

OXYDO-REDUCTION PAR VOIE SECHE

DIAGRAMMES D'ELLINGHAM

L'extraction du métal intervient le plus souvent par réduction de l'oxyde métallique, d'où l'intérêt de bien connaître les équilibres de formation des différents oxydes afin d'établir les conditions thermodynamiques qui régissent leurs éventuelles réactions avec divers agents réducteurs, d'une part, le processus de corrosion par voie sèche des métaux par suite de leur oxydation à l'air, d'autre part.

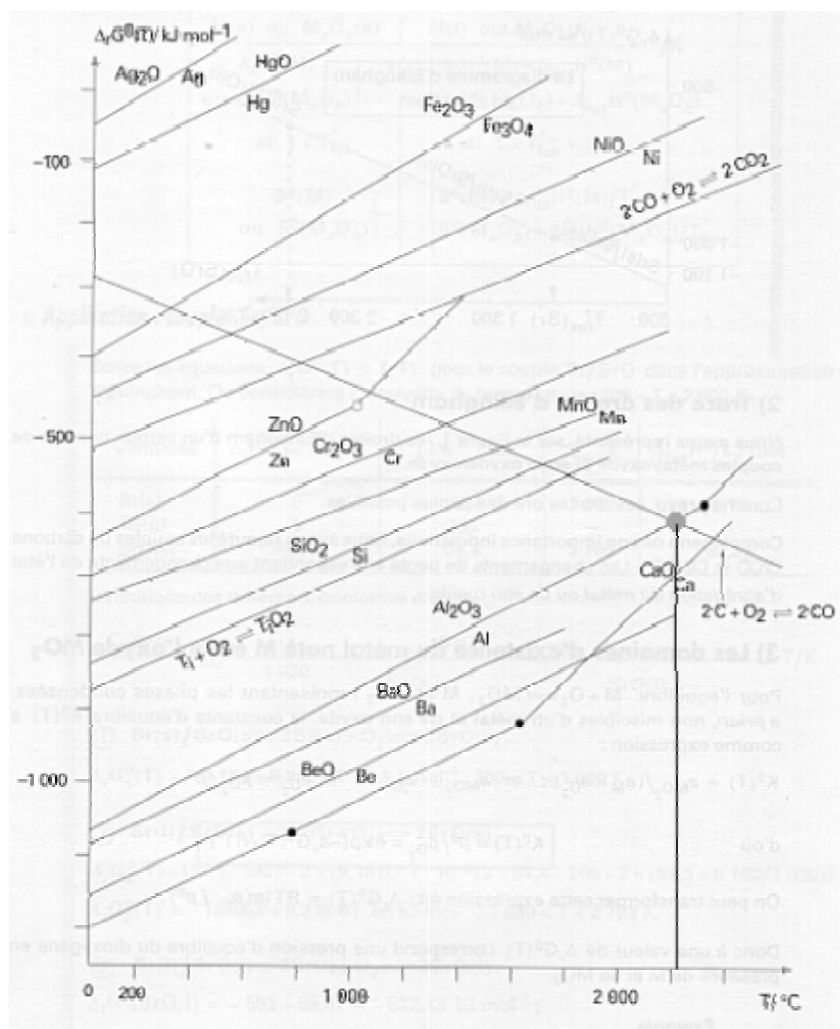


Diagramme d'Ellingham pour divers couples métal/oxyde métallique

Sommaire

I.Généralités

I.1.Extraction du métal brut

I.2.Pyrométallurgie ou réduction par voie sèche

II.Construction des diagrammes d'Ellingham

II.1.Réactions étudiées. Couples redox

II.2.Approximation d'Ellingham

II.3.Tracé du diagramme

1/Signe de la pente

2/Influence d'un changement d'état physique

II.4.Domains de stabilité des espèces du couple redox

III.Application des diagrammes d'Ellingham

III.1.Corrosion d'un métal par le dioxygène

III.2.Prévision des réactions de pyrométallurgie

1/Classement des couples oxydant/réducteur

2/Réaction sans changement de phase

3/Réaction avec changement de phase

III.3.Le carbone : réducteur universel ?

IV.Application industrielle : métallurgie extractive

IV.1.Méthodologie

IV.2.Choix d'un réducteur industriel

I.Généralités

I.1.Extraction du métal brut

A part quelques métaux que l'on trouve à l'état natif dans la nature, comme l'or, le platine, l'argent et le cuivre, les autres se trouvent combinés dans des minerais, combinaisons chimiques complexes, mélangés avec des roches stériles constituant la gangue.

