

Chap.5 – Diagrammes d'Ellingham

1. Tracer la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$

- 1.1. Approximation d'Ellingham – Allure de $\Delta_r G^\circ(T)$
- 1.2. Influence d'un changement de phase sur l'allure de la courbe
- 1.3. Définition d'un diagramme d'Ellingham

2. Repérer les domaines de stabilité (ou de prédominance) sur le diagramme

- 2.1. Ox et Red sont à l'état condensé : domaines de stabilité
- 2.2. Ox ou Red à l'état gazeux

3. Utilisation des diagrammes d'Ellingham

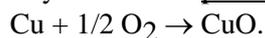
- 3.1. Corrosion d'un métal par le dioxygène
- 3.2. Réduction des oxydes métalliques
- 3.3. Stabilité thermique des oxydes d'un même élément

4. Application à la métallurgie

5. Métallurgie du zinc

Intro : A l'état naturel, les métaux se trouvent souvent sous forme de minerais dans lesquels ils se trouvent sous forme oxydée, ex : Fe_3O_4 , SiO_2 . On doit donc en métallurgie extraire le métal par réduction ; l'étude générale est facilitée grâce aux diagrammes d'Ellingham.

On s'intéresse dans ce chapitre aux réactions d'oxydation dites par voie sèche, par le dioxygène de l'air, ex :

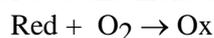


1. Tracer la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$

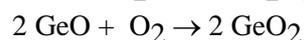
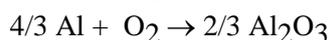
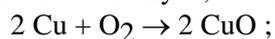
L'objectif de cette partie est de comprendre comment l'on trace un diagramme d'Ellingham $\Delta_r G^\circ(T)$.

1.1. Approximation d'Ellingham – Allure de $\Delta_r G^\circ(T)$

On considère les réactions d'oxydation rapportée à une mole de dioxygène, du type :



Le couple concerné peut faire intervenir un métal et son oxyde, ou deux oxydes :



On rappelle que :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Approximation d'Ellingham

Elle consiste à considérer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température.

Les tables donnent en général leur valeur à $T = 298 \text{ K}$.

Cette approximation est valide en-dehors de tout changement de phase.

$\Delta_r H^\circ$ est très souvent négative car ces réactions sont généralement exothermiques.

Souvent, l'oxydant et le réducteur sont solides ou liquides, le dioxygène est alors le seul gaz impliqué.

Or $\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{Ox}) - S^\circ(\text{Red}) - S^\circ(\text{O}_2\text{g})$, ce qui implique que $\Delta_r S^\circ < 0$, car $S^\circ(\text{solide}) \ll S^\circ(\text{O}_2\text{g})$, donc $\Delta_r S^\circ \approx -S^\circ(\text{O}_2\text{g}) = -205 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

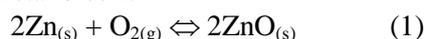
- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, quelle est l'allure de la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$ dans ce dernier cas ?
- Que dire de la pente de la courbe pour la réaction $2\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_{(g)}$, sachant que les entropies molaires standard des gaz sont du même ordre de grandeur ?

1.2. Influence d'un changement de phase sur l'allure de la courbe

Étudions l'exemple de ZnO/Zn entre 300 et 1000 K :

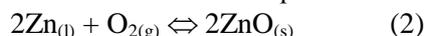
- Zinc métal : $T_f = 693 \text{ K}$, $T_{eb} = 1200 \text{ K}$
- l'oxyde reste solide dans cet intervalle de température

Pour $T < 693 \text{ K}$, l'oxydation du zinc métal s'écrit :



et $\Delta_r G_1^\circ = -696 + 0,201.T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

A partir de $T_f = 693 \text{ K}$, Zn est liquide; on doit donc étudier l'équilibre :



- Écrire la réaction de fusion du zinc, d'enthalpie standard de réaction : $\Delta_{fus} H^\circ(\text{Zn}) = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Quel autre nom donne-t-on à cette grandeur ?
- Déterminer l'entropie standard de réaction $\Delta_{fus} S^\circ(\text{Zn})$ de la réaction de fusion.
- Écrire la réaction (2) comme une combinaison linéaire de (1) et d'une autre réaction.
- En déduire l'expression de $\Delta_r G_2^\circ$ de la réaction (2)
- Que peut-on dire de l'allure de la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$ du zinc à $T = T_f$ (2 réponses attendues) ?

