)) ?}$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1472,86 + 415,09 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

[Retour](#)

Remarque 3 :

$$\Delta_r G_1^0(T) = -1216,86 + 229,58 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$$

Cette expression est valide dans l'intervalle des températures compris entre la température de fusion du magnésium et la température de vaporisation du magnésium.

Dans cet intervalle, la réaction s'écrit :

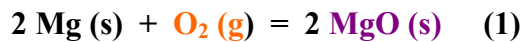


avec $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T \cdot \Delta_r S_1^0$

Il faut donc déterminer $\Delta_r H_1^0$ et $\Delta_r S_1^0$.

Dans ce cas, on utilise la loi de Hess (**paragraphe 4.3.2.**) ou méthode des combinaisons linéaires (**application paragraphe 4.4.2.**)

En effet, les grandeurs standard relatives aux équilibres suivants sont connues :



L'équation (1') peut être obtenue par combinaison linéaire des équations (1) et (3) : soit $(1') \Leftrightarrow (1) - 2 \times (3)$

La même relation peut être écrite entre les grandeurs standard de ces équilibres.

[Retour](#)