L'élément métallique étant le plus souvent engagé dans un minerai sous la forme d'un cation, Il est nécessaire d'opérer une réaction de réduction. Cette réduction peut être chimique et s'effectuer en présence d'un réducteur solide ou gazeux à haute température : on parle alors de **pyrométallurgie**. On peut aussi opérer par voie électrochimique, essentiellement par électrolyse des solutions aqueuses concentrées contenant le cation hydraté : il s'agit alors d'**hydrométallurgie**.

I.2.Pyrométallurgie ou réduction par voie sèche

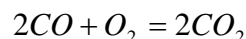
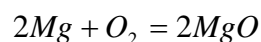
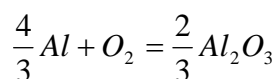
On étudie la réduction de différents oxydes à hautes températures dans le but de préparer le métal correspondant : cette technique d'élaboration des métaux est appelée pyrométallurgie.

Les résultats théoriques de ces réductions peuvent être obtenus grâce à la construction et à l'étude des **diagrammes d'Ellingham** (cette représentation a été proposée par Ellingham, chimiste anglais, vers 1950) qui comportent en ordonnée l'enthalpie libre standard de formation de l'oxyde et en abscisse la température : $\Delta_r G^\circ(T) = f(T)$.

II.Construction des diagrammes d'Ellingham

II.1.Réactions étudiées. Couples redox

Les diagrammes d'Ellingham représentent l'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde à partir d'un métal (ou d'un oxyde inférieur) dont l'équation bilan est ramenée à la consommation d'une mole de dioxygène O_2 .

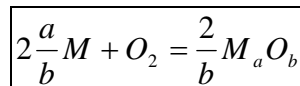


Dans toutes ces réactions, l'élément oxygène qui a atteint son degré d'oxydation minimal -II, gagne formellement 2 électrons et est donc réduit. Ces électrons ne peuvent provenir que du métal : il y a **oxydation du métal**.

Par analogie avec les réactions redox en solution aqueuse, le métal constitue l'espèce réduite d'un couple redox dont l'oxyde est l'espèce oxydée conjuguée (couple MgO/Mg par exemple).

II.2.Approximation d'Ellingham

Les grandeurs thermodynamiques standard qui caractérisent la formation de l'oxyde M_aO_b selon l'équilibre :



se relie entre elles à l'aide de la relation classique :

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

avec (relations de Kirchhoff) :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(T) &= \Delta_r H^\circ(298K) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT \\ \Delta_r S^\circ(T) &= \Delta_r S^\circ(298K) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT \\ \Delta_r C_p^\circ(T) &= \frac{2}{b}C_p^\circ(M_aO_b) - C_p^\circ(O_2) - \frac{2a}{b}C_p^\circ(M)\end{aligned}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie standard de réaction. Cela revient à poser $\Delta_r C_p^\circ(T) = 0$. On a alors :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ(T) &\approx \Delta_r H^\circ(298K) = \Delta_r H^\circ = cste \\ \Delta_r S^\circ(T) &\approx \Delta_r S^\circ(298K) = \Delta_r S^\circ = cste\end{aligned}$$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont donc calculables à partir des valeurs tabulées à 298 K. On pourra donc finalement écrire :

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298K) - T\Delta_r S^\circ(298K)}$$

Remarque : cette approximation n'est valable que si aucun des constituants ne subit de changement d'état car cette transformation s'accompagne toujours d'une variation simultanée de l'enthalpie et de l'entropie.

II.3. Tracé du diagramme

Sur tout intervalle où aucun changement de phase ne se produit :

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = \alpha + \beta T}$$

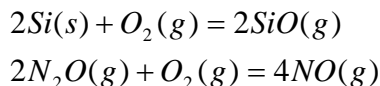
L'ELS est donc une fonction affine de la température, dont la pente est égale à l'opposé de l'entropie standard. En revanche, lors d'un changement de phase du métal ou de l'oxyde, l'entropie standard (et l'enthalpie standard) est modifiée ce qui entraîne un changement de pente.

1/Signe de la pente

Selon la valeur de $\Delta_r \nu_g$ qui caractérise la variation de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction, trois cas peuvent être examinés :

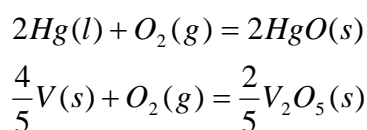
• $\Delta_r v_g > 0$:

Les équations bilans traduisent un accroissement de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Le désordre augmente et l'entropie de réaction est positive : la pente β de la droite d'Ellingham est donc négative.



