

LG 22: Diagrammes d'Ellingham.

April 16, 2015

Bibliographie:

- PUF
- HPrépa ancien programme
- T et D ancien programme
- Bréal ancien programme
- JLV

Pré requis: Thermodynamique chimique: Enthalpie, entropie, enthalpie libre, grandeurs de réaction, potentiel chimique, affinité, constante d'équilibre, coefficient de réaction, notion de grandeurs intensives et extensives, notion de variance.

Niveau L2

Contents

I Construction	2
I.1 Définition	2
I.2 Approximation	2
I.3 Exemple de tracé	3
II Utilisation	4
II.1 Domaine de stabilité	4
II.1.1 Métal et oxydes en phases condensées	4
II.1.2 Un composant en phase vapeur	4
II.2 Corrosion	4
II.3 Réduction des oxydes	4
III Application	4
III.1 Quel réducteur choisir?	4
III.2 Pyrométallurgie du zinc	5

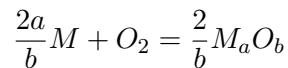
Intro: Les métaux et alliages sont utilisés dans la vie de tout les jours. La métallurgie est la branche de l'industrie qui s'occupe de produire les métaux à partir de leurs composés présents dans la nature. Une grosse partie de ces métaux se trouvent sous forme d'oxyde à l'état naturel: Fer sous la forme de magnétite (Fe_3O_4) et d'hématite (Fe_2O_3), le titane sous la forme anastase et de rutile TiO_2 , l'étain sous la forme de cassérite SnO_2 etc... **Bréal PC**. Dans un oxyde MO_n le métal est au degré d'oxydation $2n$, et on veut l'obtenir au degré 0. Il faut le réduire. On va étudier ici la réduction en présence d'un réducteur solide ou gazeux à haute température. On parle de pyrométallurgie. Il peut être très utile pour un industriel de disposer d'abaques permettant de prédire la thermodynamique des réactions de réduction des oxydes en fonction de la température, pour par exemple choisir le réducteur le plus adapté/rentable à la réduction d'un oxyde.

I Construction

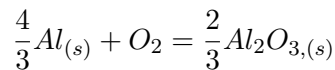
Tout le I est pris du **PUF**

I.1 Définition

Le diagramme d'Ellingham représente le tracé des enthalpies libres standards (ou énergie de Gibbs) $\Delta_r G^\circ$ associés à la réaction de formation d'un oxyde, en prenant le coefficient stoechiométrique de l'oxygène égale à -1.



Exemple:



Pourquoi prend-t'on $\nu_O = -1$? Car on veut la thermodynamique de réduction de différents oxydes/la thermodynamique de réduction d'un oxyde vis à vis de différents réducteurs. Il faut donc une convention commune à toutes les équations. (Note: on peut tracer des diagrammes similaires pour la réduction des halogénures en remplaçant O_2 par X_2 , ou des sulfures en remplaçant O_2 par S_2 . Ici on ne se préoccupera que des oxydes) On a

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

Peut-on simplifier cette expression pour avoir un tracé plus simple de $\Delta_r G^\circ(T)$?

I.2 Approximation

Intéressons nous à l'évolution de $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$. On a par la relation de Kirrchoff:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_r C_p^\circ dT$$

Qu'est-ce que cela donne sur l'exemple de l'aluminium précédemment évoqué? *Tableau avec les données thermodynamiques*. On a

$$\Delta_r H^\circ(298K) = \frac{2}{3}\Delta_f H^\circ(Al_2O_3, 298K)$$

Et

$$\Delta_r Cp^\circ = \frac{2}{3}\Delta_r Cp^\circ(Al_2O_3) - \Delta_r Cp^\circ(O_2) - \frac{4}{3}\Delta_r Cp^\circ(Al)$$

En considérant

$$\Delta_r Cp^\circ$$

indépendant de la température, on obtient

$$\Delta_r H^\circ(T) = -1,2 \cdot 10^6 - 9,2(T - 298)$$

Si on considère un échauffement de l'aluminium jusqu'à sa température de fusion (930 K), on obtient:

$$\Delta_r H^\circ(930) = -1,210^6 J$$

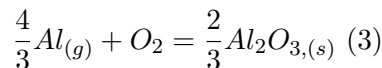
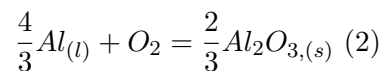
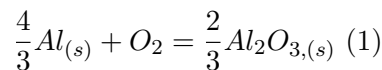
On peut donc considérer $\Delta_r H^\circ$ comme constant sur un intervalle de température ne faisant pas intervenir de changement d'état. *Calcul identique pour $\Delta_r S^\circ$ sur transparent.*

