

$$\Delta_r S_2^\circ = 2\Delta_f S^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})) - 6\Delta_f S^\circ(\text{FeO}(\text{s})) - \Delta_f S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = -268 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

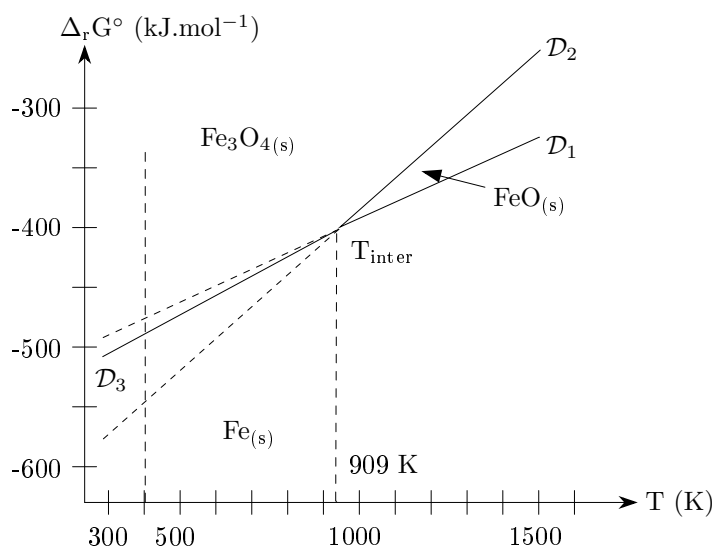
d'où

$$\Delta_r G_2^\circ(T) = -650.10^3 + 268 T \text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

**I.A.2.c** D'après les équations trouvées dans la question précédente, ce sont des droites de pente positive. Pour tracer ces droites ( $\mathcal{D}_1$  et  $\mathcal{D}_2$  sur la figure ci-dessous) il est nécessaire de calculer les valeurs de  $\Delta_r G^\circ$  pour les températures limites du diagramme.

On a  $\Delta_r G_1^\circ(300 \text{ K}) = -489 \text{ kJ}$  et  $\Delta_r G_1^\circ(1500 \text{ K}) = -326 \text{ kJ}$

ainsi que  $\Delta_r G_2^\circ(300 \text{ K}) = -570 \text{ kJ}$  et  $\Delta_r G_2^\circ(1500 \text{ K}) = -248 \text{ kJ}$



**I.A.2.d** Le fer  $\text{Fe}_{(\text{s})}$  est stable sous la droite d'Ellingham du couple  $\text{Fe}/\text{FeO}$  ( $\mathcal{D}_1$ ) et la magnétite au-dessus de celle du couple  $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\mathcal{D}_2$ ), tandis que la wüstite n'est stable que dans l'intervalle situé sous  $\mathcal{D}_2$  et au-dessus de  $\mathcal{D}_1$ . On observe que ces deux droites se croisent pour une température que l'on notera  $T_{\text{inter}}$ . Il n'existe donc plus de domaine dans lequel  $\text{FeO}_{(\text{s})}$  est stable sous cette température.

À cette température, les deux réactions d'oxydoréduction ont même enthalpie libre standard.

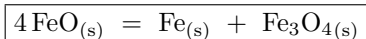
$$\Delta_r G_1^\circ(T_{\text{inter}}) = \Delta_r G_2^\circ(T_{\text{inter}})$$

d'où  $-530.10^3 + 136 T_{\text{inter}} = -650.10^3 + 268 T_{\text{inter}}$

et

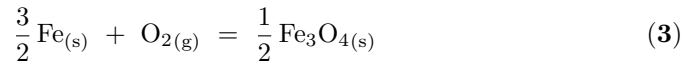
$$T_{\text{inter}} = 909 \text{ K}$$

Au-dessous de cette température, la wüstite se décompose spontanément en fer et en magnétite suivant la réaction :



Il s'agit d'une réaction de dismutation.

**I.A.2.e** En-dessous de  $T_{\text{inter}}$ , le fer s'oxyde en réalité directement en magnétite sous l'action de l'oxygène. L'équation correspondante est :



De même que pour les deux équations précédentes, on peut déterminer les enthalpies et entropies standard de réaction à partir de celles de formation des différentes espèces impliquées dans l'équation.

Ainsi, 
$$\Delta_r H_3^\circ = \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -560 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_3^\circ = \frac{1}{2} \Delta_f S^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \frac{3}{2} \Delta_f S^\circ(\text{Fe}) - \Delta_f S^\circ(\text{O}_2) = -169 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Et finalement 
$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -560.10^3 + 169 T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Afin de tracer la droite d'Ellingham correspondant à cette réaction, on calcule les valeurs de  $\Delta_r G_3^\circ$  pour les valeurs limites de température :

$$\Delta_r G_3^\circ(T_{\text{inter}}) = -406 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta_r G_3^\circ(300 \text{ K}) = -509 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Cette droite  $\mathcal{D}_3$  est représentée sur le diagramme précédent jusqu'à  $T_{\text{inter}}$ . Les zones de stabilité des différentes espèces sont délimitées par les demi-droites figurées en traits pleins. On déduit de ce qui précède **les zones de stabilité respectives de  $\text{Fe}_{(s)}$ ,  $\text{FeO}_{(s)}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_{4(s)}$  indiquées sur le diagramme ci-dessus.**

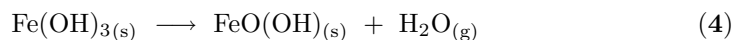
**I.A.2.f** Le diagramme d'Ellingham nous montre qu'à **400 K, en présence d'oxygène, c'est la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qui est l'espèce la plus stable.** Toutefois, dans la pratique lors de cette réaction, le dihydrogène est certainement capable de réduire une partie du fer.

**I.A.3.a** L'oxygène possède ici un nombre d'oxydation de  $-II$ , comme dans la plupart des composés et l'hydrogène un nombre d'oxydation de  $+I$ . Pour assurer l'électroneutralité des oxydes, le fer a donc le degré d'oxydation suivant dans ces oxydes et hydroxydes :

$\begin{aligned} \text{FeO(OH)} : \text{n.o.}(\text{Fe}) &= 2 \times 2 - 1 = +III \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{n.o.}(\text{Fe}) &= \frac{1}{2}(3 \times 2) = +III \\ \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{n.o.}(\text{Fe}) &= \frac{1}{3}(4 \times 2) = +\frac{8}{3} \end{aligned}$
--

En réalité dans ce dernier, deux des atomes de fer sont au degré d'oxydation  $+III$  et un est au degré d'oxydation  $+II$ , ce qui fait bien une moyenne de  $2,67$ .

**I.A.3.b** Les transformations de  $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$  et de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  en goëthite s'écrivent respectivement :



On peut calculer les enthalpies libres standard de réaction à 298 K à partir des enthalpies libres standard de formation des réactifs et des produits :