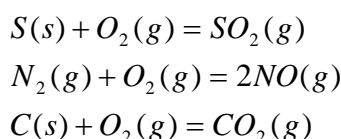
• $\Delta_r v_g < 0$:

C'est le cas le plus fréquent puisqu'il apparaît lorsque le métal et l'oxyde sont en phase condensée (solide ou liquide). Le désordre diminue et l'entropie de réaction est négative : la pente β de la droite d'Ellingham est donc positive.



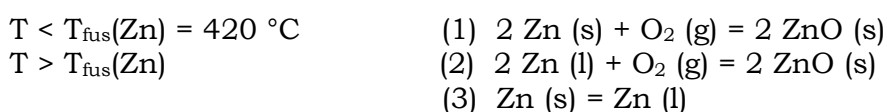
• $\Delta_r v_g = 0$:

La quantité de matière gazeuse reste constante au cours de la réaction. L'entropie de réaction est alors très faible : la pente β de la droite d'Ellingham est donc quasi nulle.



2/Influence d'un changement d'état physique

On considère l'oxydation du zinc en oxyde ZnO et la fusion du métal zinc. Les équations et les couples à considérer sont donnés ci-dessous :

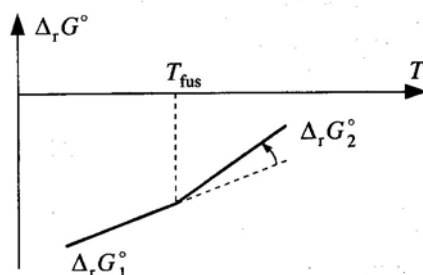


(3) se déduit des équations (1) et (2) par la relation : (3) = (1) – (2). On a donc :

$$\Delta_r S^{\circ}_3 = \frac{\Delta_{fus} H^{\circ}(Zn)}{T_{fus}} = \Delta_r S^{\circ}_1 - \Delta_r S^{\circ}_2$$

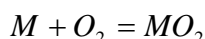
$$\Delta_r S^{\circ}_2 = \Delta_r S^{\circ}_1 - \frac{\Delta_{fus} H^{\circ}(Zn)}{T_{fus}}$$

Dans le cas le plus fréquent où $\Delta_r S^{\circ}$ est négatif, on peut conclure que $\Delta_r S^{\circ}_2$ est plus négatif que $\Delta_r S^{\circ}_1$: la pente de $\Delta_r G^{\circ}_2$ est donc plus positive que celle de $\Delta_r G^{\circ}_1$.



II.4. Domaines de stabilité des espèces du couple redox

On envisage l'équilibre :



entre un métal, le dioxygène et l'oxyde métallique. M et MO_2 sont des phases condensées, à priori non miscibles.

La **variance** du système à l'équilibre vaut :

$$v = (3 - 1 - 0) + 2 - 3 = 1$$

Le système est **monovariant** : le choix d'un paramètre intensif d'équilibre fixe les autres paramètres. Effectivement, le choix de la température fixe la pression de dioxygène à l'équilibre.

De plus, la modification de ce paramètre, les autres restant fixes, entraîne **une rupture de l'équilibre**.

La constante d'équilibre $K^\circ(T)$ a comme expression :

$$K^\circ(T) = \frac{a_{MO_2}}{a_M a_{O_2}} = \frac{p^\circ}{p_{O_2}} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

De même, l'affinité chimique du système s'écrit :

$$\begin{aligned} A(T) &= -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q = -\Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^\circ} \\ A(T) &= RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{p_{O_2}}{(p_{O_2})_{eq}} \end{aligned}$$

Trois cas sont alors à considérer selon la valeur de la pression en dioxygène :

- $p_{O_2} = (p_{O_2})_{eq}$ soit $A(T) = 0$:

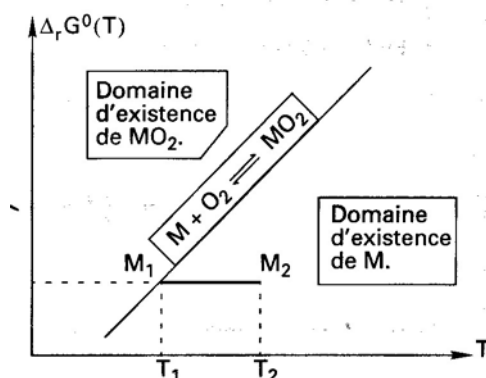
Les trois phases sont en présence : le système est en équilibre. Le point figuratif du système se trouve sur la droite d'équilibre.