1.3. Définition d'un diagramme d'Ellingham

Un diagramme d'Ellingham est la représentation d'un réseau de courbes $\Delta_r G^\circ = f(T)$, pour plusieurs couples oxydant-réducteur (voie sèche), les réactions d'oxydation étant rapportées à une mole de dioxygène.

- Rappeler pourquoi une telle convention est requise.

2. Repérer les domaines de stabilité (ou de prédominance) sur le diagramme

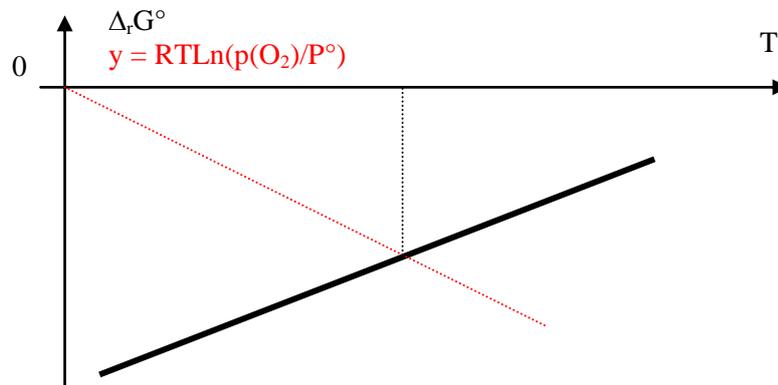
Lorsque le métal (ou ses oxydes) sont en phase condensée (solide ou liquide), on peut définir sur le diagramme d'Ellingham des domaines de stabilité (= d'existence). Inversement, si l'oxydant (ou le réducteur) est gazeux, on parle de domaine de prédominance.

2.1. Ox et Red sont à l'état condensé : domaines de stabilité



- Calculer la variance de cet équilibre, et montrer qu'à température fixée la pression partielle de dioxygène n'admet qu'une seule valeur qui permette à cet équilibre d'être réalisé.

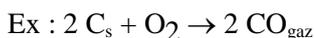
- Exprimer l'affinité chimique de cette réaction en fonction des activités des constituants et de la température.
- En déduire les 3 conditions : d'oxydation du métal, de réduction de l'oxyde, et d'équilibre entre les deux.
- Le métal ou l'oxyde laissé à l'air libre est en présence d'un réservoir infini de dioxygène. La pression partielle d'oxygène est donc constante au cours de la réaction. L'évaluer numériquement. En déduire les 3 conditions : d'existence du métal à l'air libre, d'existence de l'oxyde à l'air libre, et de l'existence des deux simultanément à l'air libre.



Le schéma ci-dessus représente la superposition du diagramme d'Ellingham de ce couple Ox/Red, avec la courbe d'équation $y = RT \ln (P(O_2) / P^\circ)$, la pression partielle de dioxygène $P(O_2)$ étant fixée.

- Si la réaction se fait à l'air atmosphérique, expliquer pourquoi la pente de la droite $y(T)$ est négative.
- A une température donnée, représenter l'affinité chimique de la réaction.
- Montrer alors que le domaine au-dessus de la courbe d'Ellingham est le domaine de stabilité de l'oxyde. Montrer que celui en-dessous est le domaine de stabilité du métal.

2.2. Ox ou Red à l'état gazeux



- Calculer la variance de cet équilibre, et montrer que la pression partielle de dioxygène à l'équilibre *n'est pas fixée par la température*.

Afin de pouvoir tracer une droite dans le diagramme d'Ellingham, et se ramener à une analyse similaire à la précédente, on prend pour convention :

Convention de tracé

Pour tracer une droite $\Delta_r G^\circ(T)$ dans le diagramme d'Ellingham, on choisit de fixer arbitrairement les pressions partielles des espèces autre que O_2 à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

On pose alors ici $P(CO) = P^\circ$ sur la droite tracée. Attention à ne pas interpréter cette droite comme étant la seule zone du diagramme sur laquelle l'équilibre est réalisé. C'est une différence importante avec le cas précédent.

La dépendance de l'affinité avec les pressions partielles étant logarithmique, dès que l'on s'écarte un peu de la droite alors la prédominance devient rapidement ultra-majoritaire. Aussi, l'interprétation qualitative rapide du diagramme d'Ellingham pour ces couples reste généralement identique aux cas des domaines d'existence.

