

**Sébastien Bourdreux**  
Agrégation de Physique  
*Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand*

**Lecture et utilisation  
des diagrammes d'Ellingham  
Application à la pyrométallurgie**

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Constitution des diagrammes d'Ellingham</b>	<b>5</b>
1.1	Oxydo-réduction par voie sèche . . . . .	5
1.1.1	Remarques sur le dioxygène . . . . .	5
1.1.2	Les oxydes . . . . .	5
1.2	Approximation d'Ellingham . . . . .	7
1.3	Tracé du diagramme . . . . .	9
1.3.1	Evolution de la pente . . . . .	9
1.3.2	Influence du changement d'état physique d'un corps simple . . . . .	9
1.3.3	Influence du changement d'état d'un oxyde . . . . .	11
1.4	Domaines de stabilité des espèces d'un couple . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Principales applications des diagrammes d'Ellingham</b>	<b>16</b>
2.1	Corrosion d'un métal . . . . .	18
2.2	Association de couples rédox . . . . .	19
2.2.1	Classement relatif . . . . .	19
2.2.2	Réduction d'un oxyde par un corps simple . . . . .	20
2.3	Stabilité du fer et de ses oxydes . . . . .	30
2.4	Généralisation du modèle d'Ellingham . . . . .	31
2.4.1	Diagramme des halogénures . . . . .	31
2.4.2	Diagramme d'Ellingham des sulfures . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Applications industrielles : pyrométallurgie et élaboration des métaux</b>	<b>34</b>
3.1	Méthodologie de la métallurgie extractive . . . . .	34
3.2	Généralités . . . . .	34
3.2.1	Choix d'un réducteur industriel . . . . .	34
3.2.2	Classement des oxydes . . . . .	36
3.2.3	Le zinc . . . . .	37
3.3	Grillage de la blende . . . . .	39
3.3.1	Obtention d'un concentré . . . . .	39
3.3.2	Oxydation du concentré . . . . .	39
3.4	Pyrométallurgie . . . . .	40
3.4.1	Le couple $ZnO/Zn$ . . . . .	40
3.4.2	Recherche du réducteur . . . . .	42
3.4.3	Réalisation expérimentale . . . . .	42
3.5	Séparation par liquation . . . . .	44
3.6	Affinage par distillation . . . . .	45

3.7	Pour mémoire : la voie hydroméallurgique . . . . .	46
3.7.1	Lixiviation . . . . .	46
3.7.2	Electrolyse . . . . .	49
3.8	Pyroméallurgie et autres métaux . . . . .	50
3.8.1	Aluminothermie . . . . .	50
3.8.2	Le fer . . . . .	50
3.9	Cas des halogénures . . . . .	52
3.10	Traitement des sulfures . . . . .	53

# Introduction

Les métaux, à l'exclusion des métaux nobles tels que l'or, l'argent, le cuivre, le platine, le palladium, l'iridium, le mercure, etc... ne se rencontrent que très rarement dans la nature à l'état de corps simples (on parle de métal *natif*). Leurs minerais sont des formes combinées oxydées : oxydes, halogénures, carbonates, phosphates, sulfures, sulfates, nitrates, etc... Certains éléments chimiques appartiennent en outre à des formes anioniques : l'aluminium au sein de la bauxite, le silicium dans les silicates, par exemple.

Leur extraction s'avère relativement complexe dans la mesure où les procédés industriels mis en jeu font, en général, intervenir plusieurs étapes, souvent onéreuses car fortement consommatrices d'énergie.

Avec les carbonates et les sulfures, la première étape consiste en l'obtention des oxydes correspondants,

- par *calcination* à température peu élevée et libération de dioxyde de carbone pour les premiers
- par *grillage* (combustion) à l'air et formation de dioxyde de soufre pour les seconds

L'extraction du métal intervient le plus souvent par réduction de l'oxyde, 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.

Les aspects cinétiques de ces réactions, bien qu'importants à température peu élevée, ne seront généralement pas pris en compte. Les conséquences en seront examinées au point de vue industriel, les réducteurs usuels étant alors le carbone C(cr), le monoxyde de carbone CO(g) et le dihydrogène  $H_2(g)$ .

# Chapitre 1

## Constitution des diagrammes d'Ellingham

### 1.1 Oxydo-réduction par voie sèche

#### 1.1.1 Remarques sur le dioxygène

Dans l'écorce terrestre, dont il constitue l'élément le plus abondant (46,4 %) loin devant le silicium (27,7 %) et l'aluminium (8,1 %), l'oxygène est présent sous forme d'oxydes solides et d'eau. Il représente aussi, sous forme de dioxygène au sol et d'ozone dans la stratosphère, 23 % de la masse de l'atmosphère ; il provient alors principalement de l'action de la lumière solaire sur la vapeur d'eau jaillie des volcans ou de la photosynthèse des plantes.

Réactif de base de l'industrie, le dioxygène utilisé est généralement celui de l'air, quand la présence de diazote n'est pas gênante. Dans le cas contraire, le dioxygène est essentiellement obtenu, à l'état liquide, par distillation fractionnée de l'air <sup>1</sup>. Dans l'industrie chimique, le dioxygène est principalement utilisé en sidérurgie (la production d'une tonne d'acier nécessite 60 m<sup>3</sup> de dioxygène) et en synthèse organique (méthanol, éthanal, ...) ou minérale (oxydes, explosifs, ...); il sert également de comburant (soudures au chalumeau en chaudronnerie, fusées spatiales, domaine de la santé).

#### 1.1.2 Les oxydes

Les oxydes, de formule générale  $M_xO_y$ , résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre élément : seuls les premiers gaz nobles (hélium, néon, argon) ne donnent pas ce genre de combinaisons. De très nombreux métaux (alcalins, alcalino-terreux, aluminium, chrome, manganèse, fer, ...) et non métaux (bore, phosphore, silicium, carbone, oxygène, silicium) *brûlent* dans le dioxygène.

Très fréquemment exothermiques, les réactions chimiques mises en jeu, dites *réactions de combustion*, sont fortement liées aux conditions cinétiques ; selon les cas, elles s'avèrent lentes (Al à froid, Fe porté au rouge) ou vives (apparition d'une flamme). Elles sont souvent spectaculaires puisque généralement spontanées dans le cas des alcalins <sup>2</sup> ; les métaux nobles, les halogènes et l'azote (à l'exception de la formation des oxydes  $NO_x$  dans la haute atmosphère) ne réagissent

---

<sup>1</sup>La production française, soit 3,1 millions de tonnes en 1992, représente 3 % de la production mondiale.

<sup>2</sup>Les feux de sodium sont la hantise des exploitants de centrales nucléaires à surgénérateur

qu'indirectement.

Les composés oxygénés se caractérisent, suite à la très forte électronégativité de l'élément oxygène ( $\chi(O) = 3,5$ ), par la présence - au moins formelle - d'ions oxydes  $O^{2-}$  de nombres d'oxydation  $n.o.(O) = -II$ <sup>3</sup>. Certains oxydes se caractérisent aussi par la présence d'un même élément à des degrés d'oxydation différents : c'est le cas de la magnétite,  $Fe_3O_4$ , où le fer y est +II et +III.

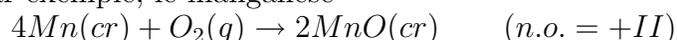
En outre, le caractère acide ou basique d'un oxyde  $M_xO_y$  en solution aqueuse dépend, en large mesure,

- de la différence d'électronégativité  $\Delta\chi = \chi(O) - \chi(M)$  : on distingue les oxydes ioniques, à caractère basique, et les oxydes covalents, à caractère acide
- du degré d'oxydation de M dans l'oxyde, donné par  $n.o.(M) = 2(y/x)$  : le caractère acide se renforce lorsque le nombre d'oxydation augmente

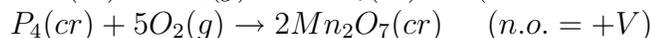
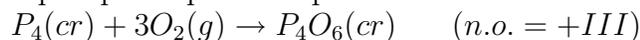
x/y	n.o.	préfixe	exemple	nom usuel	nom conventionnel
1/2	+I	hémi	$Cl_2O$	hémioxyde de chlore	oxyde de chlore (I)
1	+II	mono	$NiO$	monoxyde de nickel	oxyde de nickel (II)
3/2	+III	sesqui	$Cr_2O_3$	sesquioxyde de chrome	oxyde de chrome (III)
2	+IV	di	$MnO_2$	dioxyde de manganèse	oxyde de manganèse (IV)
5/2	+V	-	$V_2O_5$	pentoxyde de divanadium	oxyde de vanadium (V)
3	+VI	tri	$SO_3$	trioxyde de soufre	oxyde de soufre (VI)
7/2	+VII	-	$Re_2O_7$	heptoxyde de dirhénium	oxyde de rhénium (VII)
4	+VIII	tétra	$OsO_4$	tétroxyde d'osmium	oxyde d'osmium (VIII)

De très nombreuses réactions conduisent à la formation d'un oxyde  $M_xO_y$  par combustion d'une espèce B dans le dioxygène gazeux. Selon la nature de B, elles se décomposent en trois catégories,

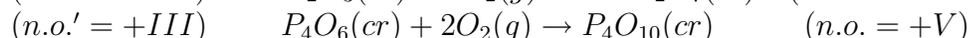
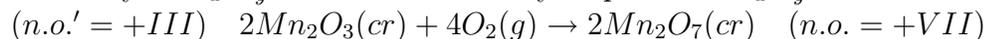
- B est un métal : par exemple, le manganèse



- B est un non-métal : le phosphore par exemple



- B est un sous-oxyde  $M_x'O_{y'}$  où M est moins oxydé que dans  $M_xO_y$



Dans toutes ces réactions, l'élément oxygène atteint son état d'oxydation minimal (-II), gagne formellement deux électrons et est donc réduit.

Ces électrons ne pouvant venir que de l'espèce B, il y a nécessairement oxydation de celle-ci, le degré d'oxydation de l'un des éléments constitutifs de B augmentant alors.