- $p_{O_2} > (p_{O_2})_{eq}$ soit $A(T) > 0$:

Le système tend à évoluer spontanément dans le sens de la formation de l'oxyde. Donc, si à la température T , la pression du dioxygène est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, tout le métal est oxydé. Le domaine situé au-dessus de la droite d'équilibre constitue ainsi le domaine de stabilité de l'oxyde.

- $p_{O_2} < (p_{O_2})_{eq}$ soit $A(T) < 0$:

Le système tend à évoluer spontanément dans le sens de la réduction de l'oxyde. Donc, si à la température T , la pression du dioxygène est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, tout l'oxyde est réduit. Le domaine situé en dessous de la droite d'équilibre constitue ainsi le domaine de stabilité du métal.



La courbe d'Ellingham représente le lieu des points où, en fonction de T , un réducteur Red est en équilibre avec sa forme oxydée Ox en présence de dioxygène. Le réducteur Red est stable en dessous de cette courbe, l'oxydant Ox au-dessus de cette courbe.

III.Applications des diagrammes d'Ellingham

III.1.Corrosion d'un métal par le dioxygène

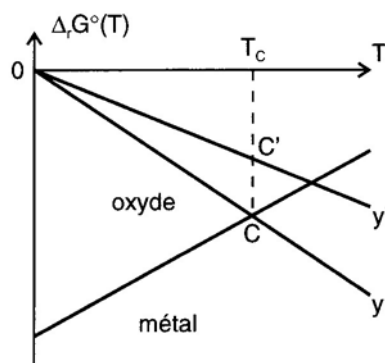
On dit qu'un métal est corrodé, à une température T , s'il est oxydé par le dioxygène : la pression du dioxygène $(P_{O_2})_{eq} = P_C$ correspondant à la température T s'appelle la pression de corrosion.

On soumet le métal à du dioxygène sous une pression fixée P_{O_2} , la température pouvant varier, et on étudie la situation selon la valeur de T .

On considère la droite d'équation :

$$y = RT \ln \frac{P_C}{P^\circ}$$

Cette droite coupe la droite d'Ellingham en un point C, à la température T_C .



Un métal étant corrodé s'il est transformé en oxyde, c'est-à-dire si le point figuratif se trouve au-dessus de la droite d'Ellingham, on peut en déduire :

- si on impose $P_{O_2} = P_C$, la corrosion a lieu si $T < T_C$: T_C est la température limite de corrosion, P_C étant la pression de corrosion.
- si on impose $T = T_C$, la corrosion a lieu si $P' > P_C$: T_C étant imposé, on se trouve sur la verticale passant par C en C'.

On constate donc que la pression de corrosion augmente avec la température.

Les pressions de corrosion sont souvent très faibles : la plupart des métaux sont donc corrodés dans l'air. Seuls les métaux nobles (or, platine) ont des pressions de corrosion suffisamment élevées pour être naturellement à l'abri de l'oxydation. Tous les autres doivent être protégés par une couche imperméable protectrice (émail, peinture, vernis, film plastique).

Par exemple, à $T = 1000 \text{ K}$, avec $\Delta_r G^\circ = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on calcule :

$$P_{O_2} = P^\circ \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = 6.10^{-6} \text{ bar}$$

