

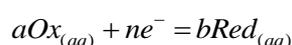
Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

4 Oxydo-réduction en phase « sèche »

4.1 Construction des diagrammes d'Ellingham

4.1.1 Réactions d'oxydo-réduction

Le cours de première année traite de réactions d'oxydo-réduction en solution aqueuse telles que :



Par analogie, on définit les réactions d'oxydo-réduction en voie sèche par :



Dans ces conditions, l'association d'une espèce oxydée, l'oxydant Ox_i (que l'on peut mettre sous la forme M_xO_y), et d'une espèce réduite, le réducteur Red_i (que l'on peut mettre sous la forme M), se traduit par une relation générale dans laquelle les deux membres conjugués d'un couple rédox sont liées par l'intermédiaire du dioxygène. Le couple rédox sera noté Ox_i/Red_i ou encore M_xO_y/M .

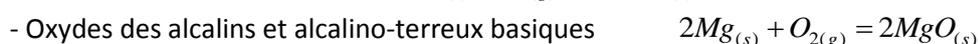
Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de formule M_xO_y à partir d'un corps simple M s'écrit en faisant intervenir **une mole de dioxygène** :



Remarque :

Toutes les notations de ce cours se rapporteront à cette équation-bilan.

Exemple :



4.1.2 Approximation d'Ellingham

D'après 2.6.3, les grandeurs thermodynamiques standards sont liées entre elles par :

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

Or, les calculs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ peuvent être fastidieux pour une précision peu utile.

On fait une hypothèse simplificatrice appelée **approximation d'Ellingham** : l'enthalpie et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température, soit :

$$\Delta_r C_p^0 = 0 \Rightarrow \Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (2)$$

4.1.3 Tracé d'une courbe d'Ellingham

Pour un couple oxydant-réducteur M_xO_y/M , l'ensemble des segments formant le graphe $\Delta_r G^\circ(T)$ constitue son **diagramme d'Ellingham** propre. Sur tout intervalle où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine de la température.

4.1.3.1 Pente des segments

Le signe de la pente des segments dépend de la variation de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction (1) :

- Si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, le « désordre » augmente et l'entropie de réaction est donc positive, la pente du segment $\Delta_r G^\circ(T)$ est alors négative.
- Si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, le « désordre » diminue et l'entropie de réaction est donc négative, la pente du segment $\Delta_r G^\circ(T)$ est alors positive.
- Si $\Delta_r n_{gaz} = 0$, l'entropie de réaction est très faible, la pente du segment $\Delta_r G^\circ(T)$ est alors quasi nulle.

4.1.3.2 Influence d'un changement d'état physique

Le changement d'état d'un corps pur se fait (sous $P=P^\circ$ fixée) à une température fixée et à potentiel chimique identique dans chaque phase, on a alors la relation suivante avec ses valeurs d'enthalpie et entropie standard de changement d'état :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} G^0(T_{1 \rightarrow 2}) = \Delta_{1 \rightarrow 2} H^0 - T_{1 \rightarrow 2} \cdot \Delta_{1 \rightarrow 2} S^0 = \Delta_{1 \rightarrow 2} H^0 - T_{1 \rightarrow 2} \cdot \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H^0}{T_{1 \rightarrow 2}} = 0$$

On a donc la continuité de $\Delta_r G^\circ(T)$ lors d'un changement d'état.

Le passage $S \rightarrow L \rightarrow G$ s'accompagne d'une augmentation de « désordre » microscopique, donc d'entropie molaire standard S° :

- Lorsque c'est le corps simple M qui change d'état, on a alors $S^\circ_{(M)}$ qui augmente, donc $\Delta_r S^\circ$ diminue et la pente de la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$ augmente.
- Lorsque c'est l'oxyde M_xO_y qui change d'état, on a alors $S^\circ_{(M_xO_y)}$ qui augmente, donc $\Delta_r S^\circ$ augmente et la pente de la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$ diminue.