Par analogie avec les réactions rédox en solution aqueuse, l'espèce B constitue alors l'espèce réduite d'un couple rédox dont l'oxyde  $M_xO_y$  est l'espèce oxydée conjuguée. On a généralement



<sup>3</sup>Seules exceptions : le fluorure  $OF_2$  où  $n.o.(O) = +II$ , et les peroxydes ( $H_2O_2$ ) et superoxydes ( $KO_2$ ) qui comportent des groupements  $O_2^{2-}$  et  $O_2^-$ .

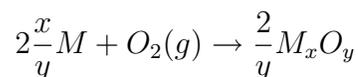
et ce type de réaction, qui peut être étendu par remplacement du dioxygène par une autre phase, gazeuse ou solide, porte le nom de *réaction rédox par voie sèche*.

Toute notion développée sur les réactions rédox en solution aqueuse peut être étendue aux réactions rédox par voie sèche.

Le fait qu'une même espèce, par exemple le manganèse dans les réactions déjà citées, puisse posséder plusieurs degrés d'oxydation stables rend impérative la définition des conditions d'existence de chacun d'eux.

La comparaison directe, d'un système à l'autre, des conditions de formation des oxydes à partir des corps simples correspondants, implique de se placer dans des situations où l'un des paramètres mis en jeu (quantité de réactifs en présence, fonctions thermodynamiques qui régissent l'équilibre...) sert de référence.

*Par convention, l'équation-bilan de la réaction d'obtention d'un oxyde de formule  $M_xO_y$  à partir d'un corps simple  $M$  ou d'un sous-oxyde  $M_x'O_{y'}$  s'écrit en faisant intervenir **une mole** de dioxygène*



Cette convention devrait nous conduire à réécrire les équations qu'on a déjà évoquées...

## 1.2 Approximation d'Ellingham

Les grandeurs thermodynamiques standard qui caractérisent la formation de l'oxyde  $M_xO_y$  depuis le corps pur  $M$  se relient entre elles dans la définition de l'enthalpie libre

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

avec, par définition,

$$\Delta_r H^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^o(T)$$

et

$$\Delta_r S^o(T) = \sum_i \nu_i S_i^o(T)$$

où  $\Delta_f H_i^o(T)$  et  $\Delta_f S_i^o(T)$  représentent respectivement les enthalpies standard de formation et les entropies absolues standard de toute espèce  $B_i$ , réactif ou produit, intervenant dans l'équilibre considéré. Notons bien que les coefficients stoechiométriques  $\nu_i$  sont algébriques<sup>4</sup>.

Les tables de données thermodynamiques fournissent, à température déterminée  $T$ , les valeurs des enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^o$  et des entropies absolues standard  $S^o$ . Pour la réaction que nous considérons ici, nous avons

$$\Delta_r H^o(T) = \frac{2}{y} \Delta_f H^o(M_xO_y) - 2\frac{x}{y} \Delta_f H^o(M)$$

<sup>4</sup>C'est-à-dire positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs.

et

$$\Delta_r S^o(T) = \frac{2}{y} S^o(M_x O_y) - 2 \frac{x}{y} S^o(M) - S^o(O_2)$$

Si M est un corps simple dans son état de référence,  $\Delta_f H^o(M) = 0$ ; l'expression se réduit alors au seul terme lié à la formation de l'oxyde.

La valeur de ces grandeurs, à la température T quelconque, s'obtient généralement à l'aide des relations de Kirchhoff depuis les valeurs à  $T_o$

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H^o(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta_r C_p^o(T') dT'$$

$$\Delta_r S^o(T) = \Delta_r S^o(T_o) + \int_{T_o}^T \frac{\Delta_r C_p^o(T')}{T'} dT'$$

où la capacité calorifique standard de la réaction,  $\Delta_r C_p^o(T)$ , vaut

$$\Delta_r C_p^o(T) = \frac{2}{y} C_p^o(M_x O_y) - 2 \frac{x}{y} C_p^o(M) - C_p^o(O_2)$$

Le plus souvent, cependant, nous avons que

$$\int \Delta_r C_p^o(T') dT' \ll \Delta_r H^o(T_o)$$

et

$$\int \frac{\Delta_r C_p^o(T')}{T'} dT' \ll \Delta_r S^o(T_o)$$

Aussi, l'hypothèse simplificatrice appelée *approximation d'Ellingham* consiste à négliger les termes de l'intégration, se traduisant en pratique par

$$\Delta_r H^o(T) \doteq \Delta_r H^o(T_o)$$

$$\Delta_r S^o(T) \doteq \Delta_r S^o(T_o)$$

L'approximation d'Ellingham conduit donc à réécrire l'enthalpie libre standard de réaction sous la forme

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

Cette approximation n'est valable que si aucun des constituants ne subit de changement de phase, car cette transformation s'accompagne systématiquement d'une variation simultanée d'enthalpie et d'entropie.

Sur tout intervalle où aucun changement de phase n'intervient, l'enthalpie libre standard de réaction est donc une fonction affine de la température absolue; lors d'un changement d'état de M ou de  $M_x O_y$ , l'entropie et l'enthalpie sont modifiées, ce qui entraîne un changement de pente de  $\Delta_r G^o(T)$ .

Pour un couple oxydant - réducteur  $M_x O_y / M$ , l'ensemble des segments formant le graphe  $\Delta_r G^o(T)$  constitue son diagramme d'Ellingham propre.  $\Delta_r G^o(T)$  s'exprime en  $kJ.mol^{-1}$  de dioxygène, la référence étant, par convention, une mole de dioxygène.

## 1.3 Tracé du diagramme

### 1.3.1 Evolution de la pente

Considérons par exemple l'évolution de la courbe  $\Delta_r G^o(T) = f(T)$  qui décrit, dans l'approximation d'Ellingham, la formation de l'oxyde  $M_x O_y$  à partir du métal M, en se limitant à un domaine de température où aucun changement d'état physique n'intervient pour les espèces considérées.

Selon la valeur de la variation de quantité de matière gazeuse au cours de la réaction,  $\Delta\nu(g)$ , trois cas doivent être examinés.

- Cas où  $\Delta\nu(g) > 0$

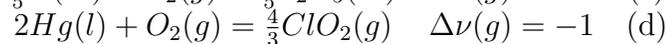
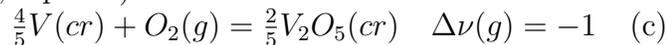
C'est le cas de l'oxydation du silicium en monoxyde de silicium ou celle du protoxyde d'azote en monoxyde d'azote



Ces équations-bilans traduisent un accroissement de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Le désordre augmentant, l'entropie de réaction est bien positive : la pente de chacune des droites d'Ellingham est alors négative.

- Cas où  $\Delta\nu(g) < 0$

C'est le cas le plus fréquent, puisqu'il apparaît lorsque M et  $M_x O_y$  sont en phases condensées (solides, liquides)



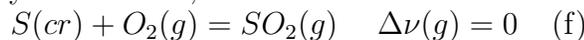
ou lorsque certains constituants, autre que  $O_2$ , sont gazeux



Ces trois équations-bilans traduisent une décroissance de la quantité de matière gazeuse au cours de la réaction. Cette fois, le désordre diminue quand la réaction avance, à T et P constantes ; l'entropie de la réaction est donc globalement négative, et la pente des droites d'Ellingham correspondantes est positive.

- Cas où  $\Delta\nu(g) = 0$

Des exemples caractéristiques de cette situation correspondent à ceux de l'oxydation du soufre au stade de dioxyde de soufre, ou du diazote à celui du monoxyde d'azote :

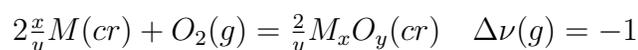


La quantité de matière gazeuse reste constante au cours de la réaction : la variation d'entropie de la réaction est alors très faible (positive ou négative), de sorte que la pente des droites d'Ellingham (f) et (g) est nulle.

### 1.3.2 Influence du changement d'état physique d'un corps simple

Considérons, à titre d'exemple, le cas de la fusion. La description du phénomène nécessite le calcul des grandeurs thermodynamiques avant et après  $T_{fus}$ .

Pour  $T < T_{fus}(M)$ , l'équation se formule



et ainsi

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H_A^o(T_o)$$

$$\Delta_r S^o(T) = \Delta_r S_A^o(T_o)$$

A  $T = T_{fus}$ , la fusion du corps simple M intervient :

$$M(cr) = M(l)$$

Les deux phases étant en équilibre, leurs potentiels chimiques sont égaux, et il en résulte que  $\Delta_r G_B^o = 0$ . Les expressions thermodynamiques correspondant à cette réaction sont alors

$$\Delta_r H_B^o = \Delta_{fus} H^o(M)$$

et

$$\Delta_r S_B^o = \frac{\Delta_{fus} H^o(M)}{T_{fus}(M)}$$

Pour  $T > T_{fus}$ , l'équation-bilan est celle de l'équilibre



Les grandeurs thermodynamiques s'écrivent ici

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H_C^o(T_{fus}(M))$$

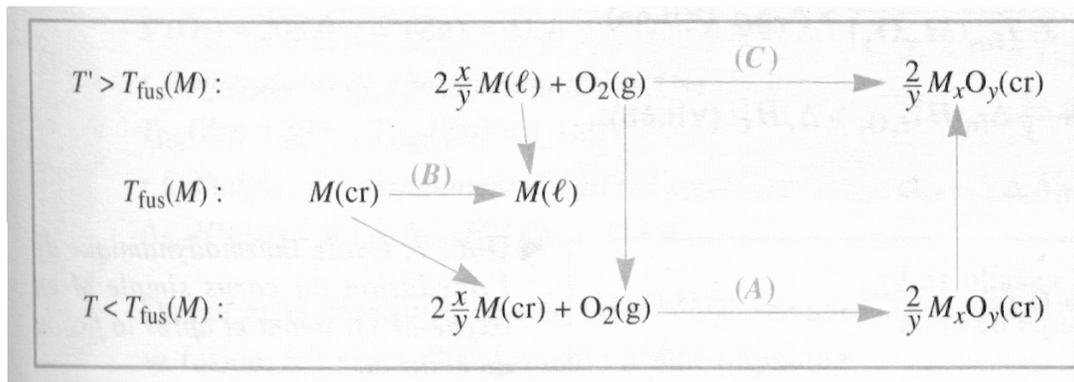
et

$$\Delta_r S^o(T) = \Delta_r S_C^o(T_{fus}(M))$$

L'application du Premier Principe de la Thermodynamique à la transformation (C), en négligeant toujours l'influence de la température sur l'enthalpie de formation d'une phase donnée (approximation d'Ellingham), conduit à la relation

$$(C) = (A) - 2\frac{x}{y}(B)$$

d'après le cycle suivant.