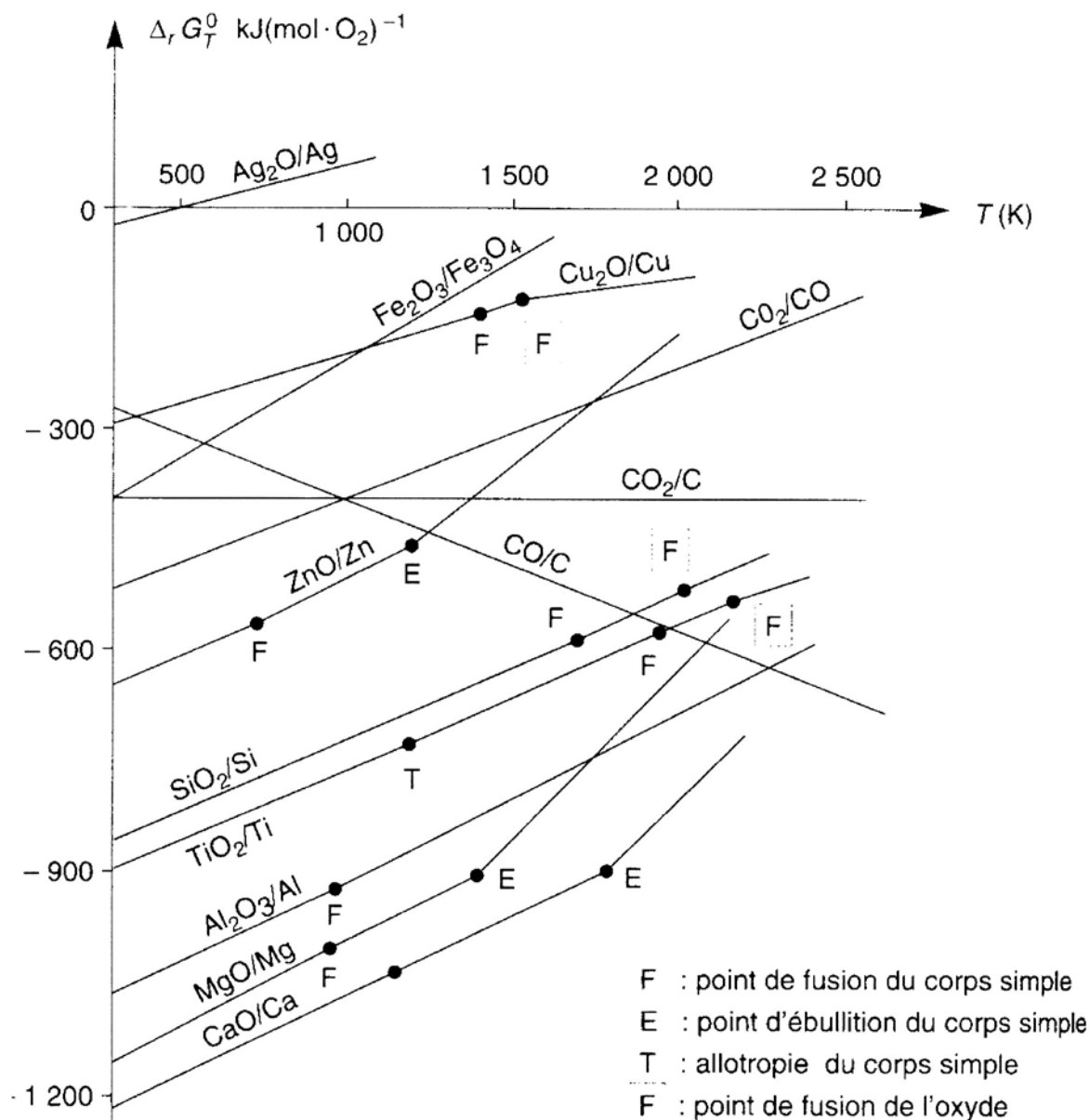
La décomposition de l'oxyde intervient à l'air dès que $P_{\text{cor}} > 0,21 \text{ bar}$.

Remarque : ces prévisions sont souvent contredites par les résultats expérimentaux car la formation d'une couche superficielle d'oxyde empêche la pénétration du dioxygène dans les couches profondes.

III.2. Prédiction des réactions de pyrométallurgie

1/ Classement des couples oxydant/réducteur

On donne le diagramme d'Ellingham pour les principaux métaux. Sur ces courbes, T représente une transition de phase (allotropie) pour le corps simple ou un de ses oxydes, F la fusion d'un constituant, E sa vaporisation.



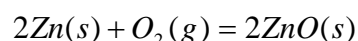
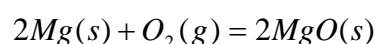
Il est d'usage de distinguer trois types d'oxydes (ou de corps simples) :

- les oxydes ayant une enthalpie libre standard de formation **fortement négative** sont situés « au bas » du diagramme. Leur pression de corrosion sèche est très faible à température ordinaire. Ils correspondent à des corps simples **très réducteurs**, facilement oxydables du point de vue thermodynamique. Ce sont essentiellement les alcalino-terreux, l'aluminium, le silicium, le titane. Ces oxydes sont par conséquent très difficiles à réduire par voie thermique.
- Les oxydes des métaux de transition, du carbone, (monoxyde et dioxyde) et du dihydrogène font partie de la seconde catégorie. Situés dans la partie « médiane » du diagramme, ils sont relativement faciles à réduire et correspondent à des corps simples **moyennement réducteurs**. C'est ce qui explique l'émergence relativement précoce de leur métallurgie durant la préhistoire (âge du bronze, puis âge du fer).