Lorsque, par élévation de la température, le corps simple M change d'état physique (fusion, ébullition), la courbe d'Ellingham du couple M_xO_y/M présente un point anguleux avec accroissement de la pente.

Lorsque, par élévation de la température, l'oxyde M_xO_y change d'état physique (fusion, ébullition), la courbe d'Ellingham du couple M_xO_y/M présente un point anguleux avec décroissance de la pente.

Remarque :

En général, ce sont les oxydes qui ont les températures de fusion et d'ébullition les plus élevées. La pente change plus faiblement pour une fusion que pour une ébullition.

Lorsque le métal et l'oxyde sont en phase condensée, leur entropie molaire reste faible devant celle du dioxygène : $\Delta_r S^0(T) \approx -S^0_{(O_2)}$ de l'ordre de $-200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les droites d'Ellingham de nombreux couples sont donc parallèles. Elles diffèrent surtout par leur ordonnée à l'origine ($\Delta_r H^\circ$).

Exercice : 4.4.1

4.1.4 Domaines de stabilité

4.1.4.1 Oxydant et réducteur sont à l'état condensé

On peut exprimer la constante d'équilibre thermodynamique (3.2.4) avec l'activité des phases condensées égale à 1, donc :

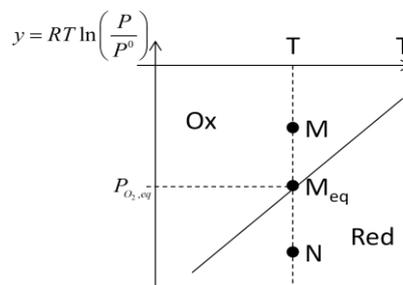
$$K^0(T) = \left(\frac{1}{\frac{P_{O_2}}{P^0}} \right)_{eq} = \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right)_{eq} \Rightarrow \Delta_r G^0 = -RT \ln K^0(T) = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)_{eq}$$

On suppose maintenant le système hors équilibre, la pression partielle en dioxygène est maintenant différente de la pression à l'équilibre. On peut alors exprimer l'affinité chimique (3.1.4) :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - RT \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right) = -\Delta_r G^0 + y \quad \text{avec} \quad y = RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)$$

La fonction y est homogène à une enthalpie libre de réaction, on peut alors tracer dans le diagramme $y=f(T)$ la droite correspondant à $\Delta_r G^0(T)$. Elle partage le plan en deux parties :

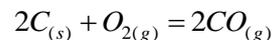
- si $P = P_{O_2,eq}$, $\mathcal{A}=0$ et le système est en équilibre. On se trouve en M_{eq} sur la courbe $\Delta_r G^0(T)$.
- si $P > P_{O_2,eq}$, $y > \Delta_r G^0$ et $\mathcal{A} > 0$, l'évolution se fait dans le sens 1 et le réducteur est entièrement consommé. On se trouve au dessus de la courbe $\Delta_r G^0(T)$: **domaine exclusif de l'oxyde.**
- si $P < P_{O_2,eq}$, $y < \Delta_r G^0$ et $\mathcal{A} < 0$, l'évolution se fait dans le sens 2 et l'oxyde est entièrement consommé. On se trouve en dessous de la courbe $\Delta_r G^0(T)$: **domaine exclusif du réducteur.**



4.1.4.2 Oxydant ou réducteur à l'état gazeux

Exemple :

Soit le couple CO/C :