d'où

$$\Delta_r S_C^o(T_{fus}(M)) = \Delta_r S_A^o(T^o) - 2 \frac{x}{y} \frac{\Delta_{fus} H^o(M)}{T_{fus}(M)} < \Delta_r S_A^o(T^o)$$

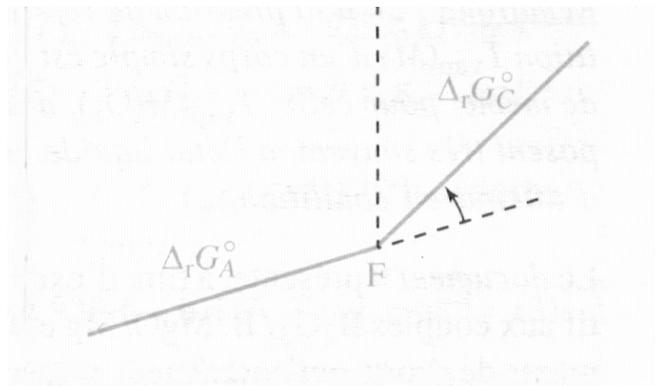
$$\Delta_r H_C^o(T_{fus}(M)) = \Delta_r H_A^o(T^o) - 2 \frac{x}{y} \Delta_{fus} H^o(M) < \Delta_r H_A^o(T^o)$$

La continuité de la courbe d'Ellingham au changement d'état à  $T_{fus}(M)$  est assurée

$$\Delta_r G_C^o(T_{fus}(M)) = \Delta_r G_A^o(T_{fus}(M))$$

Les équations précédentes font apparaître une diminution de l'entropie de réaction d'Ellingham, de sorte que la pente de la courbe  $\Delta_r G^o(T)$  augmente lors de la fusion du corps simple. On peut généraliser ce résultat :

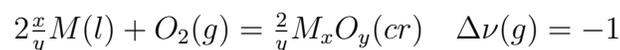
Lorsque, par élévation de la température, le corps simple M change d'état physique (transition allotropique (T), fusion (F) ou ébullition (E)), la courbe d'Ellingham  $\Delta_r G^o(T)$  du couple rédox  $M_x O_y / M$  présente un point anguleux, avec accroissement de la pente.



### 1.3.3 Influence du changement d'état d'un oxyde

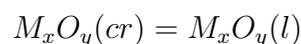
Pour la fusion d'un oxyde, le calcul nécessite les mêmes étapes que le précédent.

Pour  $T < T_{fus}(M_x O_y)$ , on a



Les expressions des grandeurs thermodynamiques sont les mêmes que dans la réaction (C) précédente.

La fusion de l'oxyde, à  $T_{fus}(M_x O_y)$ ,

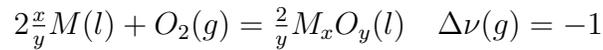


intervient à potentiel chimique constant ( $\mu(M_xO_y(cr)) = \mu(M_xO_y(l))$ ), soit  $\Delta_r G_D^o = 0$ , d'où

$$\Delta_r H_D^o = \Delta_{fus}(M_xO_y)$$

$$\Delta_r S_D^o = \frac{\Delta_{fus}(M_xO_y)}{T_{fus}(M_xO_y)}$$

Pour  $T > T_{fus}(M_xO_y)$ , l'équation-bilan est maintenant



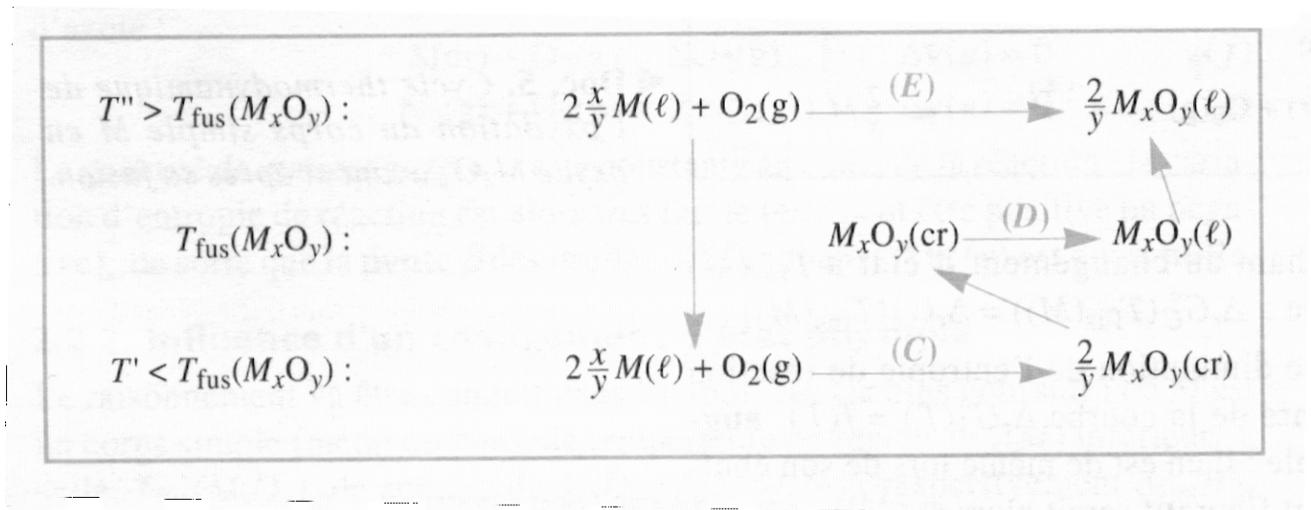
et les nouvelles expressions s'en déduisent aisément,

$$\Delta_r H^o(T) = \Delta_r H_C^o(T_{fus}(M_xO_y))$$

et

$$\Delta_r S^o(T) = \Delta_r S_E^o(T_{fus}(M_xO_y))$$

où la transformation (E) se décrit à l'aide du cycle suivant.

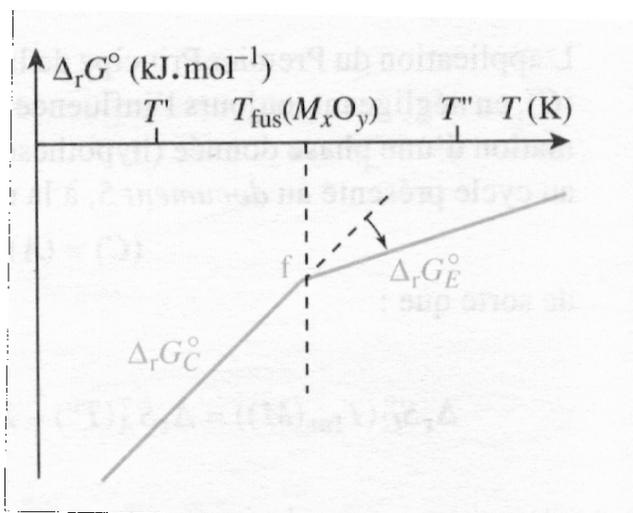


On a donc  $(E) = (C) + \frac{2}{y}(D)$ , et le Premier Principe permet d'obtenir, dans l'hypothèse d'Ellingham,

$$\Delta_r S_E^o(T_{fus}(M_xO_y)) = \Delta_r S_C^o(T_{fus}(M_xO_y)) + \frac{2}{y} \frac{\Delta_{fus}H^o(M_xO_y)}{T_{fus}(M_xO_y)} > \Delta_r S_C^o$$

$$\Delta_r H_E^o(T_{fus}(M_xO_y)) = \Delta_r H_C^o(T_{fus}(M_xO_y)) + \frac{2}{y} \Delta_{fus}H^o(M_xO_y) > \Delta_r H_C^o$$

Ainsi, de la même façon que lors de la fusion du corps simple, il y a continuité de la courbe d'Ellingham au changement d'état, mais l'augmentation de  $\Delta_r S^o$  se traduit, sur le diagramme, par une diminution de la pente de la courbe d'Ellingham  $\Delta_r G^o(T)$  lors de la fusion de l'oxyde. Plus généralement,



Lorsque, par élévation de température, l'oxyde  $M_xO_y$  change d'état physique (transition allotropique (t), fusion (f), ébullition (e)), la courbe d'Ellingham  $\Delta_r G^\circ(T)$  du couple rédox  $M_xO_y/M$  présente un point anguleux, avec décroissance de la pente.

#### Remarque

Si, sous 1 bar, la température d'ébullition d'un corps simple est généralement bien connue, il n'en est pas de même pour un oxyde : en effet, ils se décomposent très souvent, à l'état liquide, avec libération de dioxygène, bien avant d'atteindre l'ébullition.