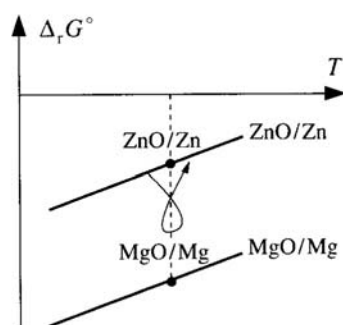
- Les oxydes des « métaux nobles » sont situés dans la partie « haute » du diagramme. Dotés d'une enthalpie libre standard de formation faiblement négative ou même, pour certains, positive, ils correspondent à des métaux pour lesquels la pression de corrosion sèche est supérieure à la pression du dioxygène dans l'atmosphère. Ces derniers, comme l'or, l'argent, ou le mercure, peuvent exister à l'état natif sur terre (ils sont aussi présents sous forme de sulfures).

2/Pas de changement de phase

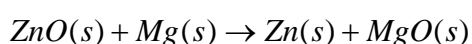
On considère les deux couples redox MgO/Mg et ZnO/Zn correspondant aux équations bilans :



Les deux droites d'Ellingham sont sensiblement parallèles dans le diagramme :



A partir des domaines d'existence exclusive des 4 solides, on peut conclure que MnO et Mg ayant des domaines disjoints (et ceci quelle que soit la température) ne peuvent coexister et il se produit la réaction totale :



La variance vaut :

$$\boxed{v = (4 - 1 - 0) + 1 - 4 = 0} \quad \text{car } P \text{ n'est pas facteur d'équilibre}$$

Il ne peut s'agir d'un équilibre car les 4 phases solides ne peuvent pas coexister (il faudrait pour cela que les droites se coupent). La réaction se poursuit donc jusqu'à disparition du réactif limitant.

On peut retrouver ce résultat grâce à l'affinité chimique A :

$$A = A^\circ - RT \ln Q$$

$$A = A^\circ = -\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ_2 - \Delta_r G^\circ_1$$

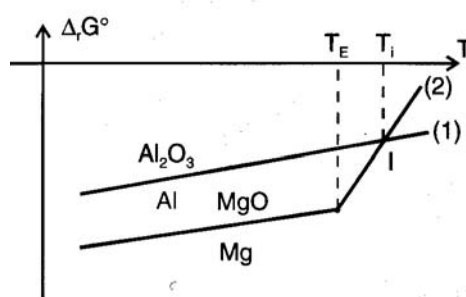
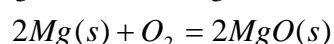
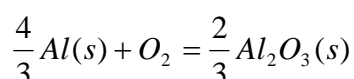
Cette affinité est toujours positive ($A > 0$) : la réaction est donc totale dans le sens 1.

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 (magnésiothermie, aluminothermie).

3/Cas d'un changement de phase

On considère les courbes d'Ellingham relatives aux couples $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ et MgO/Mg avec les équations bilans suivantes :



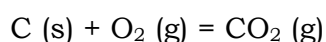
Les conclusions suivantes peuvent être tirées de la lecture du diagramme :

- Tant que le magnésium reste en phase condensée ($T < T_E = 1090\text{ °C}$), sa droite reste sous celle de l'aluminium. Le magnésium réduit donc l'alumine aux basses et moyennes températures.
- La forte augmentation de pente, due à la vaporisation de Mg, permet d'inverser la position des courbes : on peut alors réduire la magnésie par aluminothermie.

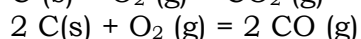
Remarque : ces résultats doivent toutefois être nuancés par des **considérations cinétiques**, notamment à basse température, où les réactions, surtout entre solides, peuvent être infiniment lentes.

III.3.Lecarbone : réducteur universel ?

L'un des réducteurs industriels le plus utilisé en pyrométallurgie est le carbone C. Sous l'action de l'oxygène, il y a formation de deux oxydes CO_2 (g) et CO (g).