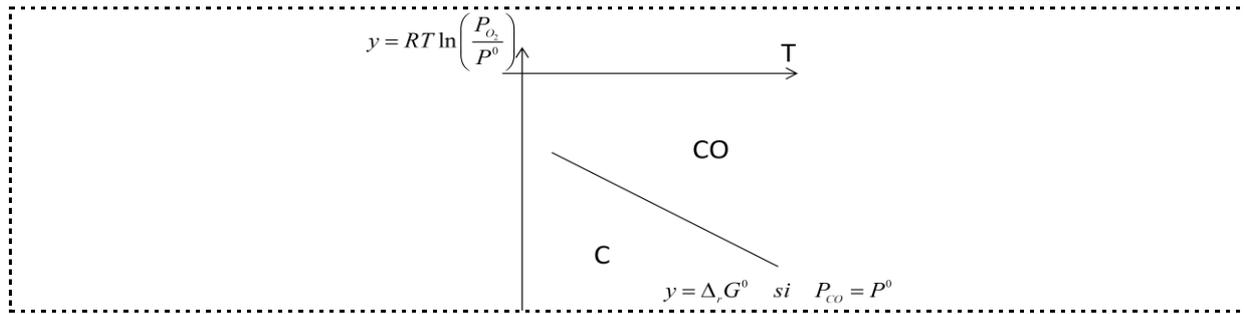


On a une pente négative car la quantité de gaz augmente ($\Delta_r n_{gaz} = 1$). On peut réécrire la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 - 2RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P^0} \right) - RT \ln \left(\frac{P^0}{P_{O_2}} \right) = -\Delta_r G^0 - 2RT \ln \left(\frac{P_{CO}}{P^0} \right) + y$$

On pose $P_{CO} = P^0 = 1$ bar :

- A l'équilibre, on a alors la fonction $y = \Delta_r G^0(T)$ pour $P = P_{O_2,eq}$
- Si $P > P_{O_2,eq}$, $y > \Delta_r G^0$: **domaine de prédominance de CO.**
- si $P < P_{O_2,eq}$, $y < \Delta_r G^0$: **domaine de prédominance de C.**



4.2 Utilisation des diagrammes d'Ellingham

4.2.1 Corrosion d'un métal

On dit qu'un métal est corrodé, à une température T , s'il est oxydé par le dioxygène en ion oxyde. La pression du dioxygène, $P_{O_2,eq}$, correspondant à la température T s'appelle la **pression de corrosion**, notée P_c .

Soit un couple oxyde/métal dont on soumet le métal à du dioxygène sous une pression $P_c = P_{O_2}$, la température pouvant varier, on étudie la situation suivant T . On représente la courbe $\Delta_r G^\circ(T)$ du couple oxyde/métal et la courbe $RT \ln\left(\frac{P_c}{P^\circ}\right)$ (de pente négative car $P_c < P^\circ$) dans le diagramme $y = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ}\right)$. Cette droite coupe la droite d'Ellingham en un point C, à la température T_c .

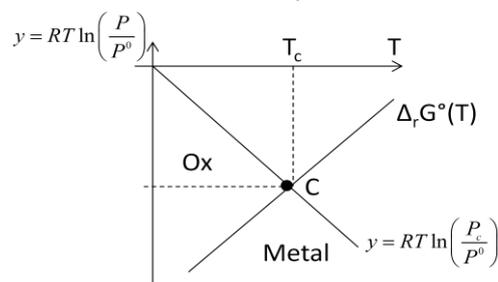
- Si on impose $P_c = P_{O_2}$, on se trouve sur la courbe $RT \ln\left(\frac{P_c}{P^\circ}\right)$, la corrosion a lieu si

$T \leq T_c$, **température limite de corrosion.**

- Si on impose $T = T_c$, on se trouve à la verticale du point C, la corrosion a lieu si $P > P_c$.

On constate que :

- la pression de corrosion augmente avec la température
- la pression de corrosion est en général très faible. Il en résulte que dans l'air la plupart des métaux sont corrodés (sauf les métaux nobles : Au, Pt). Il faut donc les protéger.

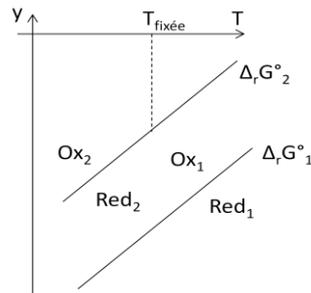


4.2.2 Réduction des oxydes métalliques

4.2.2.1 Sans changement d'état

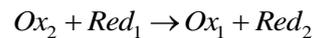
On étudie deux couples Ox_2/Red_2 et Ox_1/Red_1 , dans lesquels les Red et Ox sont solides. Les deux droites d'Ellingham sont sensiblement parallèles et on suppose $\Delta_r G^\circ_2 > \Delta_r G^\circ_1$.