## 1.4 Domaines de stabilité des espèces d'un couple

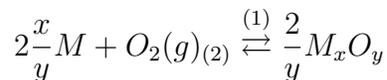
Dans un système tel que les trois phases  $M(\text{cr ou l})$ ,  $M_xO_y(\text{cr ou l})$  et  $O_2(g)$  sont en présence, la variance<sup>5</sup> vaut dans le cas général

$$v = n - r - q + a - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$$

On rappelle que, d'après le théorème de Gibbs,

- n est le nombre de constituants du système
- r est le nombre d'équilibres chimiques indépendants (qu'on ne peut pas combiner pour les obtenir les uns les autres)
- q est le nombre de relations supplémentaires à l'équilibre entre les variables intensives des constituants d'une même phase
- a est le nombre de facteurs physiques (souvent 2, pression et température)
- $\varphi$  est le nombre de phases

Il existe donc une relation univoque  $P = f(T)$  qui décrit l'équilibre qui les lie. Si celui-ci est défini par l'équation-bilan



<sup>5</sup>La variance d'un système en équilibre chimique fixe le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il convient de fixer pour définir un état d'équilibre du système.

le sens (1) correspond à la formation de l'oxyde. A la température  $T$ , l'affinité chimique  $\mathcal{A}$  de ce système fait intervenir les activités  $a(M)$  du corps simple,  $a(M_xO_y)$  de l'oxyde et  $a(O_2)$  de l'oxygène

$$\mathcal{A}(T) = -\Delta_r G^o - RT \ln \frac{[a(M_xO_y)]^{2/y}}{[a(M)]^{2x/y} \cdot [a(O_2)]}$$

Comme  $M$  et  $M_xO_y$  sont deux phases condensées pures, solides ou liquides, et que le dioxygène est assimilé à un gaz parfait, il en résulte

$$\mathcal{A}(T) = -\Delta_r G^o - RT \ln Q = -\Delta_r G^o + RT \ln \frac{P(O_2)}{P^o}$$

La grandeur  $P(O_2)$  est la pression de dioxygène à l'équilibre ( $\mathcal{A}(T) = 0$ ), donc

$$\Delta_r G^o(T) = RT \ln \frac{P(O_2)_{eq}}{P^o}$$

de sorte que

L'affinité chimique d'un système, dans lequel  $M$  est oxydé en  $M_xO_y$  et ne mettant en jeu que du dioxygène et des phases condensées, ne dépend que de la pression de ce gaz

$$\mathcal{A}(T) = RT \ln \frac{P(O_2)}{P(O_2)_{eq}}$$

Ainsi, trois cas sont à considérer, selon la valeur de la pression en dioxygène.

– Pour  $P(O_2) = P(O_2)_{eq}$ , soit  $Q = K^o$ , il résulte que  $\mathcal{A}(T) = 0$ .

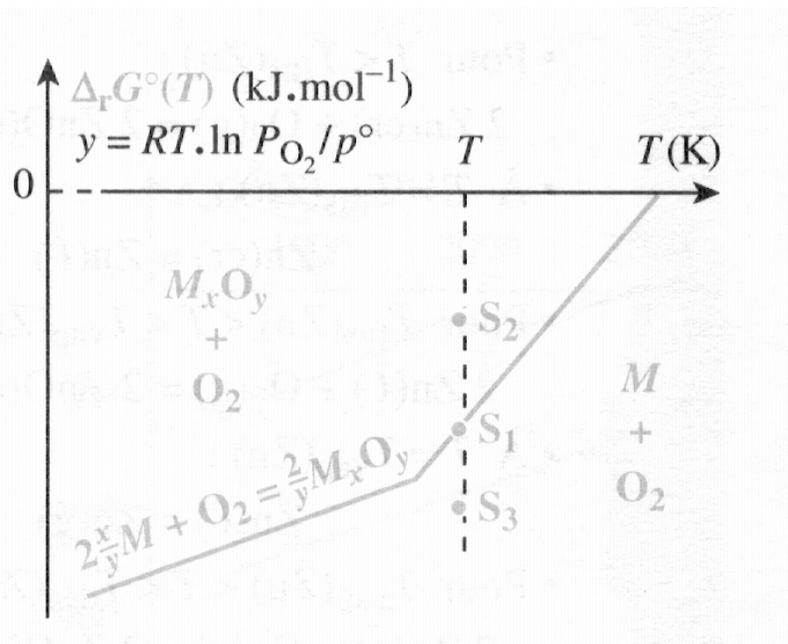
Les trois phases sont en présence ; le système est en équilibre. Le point figuratif du système se trouve sur la droite d'équilibre. A la température  $T$ , il s'agit du point  $S_1$  de la figure.

– Pour  $P(O_2) > P(O_2)_{eq}$ , l'affinité est positive :  $\mathcal{A}(T) > 0$ .

Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de formation de l'oxyde (sens (1)). Si, à la température  $T$ , la pression de dioxygène est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, tout le métal est oxydé. L'espace situé au-dessus de la courbe d'équilibre constitue ainsi le domaine de stabilité de l'oxyde  $M_xO_y$  (cas du point  $S_2$ ).

– Pour  $P(O_2) < P(O_2)_{eq}$ , l'affinité est négative :  $\mathcal{A}(T) < 0$ .

Le système tend à évoluer naturellement dans le sens de la réduction de l'oxyde (sens (2)). Si, à la température  $T$ , la pression de dioxygène est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, tout l'oxyde est réduit. La surface située en dessous de la droite d'équilibre est donc le domaine de stabilité du corps simple  $M$  (cas du point  $S_3$ ).



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" l'est au-dessus.

## Chapitre 2

# Principales applications des diagrammes d'Ellingham

Le diagramme de base, représenté en page suivante, considère les diagrammes d'Ellingham relatifs à l'oxydation par le dioxygène de divers réducteurs  $Red_i$  en l'espèce conjuguées  $Ox_i$  correspondante.

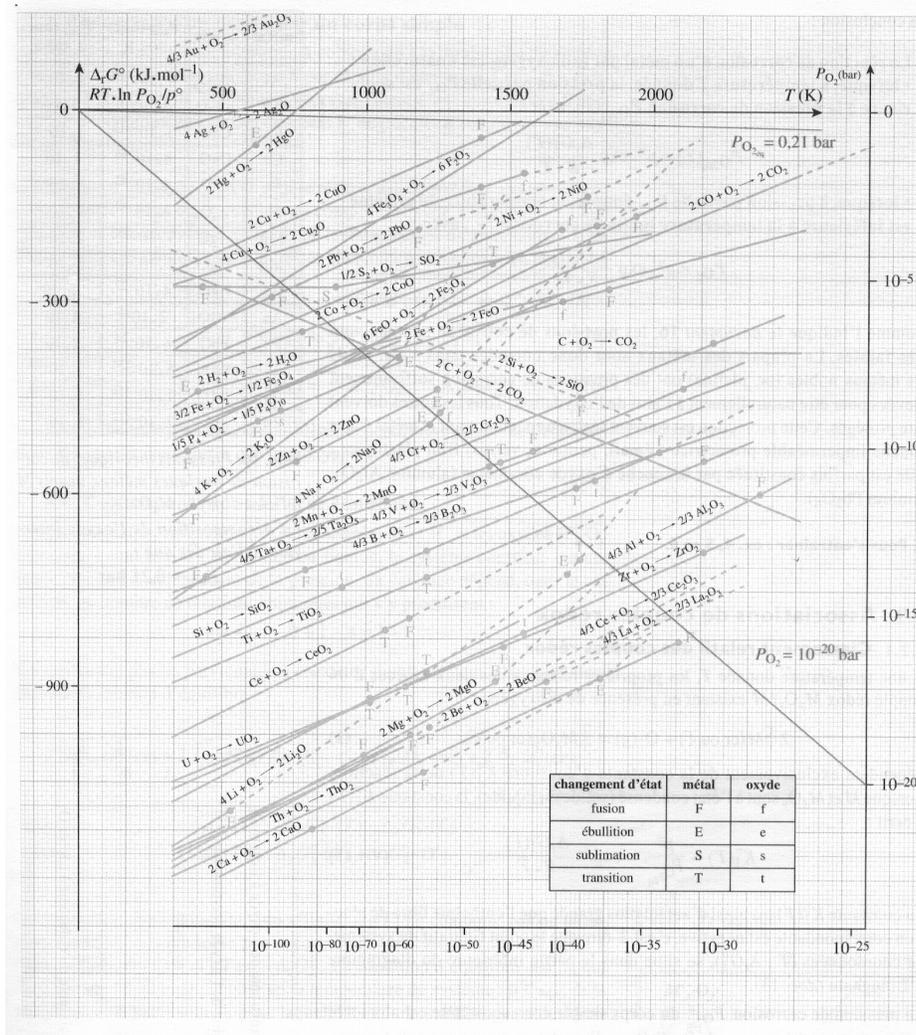


FIG. 2.1 – Diagramme d'Ellingham donnant l'enthalpie libre standard de réaction de quelques réactions d'oxydation par le dioxygène. Les températures de changement d'état sont indiquées par une lettre dont la signification est donnée dans le tableau à l'intérieur de la figure. La pression de corrosion  $p(O_2)_{eq}$  du réducteur  $Red_1$  à la température  $T$  se lit directement sur l'abaque correspondant, en extrapolant le point figuratif  $\Delta_r G^\circ(T)$  de la courbe d'Ellingham du couple  $Ox_1/Red_1$  à l'origine des ordonnées.

L'entropie de la réaction d'obtention de l'oxyde  $M_xO_y$  à partir d'un corps simple  $M$  peut de réécrire

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left| \frac{2}{y} S^\circ(M_xO_y) - 2 \frac{x}{y} S^\circ(M) \right| - S^\circ(O_2)$$

Lorsque  $M$  et  $M_xO_y$  sont des phases condensées, leurs entropies absolues sont faibles et

$$\left| \frac{2}{y} S^\circ(M_xO_y) - 2 \frac{x}{y} S^\circ(M) \right| \ll S^\circ(O_2)$$

Il en résulte que

$$\Delta_r S^\circ(T) \approx -S^\circ(O_2)$$

ce qui explique qu'aux températures peu élevées, les segments de droite d'Ellingham qui caractérisent les divers couples  $Ox_i/Red_i$  sont sensiblement parallèles lorsque les deux homologues M et  $M_xO_y$  sont solides ou liquides.

Des graphes représentant  $y = RT \cdot \ln P(O_2)/P^o$  sont également superposés aux graphes  $\Delta_r G^o(T)$  caractéristiques de  $P(O_2) = P(O_2)_{eq,i}$ . On verra ultérieurement leur utilisation. Outre la détermination des domaines de stabilité relatifs du métal M et de son oxyde  $M_xO_y$ , il est alors possible d'étudier la corrosion du métal M par le dioxygène ainsi que la capacité de réduction d'un oxyde par un corps simple.

## 2.1 Corrosion d'un métal

Soit un métal M qui, sous l'effet du dioxygène, est susceptible de se transformer en son oxyde  $M_xO_y$ . L'oxydation est par exemple caractérisée par  $\Delta_r G^o(T)$ . Tant que M et  $M_xO_y$  sont solides, la variance  $v$  de ce système à l'équilibre est

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

de sorte que le choix de la température T impose naturellement la pression totale P. Il en est de même de celle de dioxygène  $P(O_2)_{eq}$ , seule espèce gazeuse présente, donnée par

$$P(O_2)_{eq} = P^o \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}\right)$$

En présence de dioxygène, à la température T, le métal M est oxydé - ou *corrodé* - à l'état d'oxyde  $M_xO_y$  si la pression partielle  $P(O_2)$  est supérieure ou égale à la pression d'équilibre  $P(O_2)_{eq}(T)$ , alors appelée **pression de corrosion** à la température T.