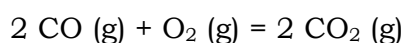


$$\Delta_r G^\circ_1(T) = -393500 - 3T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$



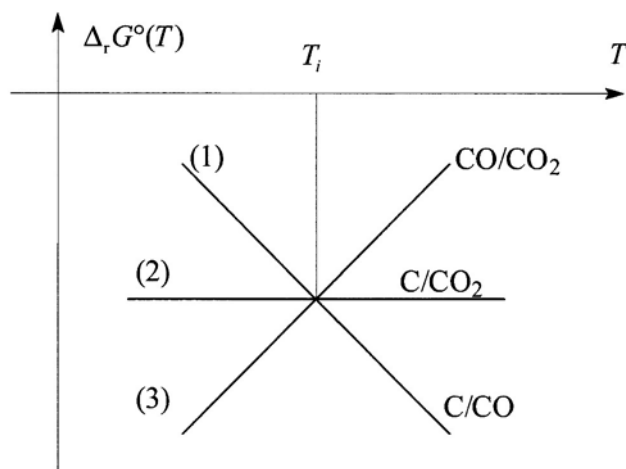
$$\Delta_r G^\circ_2(T) = -221000 - 179T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

On peut aussi envisager l'équilibre entre CO et CO_2 :



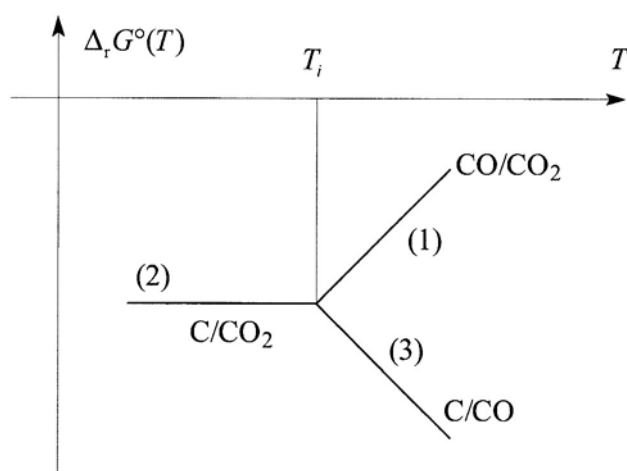
$$\Delta_r G^\circ_3(T) = -565900 + 173T \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$$

Ces trois équations de droite ont un point commun car elles ne sont pas indépendantes. On peut de plus simplifier ce diagramme :

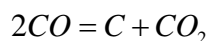


- pour $T < 980 \text{ K}$, CO n'est pas stable vis-à-vis de sa dismutation d'où la suppression des courbes (2) et (3) pour $T < 980 \text{ K}$.
- pour $T > 980 \text{ K}$, CO est stable et son domaine de prédominance est limité par les frontières (2) et (3).

D'où le diagramme simplifié :



Pour $T < 980 \text{ K}$, on a la réaction de **dismutation** du monoxyde de carbone CO (appelé équilibre de Boudouard) :



Comme la courbe d'oxydation du carbone possède un coefficient directeur **négatif** dans le diagramme d'Ellingham, il existe toujours une valeur de la température pour laquelle cette courbe coupe celle du couple métal/oxyde. Le carbone semble donc être le **réducteur universel**.

Néanmoins, si cette température est trop élevée, comme dans le cas du titane ou du silicium, le métal obtenu est très impur (il se forme des **carbures métalliques**) et ne

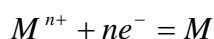
peut être utilisé sans raffinage. Il est donc nécessaire de mettre au point d'autres méthodes, utilisant par exemple la réduction d'un chlorure métallique au lieu d'un oxyde. Dans certains cas, pour les métaux très réducteurs, seule la préparation par voie électrochimique reste envisageable.

Remarque : dans de nombreux procédés métallurgiques, la réduction des oxydes métalliques est effectuée par du **coke**, forme particulière du carbone, en présence d'air **surchauffé** en défaut. Il se forme alors du monoxyde de carbone.

IV. Application industrielle : métallurgie extractive

IV.1. Méthodologie

L'élaboration d'un métal, élément à électronégativité faible ou moyenne, passe par la réduction d'un de ses dérivés dans lequel il se trouve porté à un degré d'oxydation positif :



Selon les cas, les électrons sont apportés soit par voie chimique, par transfert à partir d'un autre composé, soit par voie électrochimique.

Le premier type de méthode concerne essentiellement les métaux d'électronégativité moyenne (métaux des blocs d et p). La réduction de l'espèce oxydée intervient par voie sèche. Pour des raisons pratiques, les réactions par voie chimique ont généralement lieu à température élevée : le métal est souvent recueilli à l'état liquide, parfois à l'état gazeux, d'où le nom de **réduction thermique** donnée à ce genre d'élaboration.