- (1) $Red_1 + O_2 = Ox_1$
- (2) $Red_2 + O_2 = Ox_2$



On en tire les conclusions suivantes :

- Ox_2 et Red_1 ayant des domaines disjoints ne peuvent coexister et il se produit la réaction totale :



La réaction se poursuit jusqu'à disparition du ou des réactifs limitants. On peut retrouver ce résultat en utilisant l'affinité chimique. Tous les constituants de la réaction étant des solides, le quotient réactionnel est égal à 1. L'affinité étant positive, la réaction est totale dans le sens 1 :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q = -\Delta_r G^0 = \Delta_r G_2^0 - \Delta_r G_1^0 > 0$$

- Ox_1 et Red_2 ne peuvent réagir entre eux, leur domaine étant commun.

Règle d'Ellingham :

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

Remarque :

Cette règle est très utilisée en métallurgie pour l'élaboration d'un métal par réduction de son oxyde par un autre métal : c'est la technique de métallothermie.

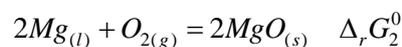
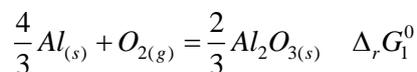
Dans le cas de plusieurs oxydants et un seul réducteur, on peut prévoir que la réaction commence entre les espèces dont les domaines sont les plus éloignés, par analogie avec les réactions redox en solution aqueuse.

Exercice : 4.4.2

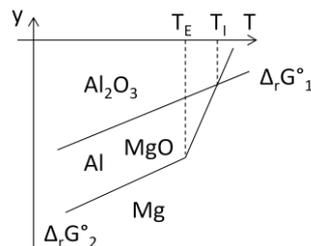
4.2.2.2 Avec un changement d'état

Exemple :

Cas de l'aluminium et du magnésium

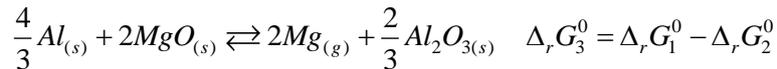


On obtient les courbes d'Ellingham suivantes :



- Tant que $T < T_E$ ($T_E = 1090^\circ C$), le magnésium reste en phase condensée, sa droite est sous celle de l'aluminium. Le magnésium réduit totalement l'alumine aux basses et moyennes températures : magnésiothermie.

- La forte augmentation de pente, due à la vaporisation de Mg, permet d'inverser la position des courbes. L'aluminium réduit totalement la magnésie aux fortes températures : aluminothermie.



Le point d'intersection I entre les deux courbes correspond à $\Delta_r G_3^0(T_i) = 0$. C'est la température d'inversion de l'équilibre (3) ($T_i \approx 1500$ K).

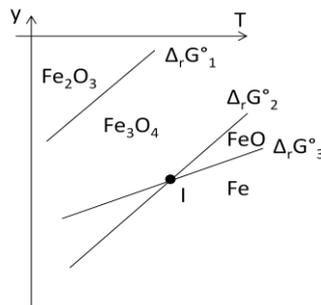
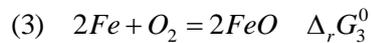
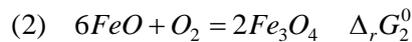
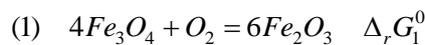
4.2.3 Stabilité thermique de plusieurs oxydes d'un même élément

Exemple : Cas des oxydes de Fer

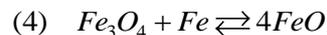
On distingue l'oxyde ferreux FeO (ou wüstite), l'oxyde ferrique Fe₂O₃ (ou hématite) et l'oxyde magnétique (Fe₃O₄).