La superposition, aux graphes de  $\Delta_r G^o(T)$ , des graphes  $y = RT \cdot \ln(P(O_2)/P^o)$  définis pour diverses valeurs de la pression en dioxygène, conduit à des abaques pression-température. Leur intérêt tient au fait que la comparaison des positions relatives des deux types de graphes permet

- de déterminer la **température limite de corrosion**  $T_L$  d'un métal soumis à une pression donnée en dioxygène : le métal est corrodé tant que la courbe  $y = RT \cdot \ln(P(O_2)/P^o)$  reste *au-dessus* de la courbe  $\Delta_r G^o(T)$ . Comme celle-ci augmente généralement avec la température T, la température limite  $T_L$  croît avec la pression appliquée
- d'évaluer la **pression de corrosion**  $P(O_2)_{eq}$  : à une température donnée, la pression de corrosion de divers métaux dépend de la valeur de leur enthalpie libre d'oxydation  $\Delta_r G^o(T)$ . Elle diminue quand  $\Delta_r G^o(T)$  décroît

La réaction de corrosion d'un métal par le dioxygène est "naturelle"

- lorsque, à température T donnée, la pression partielle  $P(O_2)$  est supérieure à la pression de corrosion  $P(O_2)_{eq}(T)$  avec

$$P(O_2)_{eq}(T) = P^o \frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}$$

- lorsque, à pression partielle  $P(O_2)$  donnée, la température du système est inférieure à la température limite de corrosion  $T_L$  avec

$$P(O_2) = P^o \frac{\Delta_r G^o(T_L)}{RT_L}$$

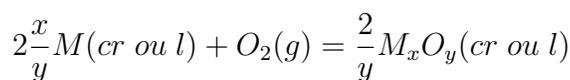
Comme l'indiquent les valeurs suivantes, données en bars, les pressions de corrosion sont souvent très faibles. La plupart des métaux sont donc corrodés dans l'air. Seuls les métaux dits **nobles** tels que l'or ou le platine ont des pressions de corrosion suffisamment élevées pour être naturellement à l'abri de l'oxydation. Tous les autres doivent être protégés. Cette protection est souvent réalisée en recouvrant le métal d'une couche imperméable protectrice : émail, peinture, vernis, film plastique... Elle est parfois constituée par l'oxyde elle-même (alumine  $Al_2O_3$  ou minium  $Pb_3O_4$ ).

métal	oxyde	$P_{cor}(298\text{ K})$	$P_{cor}(1.300\text{ K})$
Al	$Al_2O_3$	$4.10^{-186}$	$2.10^{-34}$
Ag	$Ag_2O$	$1.10^{-4}$	$4.10^{-4}$
Ca	CaO	$3.10^{-212}$	$1.10^{-40}$
Cu	CuO	$4.10^{-46}$	$1.10^{-3}$
Fe	FeO	$4.10^{-85}$	$5.10^{-15}$
Fe	$Fe_3O_4$	$4.10^{-88}$	$2.10^{-14}$
Mg	MgO	$1.10^{-200}$	$2.10^{-32}$
Mn	MnO	$5.10^{-128}$	$8.10^{-24}$
Hg	HgO	$4.10^{-22}$	$2.10^8$
Au	$Au_2O_3$	$2.10^{15}$	$4.10^{10}$
Pb	PbO	$6.10^{-24}$	$2.10^{-7}$
Si	$SiO_2$	$5.10^{-151}$	$2.10^{-28}$
Ti	$TiO_2$	$1.10^{-156}$	$5.10^{-29}$
Zn	ZnO	$2.10^{-112}$	$8.10^{-17}$

## 2.2 Association de couples rédox

### 2.2.1 Classement relatif

A une température donnée T, les propriétés relatives des deux espèces d'un couple rédox  $M_xO_y/M$  existant en présence de dioxygène



dépendent exclusivement de la constante d'équilibre  $K^o(T)$  de la réaction. Lorsque M et  $M_xO_y$  sont à l'état condensé (solide ou liquide), cette constante s'écrit

$$K^o(T) = \frac{P^o}{P(O_2)_{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o(T)}{RT}\right)$$

La constante  $K^o(T)$  est ainsi d'autant plus grande que l'enthalpie libre de réaction correspondante est négative, c'est-à-dire que le point figuratif du système, de coordonnées  $(T, \Delta_r G^o)$  se situe dans la partie inférieure du diagramme d'Ellingham.

La pression de corrosion  $P(O_2)_{eq}$  du corps simple correspondante est alors très faible; il en résulte une grande facilité pour l'oxydation du corps simple. Dans ces conditions, le corps simple M est un réducteur fort; il possède une très bonne aptitude pour capter  $O_2$ .

A l'inverse, un oxydant fort correspondrait à une valeur de  $P(O_2)_{eq}$  élevée et à une constante  $K^o$

faible. La réduction de l'oxyde est alors aisée, d'où une grande difficulté à oxyder le corps simple.

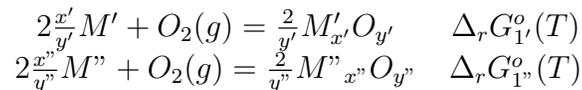
On peut donc, selon les cas, classer les couples rédox  $M_xO_y/M$

- par force croissante de l'oxydant avec accroissement de  $P(O_2)_{eq}$  ou de  $\Delta_r G^o$
- par force croissante du réducteur, que traduit l'accroissement de  $K^o$

### 2.2.2 Réduction d'un oxyde par un corps simple

La réduction d'une espèce chimique A correspond à la diminution du nombre d'oxydation de l'un de ses éléments E par capture d'électrons (c'est un gain d'électrons). Ceux-ci n'existent pas à l'état libre, ils proviennent nécessairement d'une autre espèce B dont le degré d'oxydation d'un des éléments E' augmente : B subit donc une oxydation simultanée.

La réduction d'un oxyde peut se réaliser avec des réducteurs très divers, corps simples (métal ou non-métal) ou composés (oxyde, chlorure...). Nous allons analyser cette réduction dans le cas où le réducteur est un autre corps simple M". Il va y avoir compétition entre les couples  $M'_{x'}O_{y'}/M'$  et  $M''_{x''}O_{y''}/M''$



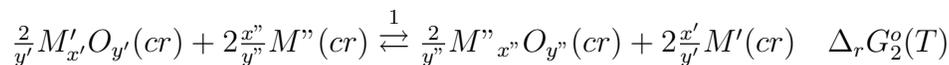
La solution thermodynamique du problème dépend, entre autres, de l'état physique des constituants autres que le dioxygène.

#### Constituants tous à l'état condensé

Lorsque les quatre constituants (oxydes et corps simples) sont tous à l'état solide ou liquide, le système composé de ces 4 phases est indépendant de la pression. Sa variance dépend, dans le cas général, du nombre de relations chimiques qui s'y produisent

$$v = 4 - r - 0 + 1 - 4 = 1 - r$$

Si les 4 phases parviennent à coexister simultanément, elles sont reliées par l'équilibre



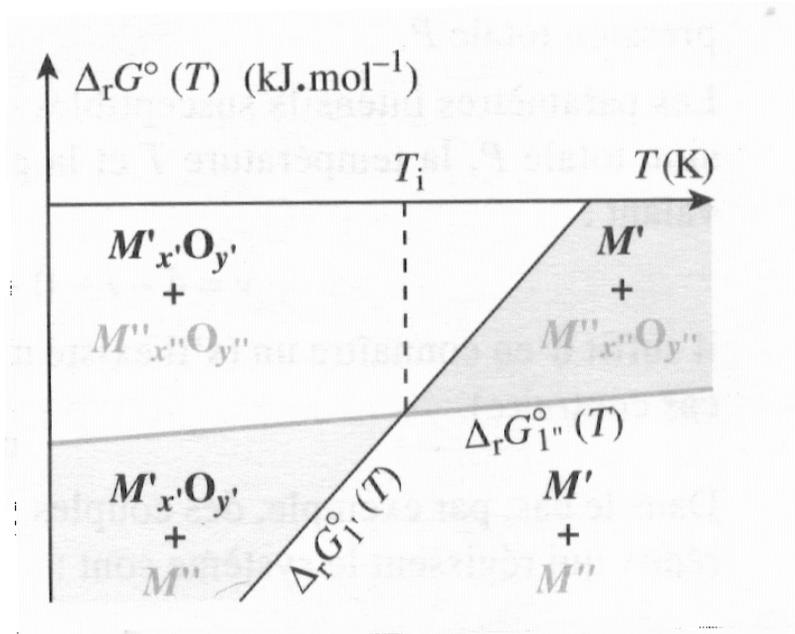
Le système est alors invariant. Son affinité  $\mathcal{A}_2(T)$  ne comporte pas de terme logarithmique, puisque toute phase condensée présente une activité égale à un.

$$\mathcal{A}_2(T) = \mathcal{A}_2^o(T) = -\Delta_r G_2^o$$

La condition d'équilibre  $v = 0$ , qui se traduit par  $\mathcal{A}_2(T) = 0$ , impose ici la température du système : il s'agit de la **température d'inversion**  $T_i$  pour laquelle les deux courbes d'Ellingham des deux couples se croisent

Pour toute autre température,  $\mathcal{A}_2(T) \neq 0$ . Le système tend à évoluer naturellement jusqu'à la disparition complète du réactif minoritaire.