L'approximation d'Ellingham est la généralisation de ces observations faites pour l'aluminium: *Sur une gamme de température ne faisant pas intervenir de changement d'état des réactifs ou produits, on considère que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constantes.*

Conséquence: $\Delta_r G^\circ(T)$ est une représentation affine de la température. **Tracé sous regressi des cas exact et approximé pour l'aluminium, conclusion**

I.3 Exemple de tracé

Que se passe t'il si on veut aller plus loin en température pour l'aluminium? On va d'abord observer la fonte de l'aluminium, puis sa vaporisation. On a donc les équations:



On remarque que (1) -(2) donne l'équation

$$\frac{4}{3}Al_{(s)} = \frac{4}{3}Al_{(l)}$$

Donc

$$\Delta_r H^\circ(2) = \Delta_r H^\circ(1) - \frac{4}{3}\Delta_{fus}H_{Al}$$

De même pour l'entropie:

$$\Delta_r S^\circ(2) = \Delta_r S^\circ(1) - \frac{4}{3} \frac{\Delta_{fus}H_{Al}}{T_{fus}}$$

Tracé du diagramme d'Ellingham de l'Aluminium. Note: les produits aussi peuvent fondre. Diminution ou augmentation de la pente en fonction du changement d'état du réactif ou du produit.

Transparent méthode:

- Écrire la/les réaction de formation de l'oxyde avec $\nu_{O_2} = -1$

- Calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à partir des grandeurs thermodynamique tabulées
- Repérer si des changements d'états des réactifs/produits interviennent sur la gamme de température considérée. Le cas échéant calculer les enthalpie et entropies standard des nouvelles réactions
- Tracer les diagrammes

Transparent: photocopie des abaques industrielles Tout en 1 ancien programme: On obtient donc ce genre de courbes. Comment les utiliser pour prévoir la thermodynamique de réactions?

II Utilisation

II.1 Domaine de stabilité

II.1.1 Métal et oxydes en phases condensées

Hprépa p.311: Calcul de la variance, $v=1$. $p=f(T)$. Calcul de l'affinité en prenant les activités des phases solides égales à 1.

$$A(T) = RT \ln \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2,eq}} \right)$$

Différents, cas, domaines de prédominance équilibre sur la courbe, rupture en delà.

II.1.2 Un composant en phase vapeur

Calcul de la variance, $v=2$. On se ramène au cas précédent en posant $P_{AutrequeO_2}=P^\circ$. Attention, on est partout à l'équilibre.

II.2 Corrosion

Evolution à T fixée, à p_{O_2} fixée. Définition de la pression de corrosion, données pour certain métaux **Hprépa p.316**. Nécessité de protéger les métaux.

II.3 Réduction des oxydes

HP: Cas des phases condensées: équation, calcul de l'affinité chimique. Cas de l'équilibre, température d'inversion. Autres cas $T \neq T_i$.

HP: Présence d'un constituant en phase gazeuse, exemple du nickel sur *transparent*

III Application

III.1 Quel réducteur choisir?

Hprépa: On peut, avec nos outils, considérer des considérations thermodynamiques. L'industriel considère aussi les aspects cinétiques, de purification et économiques. On utilise souvent H_2 , C ou CO comme réducteur. Superposition des diagrammes d'Ellingham sur transparent. Meilleurs réducteurs : $T < 980$ K, C: 980 K $< T < 1100$ K: CO. $T > 1100$ K: H_2 . Avantages et inconvénients des 2. Autres réducteurs: métaux réducteurs: Zn, Al, Ca. *transparent avec les différents réducteurs industriels de quelques oxydes*

III.2 Pyrométallurgie du zinc

PUF: Minerai : Sulfure de zinc, blende. Composition du minerai étapes de concentration, grillage. Réduction de l'oxyde: problème des impuretés de plomb, superposition des diagrammes d'Ellingham et équations correspondantes.

Transparent de résumé, procédé industriel, distillation et schéma bilan du PUF

Conclusion: Résumé, transparent bilan. Zinc peut aussi être obtenu par hydrométallurgie, processus appelé électrolyse. Thermodynamique et cinétique des réactions électrochimiques