On a les réactions et le diagramme d'Ellingham suivants :

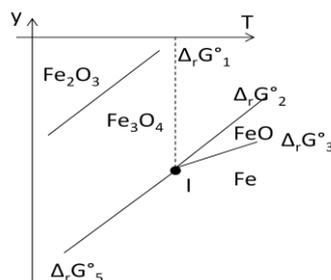
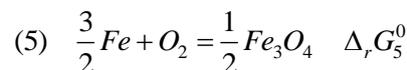


Les courbes des réactions (2) et (3) se coupent au point I. En ce point, on a donc la réaction suivante :



C'est un équilibre entre phases condensées, il ne peut donc avoir lieu qu'à cette température ($T_i \approx 570^\circ\text{C}$).

Si $T < T_i$, FeO a des domaines disjoints, il se dismute en Fe₃O₄ et Fe par la réaction (5) et on a le diagramme final suivant:



Exercice : 4.4.3

A retenir et savoir faire :

- Savoir construire et utiliser les diagrammes d'Ellingham, savoir placer les espèces, ..., particulièrement pour le cas du zinc.

4.3 Application à la pyrométallurgie du zinc

4.3.1 Principe de la métallurgie

Le minerai est la forme naturelle sous laquelle se trouve le métal M, il est alors sous sa forme oxydée. Le composé métallique n'est jamais pur, il est associé à une gangue qui constitue tout ce qui n'est pas le dérivé métallique dans le minerai.

Pour choisir le réducteur nécessaire à retransformer l'oxyde en métal pur, il faut utiliser le diagramme d'Ellingham généralisée. Mais s'il peut apporter de précieuses informations sur les conditions thermodynamiques, il n'est pas le seul élément déterminant dans la réalisation du processus industriel. Il faut aussi tenir compte de paramètres cinétiques, chimiques et économiques. Le compromis entre tous ces paramètres réside en l'utilisation de réducteurs bon marché, agissant à température assez basse pour limiter les déperditions d'énergie thermique, mais assez élevée pour que la réaction reste rapide. Les réducteurs industriels usuels sont essentiellement le carbone, l'oxyde de carbone et le dihydrogène. Les réducteurs à base de carbone sont bon marché mais engendrent des réactions parasites à température élevée : ils sont préférés sous 980 K. Le dihydrogène coûte cher mais n'engendre pas de réactions parasites, il est donc préféré au dessus de 980 K.

4.3.2 Pyrométallurgie du zinc

De numéro atomique $Z = 30$, le zinc se trouve dans la colonne 12 de la classification périodique. On le trouve essentiellement sous forme de sulfure, **ZnS**, aussi appelé **blende**, qui est constituée d'ions Zn^{2+} . La gangue associée est généralement composée de calcite $CaCO_3$ et de dolomie $MgCO_3$. Le minerai exploité peut contenir jusqu'à 20 % de zinc. La métallurgie du zinc exige trois opérations successives :

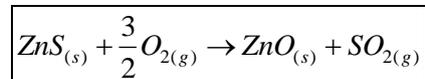
- obtention d'un concentré, appelée flottation
- oxydation du sulfure en oxyde, appelée grillage
- réduction de l'oxyde en métal pur, appelée pyrométallurgie

4.3.2.1 Flottation

Le minerai naturel titrant moins de 20% de zinc, la première opération consiste à l'enrichir, donc à éliminer une partie de la gangue. Le minerai est finement broyé et mis en suspension dans de l'eau en présence de certains adjuvants, la blende flottera tandis que la gangue précipitera. Cela permet de recueillir un minerai enrichi de 40 à 60% de Zn.

4.3.2.2 Grillage

La réaction suivante se produit :



L'état d'oxydation du zinc n'est pas changé mais l'oxydant passe du soufre au dioxygène. Grâce aux données thermodynamiques, on sait que l'enthalpie libre standard de réaction de cette réaction est :

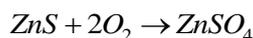
$$\Delta_r G^0 = -439,1 + 0,073T$$

On constate que cette réaction est fortement exothermique $\Delta_r H^0 = -439,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Elle s'amorce autour des 700°C (phénomène d'allumage) et peut dépasser les 1000°C.