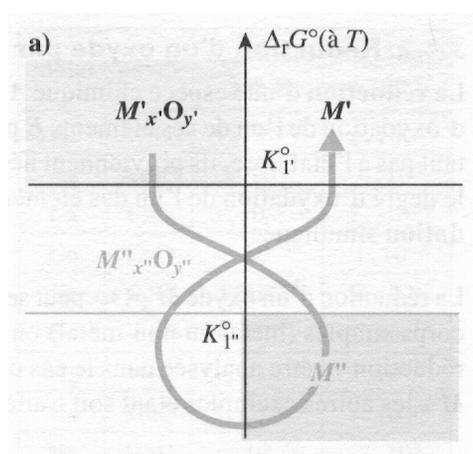
- dans le sens (1),  $\mathcal{A}_2(T) > 0$  soit  $\Delta_r G_{1'}^o(T) > \Delta_r G_{1''}^o(T)$  : M'' réduira  $M'_{x'}O_{y'}$ , permettant d'élaborer le corps simple M'. Dans l'exemple précédent, il faut avoir  $T > T_i$



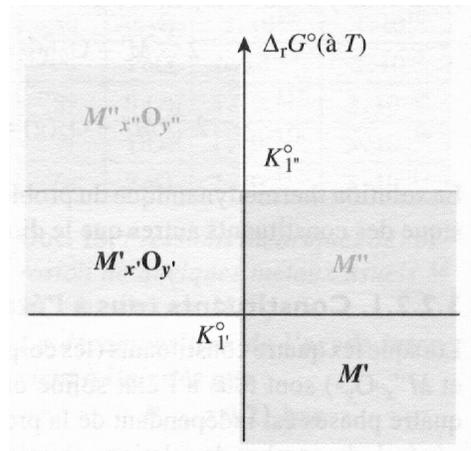
- dans le sens (2), si  $A_2(T) < 0$ , donc pour  $T < T_i$ ,  $M'$  réduira  $M''_x O_{y''}$ , avec formation du corps simple  $M''$

La comparaison des domaines de stabilité relatifs des espèces, largement utilisée dans les réaction rédox en solution, s'applique aussi aux réactions rédox par voie sèche. Le placement des deux couples rédox sur une échelle verticale permet de prévoir l'évolution de la réaction qui les lie et donc d'en déduire la capacité d'un corps simple à réduire ou non un oxyde.

Ainsi, à une température  $T$  donnée, le corps simple  $M''$  et l'oxyde  $M'_x O_{y'}$  réagiront naturellement l'un sur l'autre, donc dans le sens (1) de l'équation, si leurs domaines de stabilité sont disjoints.



En revanche, ils ne réagiront pas lorsque leurs domaines se recouvrent, la réaction étant favorisée dans le sens (2) de leur formation propre. La thermodynamique de la réaction dépend ainsi des valeurs des constantes d'équilibre  $K_{1'}^\circ$  et  $K_{1''}^\circ$ .



On généralisera

*Dans les diagrammes d'Ellingham, un réducteur réduit l'espèce oxydée de tout couple rédox placé au-dessus de lui, à la température  $T$  considérée.*

La comparaison des courbes relatives à  $B_2O_3/B$  et  $MgO/Mg$  montre que le magnésium réduit l'oxyde de bore jusqu'à  $T \approx 2.500\text{ K}$ , le bore réduisant la magnésie au-delà.

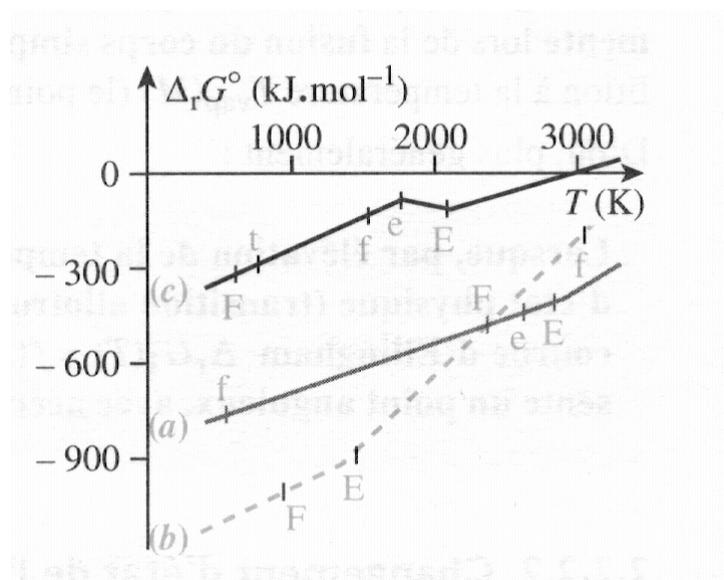
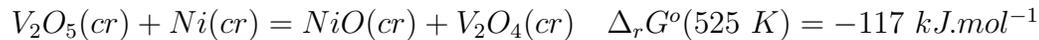


FIG. 2.2 – Courbes d'Ellingham des couples  $B_2O_3/B$  (a),  $MgO/Mg$  (b) et  $PbO/Pb$  (c).

La dénomination des points anguleux des courbes d'Ellingham répond à une double signification conventionnelle : caractères majuscules pour le corps simple M, minuscules pour l'oxyde conjugué  $M_xO_y$ .

Surtout à basse température, des considérations cinétiques viennent très souvent limiter l'évolution prédite par cette étude thermodynamique. Ainsi, l'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  peut être porté sans risque à 525 K dans une nacelle (ou creuset) de nickel malgré la valeur de l'enthalpie libre de la réaction



Un tel résultat illustre l'existence d'une *barrière de potentiel* entre les états initial et final, due à la restructuration des divers types de cristaux en équilibre, dont le franchissement nécessite l'apport d'une énergie d'activation élevée.

### Présence d'un constituant en phase gazeuse

Lorsque l'un au moins des 4 constituants précédents, B, est en phase gazeuse, le système constitué par les deux couples rédox, avec  $\Delta\nu(g) \neq 0$ , dépend de la pression totale P. Les paramètres intensifs susceptibles d'agir sur le système sont alors la pression totale P, la température T et la pression partielle  $P_B$  de B. La variance valant

$$v = 4 - r - 0 + 2 - 4 = 2 - r$$

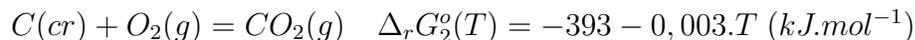
il suffit d'en connaître un (s'il existe une réaction chimique) ou deux (dans le cas contraire).

Prenons le cas des couples  $NiO/Ni$  et  $CO_2/C$ . Les équilibres rédox qui régissent ce système sont

– pour  $T < 1.700 \text{ K}$



– pour  $T < 2.500 \text{ K}$



La coexistence des 4 constituants implique que soit satisfaite la relation

$$2Ni(cr) + C(cr) = 2NiO(cr) + CO_2(g) \quad K_3^\circ = \frac{P(CO_2)}{P^\circ}$$

avec

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = \Delta_r G_2^\circ(T) - \Delta_r G_1^\circ(T)$$

Le système comportant l'équilibre (3) est donc monovariant et se décrit par la relation  $K_3^\circ = f(T)$ , son affinité  $\mathcal{A}_3(T)$  comportant le terme logarithmique de l'expression précédente. La condition d'équilibre  $\mathcal{A}_3(T) = 0$  implique alors que

$$\Delta_r G_3^\circ(T) = -RT \cdot \ln K_3^\circ = -RT \cdot \ln \frac{P(CO_2)}{P^\circ}$$

de sorte que le choix de la température T impose la valeur de  $P(CO_2)_{eq}$  et donc de  $P_{eq}$ , ou inversement.

La valeur  $K_3^\circ = 1$ , qui entraîne  $\Delta_r G_3^\circ = 0$ , correspond à l'égalité entre  $\Delta_r G_1^\circ(T)$  et  $\Delta_r G_2^\circ(T)$ . Elle se produit donc à la température d'inversion  $T_i = 448 \text{ K}$  pour laquelle les courbes d'Ellingham se coupent.

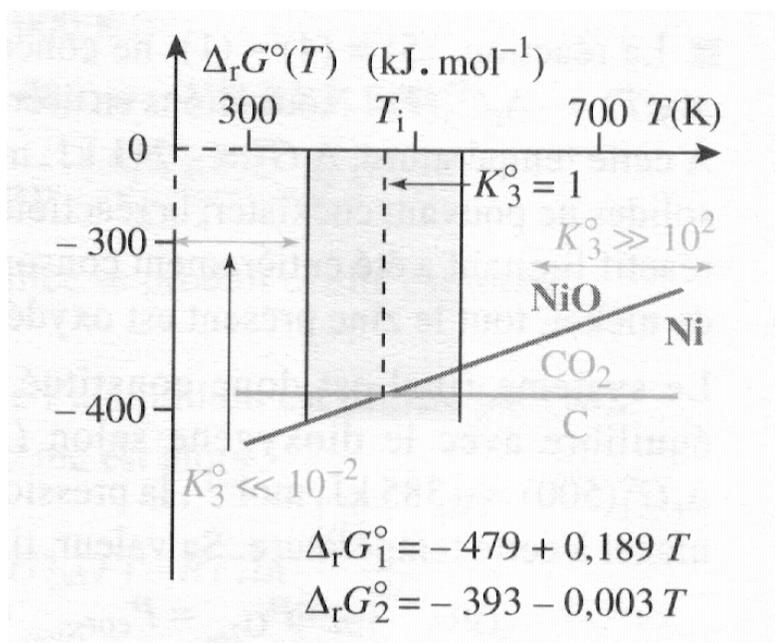


FIG. 2.3 – Domaines de stabilité des oxydes NiO et CO<sub>2</sub>.

Dans la zone ombrée, l'équilibre (3) n'est pas totalement déplacé,  $10^{-2} < K_3^o < 10^2$ .

Le système évoluera dans le sens (1), et C réduira totalement NiO en nickel si  $A_3(T) \gg 0$ , soit  $\Delta_r G_3^o(T) \ll 0$  ( $K_3^o \gg 1$ ) donc  $T \gg T_i$ .

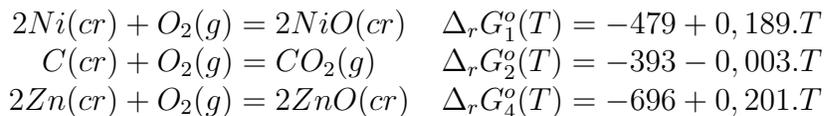
Contrairement au cas précédent, où la réduction de l'oxyde se produisait ou ne se produisait pas selon que l'on soit à une température supérieure ou inférieure à  $T_i$ , la réduction de l'oxyde NiO intervient bien avant la température d'inversion  $T_i = 448 \text{ K}$ . Ceci provient de la présence d'une phase gazeuse, ce qui implique que la valeur de  $K_3^o$  peut différer de 1.