Les domaines au-dessus et en-dessous de la droite ne sont pas des domaines d'existence exclusive, mais de prédominance, ainsi :

- au-dessus de la droite, CO est prédominant (dès que l'on s'écarte, C devient vite négligeable, quasi-absent)
- en-dessous, C est prédominant (dès que l'on s'écarte, CO devient vite négligeable, quasi-absent)

3. Utilisation des diagrammes d'Ellingham

Deux utilisations principales, relatives à deux situations différentes. Soit on s'intéresse aux conditions qui permettent l'oxydation du métal, afin de les éviter par exemple. Soit on s'intéresse à la réduction des oxydes, pour obtenir du métal pur.

3.1. Corrosion d'un métal par le dioxygène

Définition de la corrosion par voie sèche

On appelle corrosion par voie sèche l'oxydation d'un métal par le dioxygène gazeux.

- En vous appuyant sur l'exemple du cuivre vu précédemment, démontrer graphiquement les assertions suivantes :

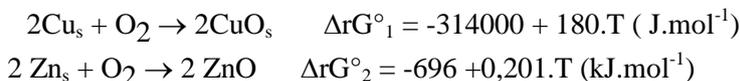
*A une température T donnée, la corrosion a lieu si la pression imposée $P(O_2)$ est **supérieure** à la pression d'équilibre $P(O_2)_{eq}$ appelé **pression de corrosion**.*

*A une pression $P(O_2)$ donnée, la corrosion a lieu si la température est **inférieure** à une température T_c appelée **température limite de corrosion**.*

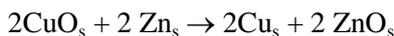
3.2. Réduction des oxydes métalliques

Soit deux couples ne faisant intervenir que des phases condensées.

Exemple : pour $T < 1200$ K :



L'affinité chimique de la réaction :



est $A = A^\circ$ car tous les composés sont solides

$$= -\Delta rG^\circ = \Delta rG^\circ_1 - \Delta rG^\circ_2 > 0$$

CuO peut donc oxyder le zinc (ici, oxydation totale dans le sens strict du terme).

Règle d'Ellingham

Un oxyde est réduit par tout métal dont la droite se situe au-dessous de la sienne.

Critère graphique

*Si un métal et un oxyde ont des **domaines d'existence disjoints**, ils ne peuvent coexister (par définition) : ils réagissent spontanément l'un avec l'autre.*

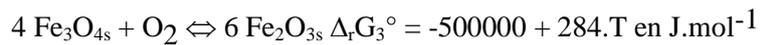
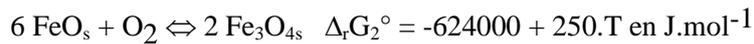
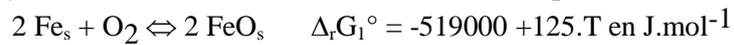
3.3. Stabilité thermique des oxydes d'un même élément

Certains éléments peuvent donner plusieurs oxydes ; on est alors amené à considérer plusieurs couples rédox ; toutes les espèces ne peuvent exister à toute température. Exemple : oxydes du fer : FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄.

La construction du diagramme se fait alors en plusieurs étapes.

On classe les espèces (métal et oxydes) par nombres d'oxydation croissants.

On écrit les réactions d'oxydation successives, et l'on calcule leur enthalpie libre standard :



On trace le diagramme d'Ellingham et l'on applique la règle ; dans notre cas, les courbes 1 et 2 se croisent à $T_0 = 840 \text{ K}$

Pour $T < T_0$ on a $\Delta_r G_2^\circ < \Delta_r G_1^\circ$; on observe donc :