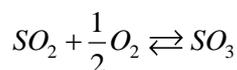
D'après la loi de Le Châtelier, cette réaction est favorisée par une pression élevée. Mais cette condition n'est pas nécessaire, car la réaction de grillage est totale, en effet la constante d'équilibre à 973 K, température à partir de laquelle la réaction se produit, est égale à $6 \cdot 10^{19}$.

Il peut se produire essentiellement deux réactions parasites :

- la première réaction a lieu vers les 500-600°C (pas dans le domaine de température où l'on opère) et conduit au sulfate de zinc :



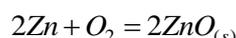
- la seconde réaction donne des fumées blanches de SO_3 , mais elle n'est pas gênante car le dioxyde de soufre est récupéré et transformé en acide sulfurique en utilisant SO_3 :



A la fin de cette réaction, on obtient ainsi le concentré grillé appelé la **calcine**.

4.3.2.3 Pyroméallurgie

Il faut rechercher le meilleur réducteur pour obtenir le Zn à partir du ZnO. Pour cela, on va tracer son diagramme d'Ellingham correspondant à l'équation-bilan :



On possède les données thermodynamiques suivantes :

	Zn _(s)	ZnO _(s)	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-350,5	0
S° (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	41,6	43,6	205,0

Pour Zn : $T_{\text{Fusion}} = 693 \text{ K}$, $L_{\text{Fusion}} = 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $T_{\text{Ebullition}} = 1180 \text{ K}$, $L_{\text{Ebullition}} = 114,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Il faut alors envisager les différents domaines de températures selon l'état physique du zinc, ZnO étant toujours solide.

- (1) $T < T_{\text{Fusion}}$ $\Delta_r G_1^0 = -701 + 0,201T$
- $T = T_{\text{Fusion}}$ $\Delta_r G_{\text{Fusion}}^0 = -561,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (1') $T_{\text{Fusion}} < T < T_{\text{Ebullition}}$ $\Delta_r G_{1'}^0 = -714,4 + 0,2204T$
- $T = T_{\text{Ebullition}}$ $\Delta_r G_{\text{Ebullition}}^0 = -454,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- (1'') $T > T_{\text{Ebullition}}$ $\Delta_r G_{1''}^0 = -944 + 0,415T$

D'après son diagramme d'Ellingham, la réduction de ZnO en métal n'est thermodynamiquement possible que pour un réducteur dont la droite d'Ellingham est située en dessous de (1).

Industriellement, ce sont le **carbone** et le **monoxyde de carbone** qui sont les plus utilisés. Il faut donc considérer les réactions suivantes accompagnées de leur enthalpie libre standard de réaction :

- (2) $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta_r G_2^0 = -393,5 - 0,003T$ pour $T < 980 \text{ K}$
- (3) $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ $\Delta_r G_3^0 = -221 - 0,179T$ pour $T > 980 \text{ K}$
- (4) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ $\Delta_r G_4^0 = -566 + 0,173T$ pour $T > 980 \text{ K}$

En comparant les courbes sur le diagramme d'Ellingham, on remarque que les droites du zinc et de carbone se coupent en deux points correspondant aux températures d'inversion :