Dans la pratique, on peut considérer que la réduction intervient dès que  $K_3^o$  est supérieure à  $10^{-2}$  et qu'elle est totale lorsque  $K_3^o \gg 10^2$ . Dans l'exemple considéré, ceci correspond respectivement à des températures  $T_{dem} \approx 373 \text{ K}$  et  $T_{tot} \approx 560 \text{ K}$ . Dans la zone intermédiaire, les deux oxydes sont en équilibre avec les deux corps simples, la pression de la phase gazeuse (CO<sub>2</sub>) variant de  $10^{-2}$  à  $10^2 \text{ bar}$ .

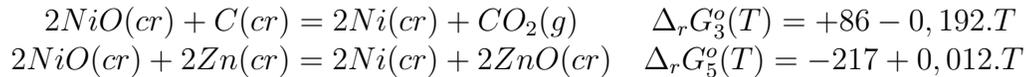
### Effet tampon du dioxygène

Dans toutes les réactions rédox par voie sèche qui mettent en jeu des oxydes, le dioxygène, espèce associée à chacun des deux couples en compétition, est présent, mais généralement sous forme très minoritaire dans le système.

A titre d'exemple, nous allons considérer la réduction à basse température ( $T < 600 \text{ K}$ ) d'un grand excès d'oxyde de nickel NiO par le carbone d'une part, et par le zinc d'autre part. Dans ces conditions, les couples rédox mis en jeu sont respectivement NiO/Ni et CO<sub>2</sub>/C et les couples NiO/Ni et ZnO/Zn



les données étant en  $kJ.mol^{-1}$ . Les deux équations qui régissent la réduction de NiO sont



La réaction (5) = (4) - (1) ne concerne que des phases condensées, d'où

$$\mathcal{A}_5(T) = -\Delta_r G_5^o(T)$$

Nous allons en tirer le bilan à la température  $T = 500 K$ .

A cette température,  $\Delta_r G_5^o = -211 kJ.mol^{-1}$  de sorte que  $\mathcal{A}_5 > 0$ . Les 4 solides ne pouvant coexister, la réaction (4) est totale. Elle s'achève lorsque le réactif limitant a été entièrement consommé. En présence d'un excès d'oxyde de nickel, tout le zinc présent est oxydé en ZnO. Le système final est donc constitué de NiO(cr) et de Ni(cr), phases en équilibre avec le dioxygène selon (1), et de ZnO(cr). Avec une valeur

$$\Delta_r G_1^o(500 K) = -385 kJ.mol^{-1}$$

la pression de  $O_2$  est la pression de corrosion du nickel à cette température; sa valeur est

$$P(O_2)_{eq} = P^o \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^o(T)}{RT}\right) = 6,7.10^{-41} bar$$

La réaction (3) = (2) - (1) dépend de la pression partielle de  $CO_2$  puisque  $K_3^o = P(CO_2)/P^o$ . A la température de 500 K,  $\Delta_r G_3^o$  vaut  $-10 kJ.mol^{-1}$ , ce qui conduit à la pression d'équilibre

$$P(CO_2)_{eq} = 11,1 bar$$

Dès la mise en présence du carbone et de l'oxyde de nickel, la réduction de celui-ci intervient. L'équilibre (1) étant réalisé puisque NiO et Ni coexistent, la pression en dioxygène du système est la même qu'au cas précédent,

$$P(O_2)_{eq} = P_{corr}(Ni, 500 K) = 6,7.10^{-41} bar$$

Si la quantité initiale de carbone est insuffisante pour que  $P(CO_2)$  atteigne sa valeur d'équilibre, elle est consommée en totalité. Si elle est suffisante, les trois solides NiO, Ni et C coexistent en équilibre avec une phase gazeuse dans laquelle les pressions partielles  $P(O_2)$  et  $P(CO_2)$  sont leurs pressions d'équilibre  $P(O_2)_{eq}$  et  $P(CO_2)_{eq}$  : les trois relations (1), (2) et (3) sont simultanément satisfaites. Ce résultat est généralisable,

*Au cours de la réduction d'un oxyde  $Ox_1$  par une espèce  $Red_2$ , la pression de dioxygène est la pression de corrosion  $P(O_2)_{eq}$  de  $Red_1$ .*

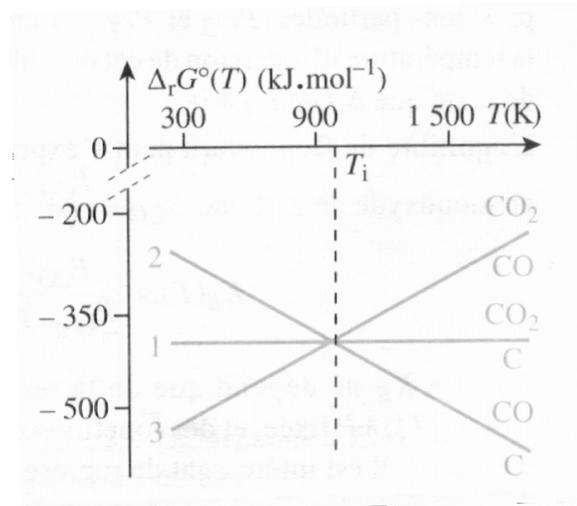
### Coexistence de plusieurs oxydes d'un même élément

Les réactions d'oxydation du carbone s'avèrent particulièrement simples, car aucun changement (d'état ou de structure des composés) n'intervient et ce sur un très large domaine de température. Le graphite, variété standard du carbone, est solide, et l'oxygène et les oxydes de carbone sont gazeux.

Rapportées à une mole de  $O_2$ , les réactions d'oxydation du graphite s'écrivent



En accord avec les conclusions faites quant au tracé des diagrammes d'Ellingham, la fonction  $\Delta_r G_1^o(T)$  est pratiquement indépendante de la température ( $\Delta\nu_1(g) = 0$ ), alors que  $\Delta_r G_2^o(T)$  décroît quand la température augmente ( $\Delta\nu_2(g) = +1$ ). Ces courbes se coupent vers 980 K.



Nous voyons qu'il existe également une troisième réaction, entre espèce gazeuses,



Cette réaction est caractérisée par  $\Delta\nu_3(g) = -1$  : comme  $\Delta_r S_3^o(T) < 0$ , la fonction  $\Delta_r G_3^o(T)$  croît quand T augmente. Cette réaction résulte d'une combinaison des deux premières

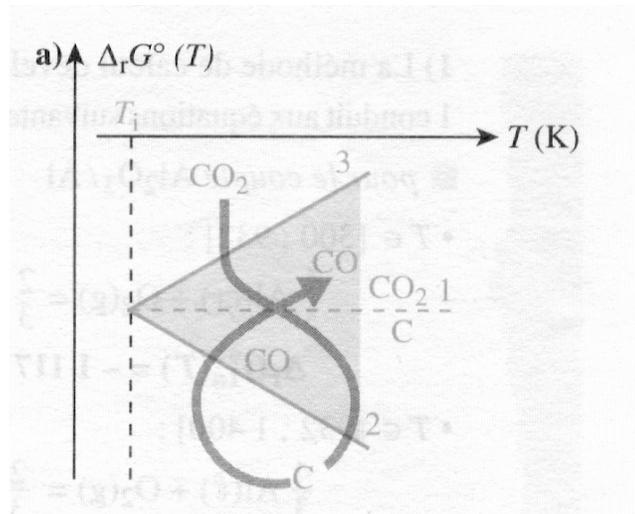
$$\Delta_r G_3^o(T) = 2 \Delta_r G_1^o(T) - \Delta_r G_2^o(T)$$

ce qui implique que la courbe représentative de (3) passe par l'intersection de (1) et (2). Cette température,  $T_i \approx 980 \text{ K}$ , constitue une température particulière du système : à cette température, les 4 constituants  $O_2$ , C, CO et  $CO_2$  sont en équilibre.

Pour  $T > T_i$ , l'oxydation du carbone engendre la formation de monoxyde de carbone CO dans les conditions décrites par la courbe (2), et non celle du dioxyde de carbone  $CO_2$  thermodynamiquement moins stable :

$$\Delta_r G_2^o(T) < \Delta_r G_1^o(T)$$

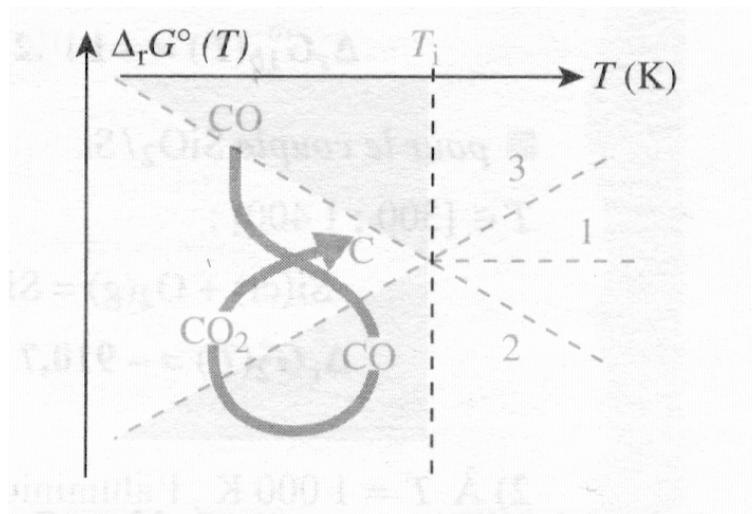
La rupture de l'équilibre (2), à une température T donnée, impliquant la disparition totale du carbone, la courbe (1) - pour laquelle devrait s'établir l'équilibre (1) - n'existe pas en réalité. Seule l'oxydation de CO en  $CO_2$ , que décrit la courbe (3), est observable. La réduction de  $CO_2$  en CO s'effectue symétriquement en deux étapes, formation de CO d'abord, puis de C.