Le second type de méthode concerne plus spécifiquement les métaux fortement électropositifs (métaux du bloc s et Al), difficiles à réduire. L'énergie est alors fournie par le courant électrique, d'où le nom de **réduction électrochimique**.

IV.2. Choix d'un réducteur industriel

Bien que le diagramme d'Ellingham apporte de précieux renseignements quant au choix des meilleures **conditions thermodynamiques**, il ne constitue qu'un élément dans la détermination du processus industriel à mettre en oeuvre pour la réduction au stade de métal.

L'industrie prend aussi en compte :

- **des considérations cinétiques** qui favorisent la rentabilité des installations en améliorant la cadence de production (les réactions solide-gaz ou, à défaut, solide-liquide sont toujours plus rapides que les réactions solide-solide).
- **des considérations chimiques** qui tiennent à la facilité de séparation des phases en présence.
- **des considérations économiques** qui visent à réduire les coûts de production, aussi bien en investissement (appareillage) qu'en fonctionnement (consommation des réactifs).

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. C'est la raison

pour laquelle les réducteurs industriels usuels sont essentiellement le carbone C, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H₂, qui donnent tous un produit d'oxydation gazeux (CO, CO₂ ou H₂O), donc facile à éliminer.

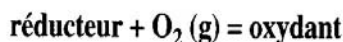
Les deux réducteurs à base de carbone (C et CO) sont bon marché, mais présentent le risque, d'autant plus important que la température est élevée, de conduire à la formation de carbures métalliques (comme Al₄C₃ ou Fe₃C). Le dihydrogène n'engendre pas de réaction parasite (hydrures) mais coûte cher : son emploi est donc limité à l'élaboration des métaux qui donnent facilement des carbures.

QUELQUES NOTIONS ESSENTIELLES

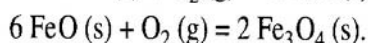
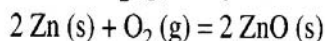
Diagramme d'Ellingham : cas des oxydes

(§ 2.1)

- Il consiste en la **représentation** $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ pour des réactions d'**oxydation par le dioxygène**



Exemples :

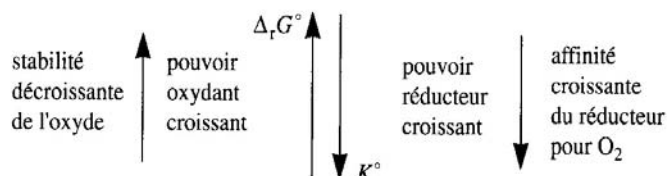


Pour comparer différents couples oxydant/réducteur, l'équation de réaction doit être écrite avec le **même nombre stœchiométrique relatif au dioxygène**.

- $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont **supposés indépendants de la température**. Pour un couple de constituants physico-chimiques, la représentation $\Delta_r G^\circ(T)$ est un **segment de droite de pente $-\Delta_r S^\circ$** . Pour un couple de constituants chimiques, les segments de droite, de pentes différentes, se raccordent aux températures de changement d'état physique.

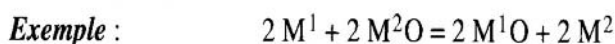
Stabilité des oxydes (oxydants), affinité des réducteurs pour le dioxygène

(§ 3)



Réduction d'un oxyde par un réducteur

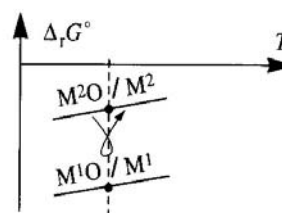
(§ 4)



réaction interprétée comme **transfert de dioxygène entre deux couples**

- Sens de la réaction favorable

oxydant le plus oxydant
(le moins stable)
sur le réducteur le plus réducteur



- Deux cas :

- tous les constituants sont en phases condensées pures : la réaction est totale jusqu'à disparition de l'un des réactants ;
- il y a au moins un constituant gazeux ou une phase comprenant plusieurs constituants : la réaction est un équilibre dont la constante se déduit de la différence des $\Delta_r G^\circ(T)$ lus sur le diagramme ; la réaction est d'autant plus favorable que les points représentatifs des couples sont plus écartés.

Remarque : $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de transfert de dioxygène entre les deux couples donne le sens d'évolution du système particulier où tous les constituants sont dans leur état standard.

Le diagramme permet ces discussions selon la valeur de la température.