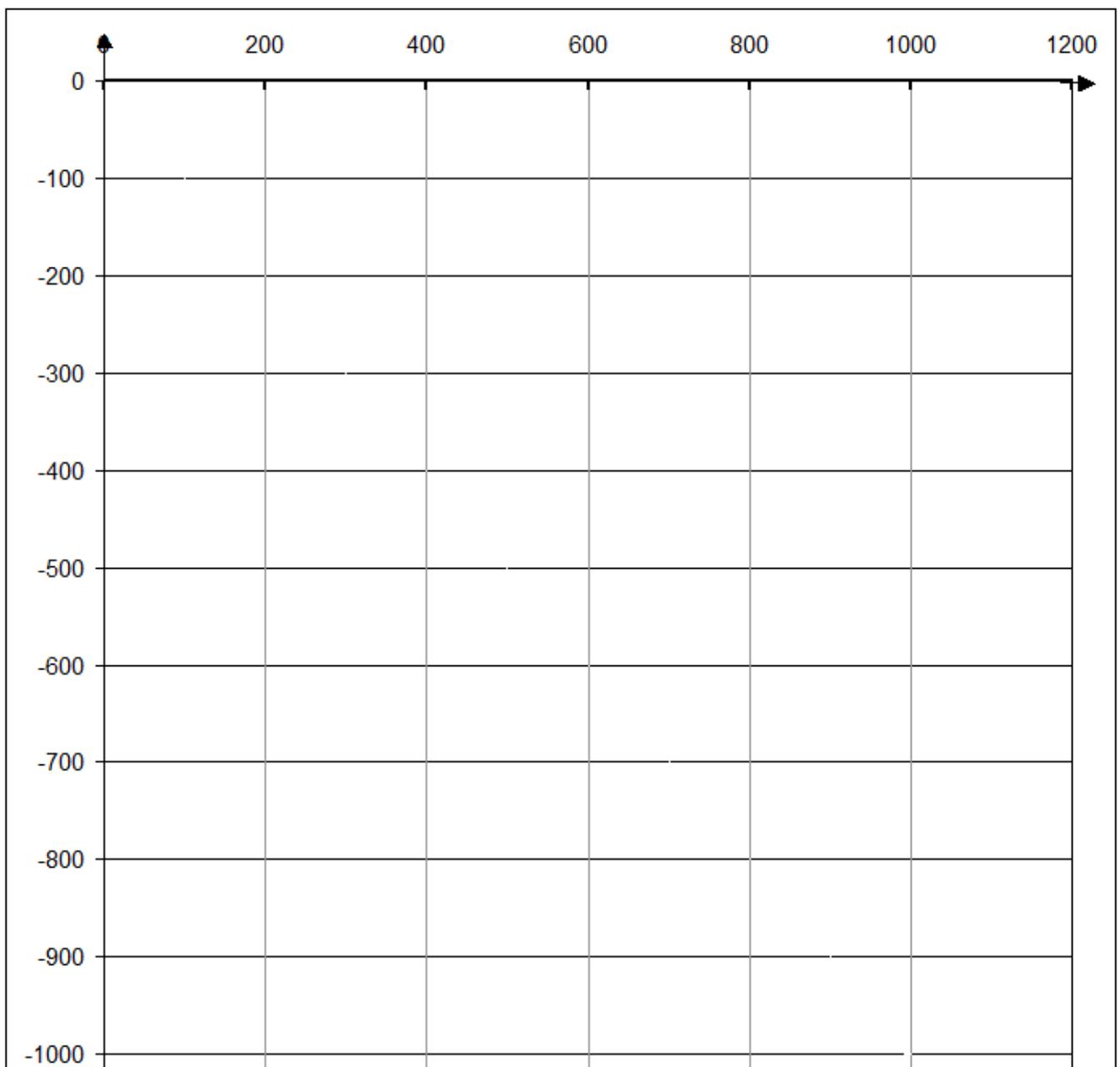
FeO ne peut donc exister à $T < T_0$; le diagramme doit être modifié.

L'oxyde FeO n'est pas stable thermiquement à basse température

On étudie alors dans ce domaine de température l'équilibre entre Fe et Fe_3O_4 :



et l'on remplace pour $T < T_0$ les courbes 1 et 2 par la courbe 4.



4. Application à la métallurgie

Seuls les métaux nobles se trouvent à l'état natif dans la nature : Au, Ag, Pt, Cu.

Les autres se trouvent dans des minerais dont les principaux sont :

- les oxydes, où le métal est associé à l'oxygène : alumine Al_2O_3 , magnétite Fe_3O_4 , hématite Fe_2O_3 ...

Remarque : la rouille, c'est quoi ?

- les silicates :
- les sulfures : blende ZnS , pyrite FeS_2 , ..
- les carbonates : calcite CaCO_3 , smithsonite ZnCO_3 .
- les halogénures : sylvite KCl , sel gemme NaCl ...

De plus ces minerais sont mélangés à des roches constituant la gangue.

La métallurgie consiste à extraire le métal d'un minerai ; on peut opérer :

- par voie sèche pour les métaux d'électronégativité moyenne, comme Fe, Zn (réduction thermique) : on parle de **pyrométallurgie** ;
- par électrolyse pour les métaux fortement électro-négatifs, plus difficiles à réduire, comme Al (réduction électrochimique en solution aqueuse) : on parle d'**hydrométallurgie**.