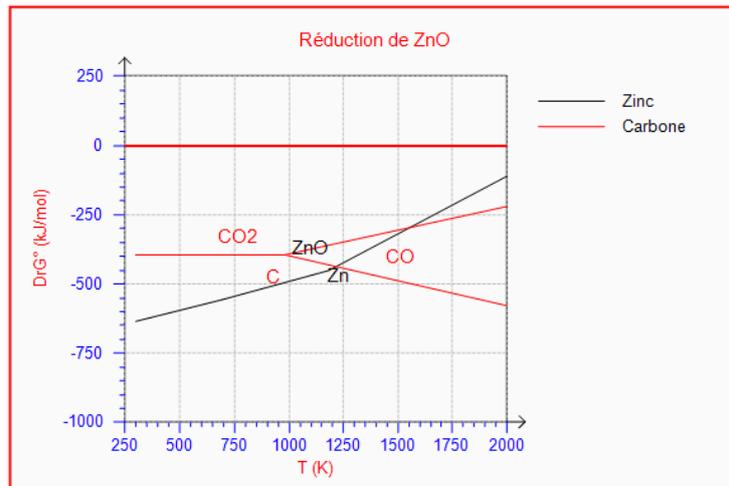
- $T_A = 1217 \text{ K}$: intersection entre (1) et (3)
- $T_B = 1562 \text{ K}$: intersection entre (1) et (4)

Il y a donc deux réducteurs possibles (CO/C et CO₂/CO) mais dans les deux cas le zinc obtenu est à l'état gazeux. On peut donc envisager les deux réactions suivantes :

- (5) $\text{ZnO}_{(s)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Zn}_{(g)}$ $\Delta_r G_5^0 = 361,5 - 0,297T$
- (6) $\text{ZnO}_{(s)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)} + \text{Zn}_{(g)}$ $\Delta_r G_6^0 = 189 - 0,121T$

On voit que le carbone est meilleur réducteur car sa température d'inversion est plus basse et sa droite se trouve toujours sous la droite du couple CO₂/CO. Par contre, la cinétique gaz-solide est

beaucoup plus rapide que la cinétique solide-solide. Dans les conditions industrielles, le réducteur le plus efficace est le CO, on est sous contrôle cinétique.



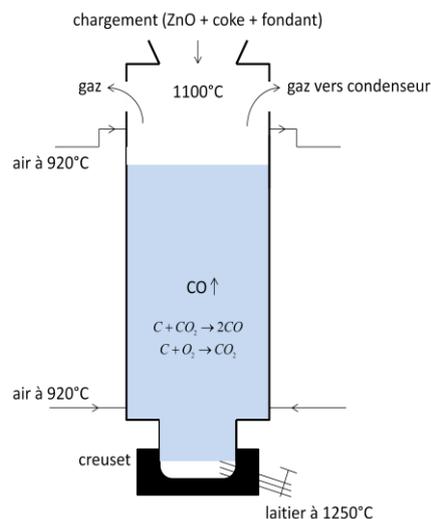
4.3.2.4 Réalisation expérimentale (HP)

L'opération de pyrométallurgie est réalisée industriellement dans un haut fourneau. La technique actuellement utilisée est celle du Procédé Imperial Smelting (ISP).

Les éléments essentiels d'un haut fourneau sont :

- le gueulard (partie supérieure) : une trémie permet le chargement du réacteur avec la calcine, du coke (carbone) et un fondant (va se combiner avec la gangue pour donner un laitier recueilli au bas du fourneau dans le creuset).

- l'air est injecté à 920°C au bas du réacteur grâce à des tuyères entraînant la combustion du carbone et la production de CO. C'est une réaction exothermique qui permet aux réactions endothermiques (5) et (6) d'avoir lieu à une température supérieure à 1000°C.



On recueille en haut le mélange gazeux contenant le zinc. Ce gaz, à 1020°C, est envoyé dans un condenseur utilisant du plomb. Le zinc (8% du gaz) se liquéfie en un alliage Pb-Zn. Par refroidissement, cet alliage se sépare en deux phases, dont une riche en zinc, appelée zinc d'oeuvre (98-98,5%). Il est ensuite raffiné et on obtient du métal à 99,99%.

Le zinc est utilisé :

- Dans le bâtiment et l'industrie.
- De nombreuses piles utilisent le zinc comme anode.
- Pour la galvanisation : c'est un rôle protecteur pour certains métaux.
- Dans les alliages comme le laiton (entre 5 et 40 % de zinc).