Les procédés doivent prendre en compte l'aspect thermodynamique, mais également les aspects cinétiques et économiques.

Les réducteurs les plus utilisés par voie sèche sont :

- le dihydrogène H_2 : bon réducteur mais cher ;
- le carbone C : problème : on obtient avec certains métaux des carbures, difficiles à réduire ;
- le monoxyde de carbone CO.

5. Métallurgie du zinc

6.1. Généralités sur le zinc :

Le zinc est - avec Cu, Fe, Hg, Ag, Au et Pb, l'un des plus vieux métaux connus ; c'est un métal blanc bleuâtre qui fond à 420°C et bout à 907°C .

Il a une structure hexagonale compacte.

La teneur de l'écorce terrestre en zinc est de 0,08 %.

On le trouve principalement sous forme de blende ZnS , dans une gangue de calcite CaCO_3 et dolomite MgCO_3 , renfermant de 4 à 20 % de zinc (17 % à Red Dog, Alaska).

C'est en quantité le quatrième métal produit après le fer, l'aluminium et le cuivre.

La production mondiale est en constante augmentation et proche de **10 millions de tonnes** en 2004.

Il est principalement (47 %) utilisé pour protéger l'acier (galvanisation), en alliages (laiton 20%), en pièces moulées (14%), en plaques (toitures, ... 11%).

6.2. Métallurgie du zinc :

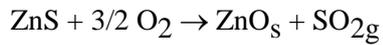
Elle comprend essentiellement deux opérations :

- **grillage** de la blende ;
- réduction, par **pyrométallurgie ou hydrométallurgie** (90% de la production).

Le minerai - composé de blende ZnS associée à des sulfures de Pb, est d'abord finement broyé et mis en suspension, de manière à ce que seule la blende flotte (opération de **flottaison**). On obtient alors un concentré enrichi contenant 40 à 60 % de Zn en masse.

a) Grillage :

Ce concentré est chauffé dans un courant d'air, et vers 700° C la réaction de grillage s'amorce :



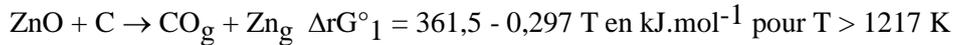
$$\Delta rG^\circ = -439,1 + 0,073 T \text{ en kJ.mol}^{-1}$$

Elle s'entretient à environ 900°C-1100°C.

Le concentré grillé est appelé **calcine**.

b) Réduction par pyrométallurgie :

La **pyrométallurgie** consiste à réduire ZnO par le carbone ou le monoxyde de carbone selon le domaine de température. Zn est obtenu gazeux selon les bilans :



Cette opération est réalisée en France par le procédé Impérial Smelting : dans un haut fourneau, on charge la calcine et le coke par le gueulard, et on alimente par de l'air au bas du réacteur. On recueille dans le creuset le laitier, contenant le plomb, toujours associé au zinc, tandis que les gaz, principalement CO, Zn et Cd sont recueillis en haut.

Ce gaz est condensé dans un condenseur par une pluie de plomb liquide vers 450°C : Zn et Cd se liquéfient, conduisant à un mélange liquide Pb-Zn-Cd.

Par refroidissement ce mélange décante : on obtient alors deux phases : l'une riche en plomb renvoyée vers le condenseur, l'autre riche en zinc (98 à 98,5 %) appelée zinc d'oeuvre, que l'on raffine par distillation fractionnée conduisant à une pureté de 99,99 %.

Notions clefs

Savoirs :

- Qu'est ce qu'un diagramme d'Ellingham ? Quelles courbes y sont représentées ?
- Qu'est ce que l'approximation d'Ellingham ? Conséquence sur la forme des courbes ?
- A quoi est liée la pente des droites d'Ellingham ? Exemple de pente positive, négative ?
- Domaines d'existence ou de prédominance dans le diagramme.
- Pyrométallurgie du zinc : quel est le principal minerai ? Qu'est ce que le grillage ? Que donne-t-il ? Comment est réduit l'oxyde ? Sous quelle forme le zinc est-il obtenu ?

Savoirs faire :

- Savoir calculer l'enthalpie libre standard, y compris dans le cas d'un changement d'état.
- Prédire des réactions redox grâce à la règle d'Ellingham + **critère graphique** (LE PLUS IMPORTANT)