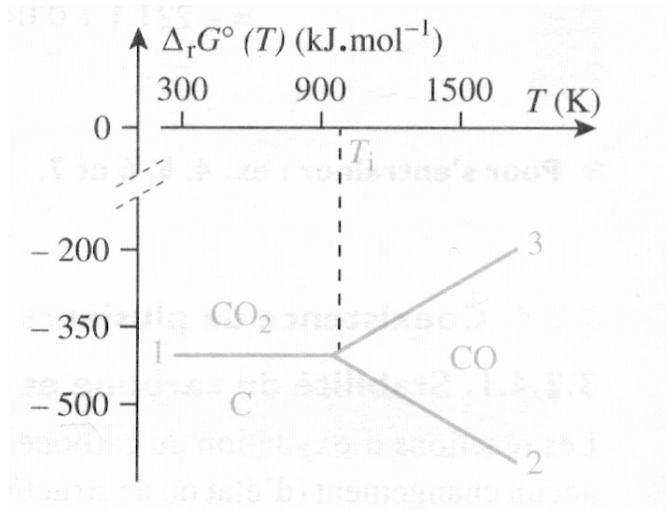
Pour  $T < T_i$ , l'oxydation du carbone provoque directement la formation du dioxyde de carbone  $CO_2$ , cette fois thermodynamiquement plus stable

$$\Delta_r G_1^{\circ}(T) < \Delta_r G_2^{\circ}(T)$$

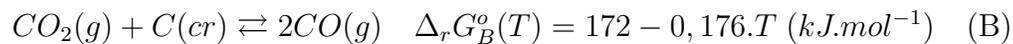
que le monoxyde de carbone CO. La courbe (2) n'a donc aucune réalité physique. A l'inverse, la réduction de  $CO_2$  en CO (courbe (3)) ou en C (courbe (1)) aboutit à la formation du graphite. CO est instable ; pour  $T < 980 K$ , il se dismute.



Le domaine d'existence de chacune des trois espèces est alors délimité par les segments de droite caractéristiques des réactions rédox ayant physiquement un sens.



Une réaction particulière combine les trois espèces carbonées : la **réaction de Boudouard** (B)



qui se déduit des réactions d'oxydation du carbone : (B) = (2) - (1). L'équilibre de Boudouard a une variance

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

de sorte que le système est entièrement défini en se fixant deux paramètres, par exemple P et T. Les pressions partielles,  $p(\text{CO})$  et  $p(\text{CO}_2)$ , s'en déduisent. La température  $T_i$  constitue la température d'inversion du système de cet équilibre ; en effet,

$$\Delta_r G_1^o(T_i) = \Delta_r G_2^o(T_i)$$

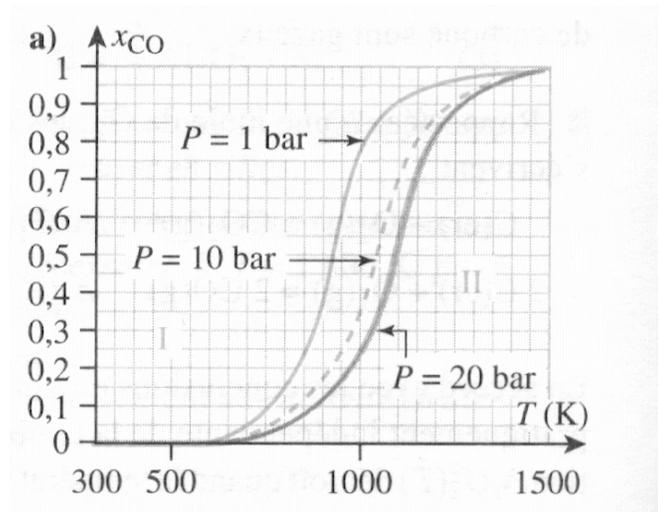
de sorte que  $\Delta_r G_B^o(T_i) = 0$ .

L'équilibre de Boudouard peut s'exprimer en fonction de la fraction molaire en monoxyde de carbone,

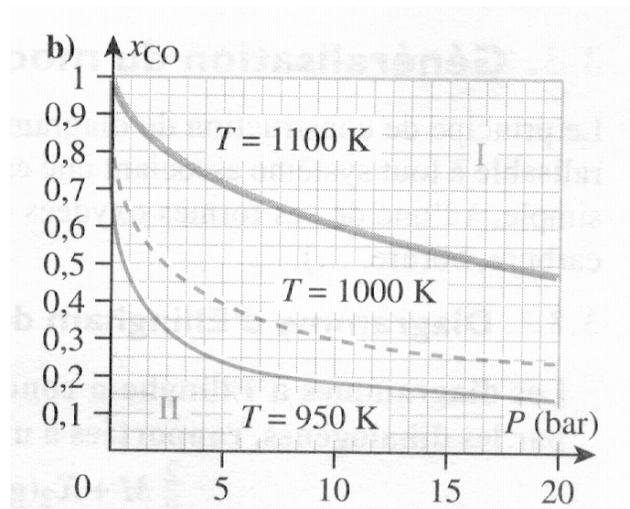
$$K_B(T) = \frac{P(\text{CO})^2}{P(\text{CO}_2).P^o} = \frac{x_{\text{CO}}^2}{1 - x_{\text{CO}}} \frac{P_T}{P^o}$$

Comme  $K_B$  ne dépend que de la température, il en résulte des fonctions  $x_{\text{CO}}(T)$  à  $P_T$  fixée. D'un point de vue industriel, il est intéressant de représenter leur évolution en fonction de

- la température T : diagrammes isobares établis pour une pression totale  $P_T$  donnée



– la pression totale  $P_T$  : diagrammes isothermes tracés pour une température donnée



Les graphes  $x_{CO}(T)$  et  $x_{CO}(P_T)$  indiquent que la formation du monoxyde de carbone CO est favorisée à haute température et basse pression, ce qui est en accord d'après les lois empiriques de Van't Hoff et de Le Châtelier, avec le caractère endothermique et l'accroissement d'entropie de l'équilibre (B) ( $\Delta_r H_B^0$  et  $\Delta \nu_B(g)$  sont positifs). Chaque graphe partage le plan en deux zones.

**Zone I** : le monoxyde de carbone est en excès par rapport à l'état d'équilibre, de sorte que l'équilibre de la réaction (B) est déplacé dans le sens "←" ; CO n'est donc pas stable dans cette zone et se dismute.

**Zone II** : le monoxyde de carbone est ici en défaut par rapport à l'état d'équilibre. Le système CO - CO<sub>2</sub> est stable dans cette zone en l'absence de carbone, sinon la réaction de Boudouard, prise dans son sens "→", assure le retour à l'équilibre.

Dans la pratique, la dismutation de CO se révèle être une réaction très lente ; du monoxyde de carbone, éventuellement métastable, peut dès lors exister en quantité appréciable à toute température : d'où son emploi en sidérurgie dans les hauts-fourneaux ( $600 < T < 1.200 \text{ K}$ ) et les risques d'asphyxie qu'engendre sa présence à température ambiante (la très importante

toxicité de CO résulte de sa très grande réactivité chimique : c'est une base de Lewis).

## 2.3 Stabilité du fer et de ses oxydes

En présence de dioxygène, le fer conduit à la formation de trois oxydes : la wüstite  $FeO$ , la magnétite  $Fe_3O_4$  et l'hématite  $Fe_2O_3$ . Le diagramme d'Ellingham complet du fer et de ses oxydes met donc 6 couples en jeu :  $FeO/Fe$  (1),  $Fe_3O_4/Fe$  (2),  $Fe_2O_3/Fe$  (3),  $Fe_3O_4/FeO$  (4),  $Fe_2O_3/FeO$  (5) et  $Fe_2O_3/Fe_3O_4$  (6).

Pour la wüstite  $FeO$ ,

$$\Delta_r G^\circ(T) = -518,7 + 0,1251.T$$

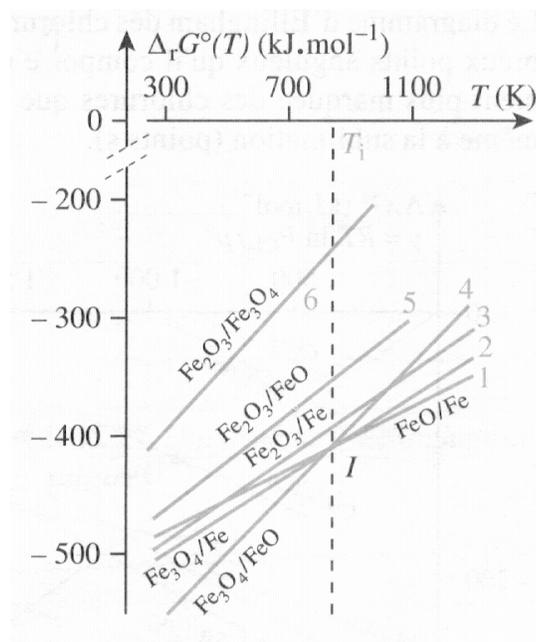
Pour la magnétite  $Fe_3O_4$

$$-545,1 + 0,1564.T$$

Pour l'hématite

$$-540,6 + 0,1703.T$$

Les graphes  $\Delta_r G_i^\circ(T)$  correspondants sont tracés dans la figure suivante.



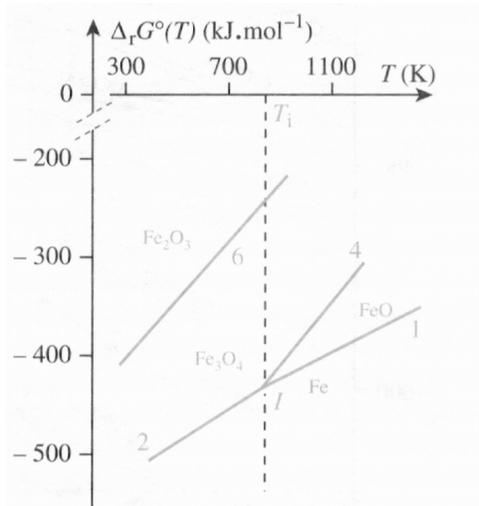
Les courbes (1), (2) et (4) en un même point I. A la température  $T_i \approx 843 K$ , les trois phases solides  $Fe$ ,  $FeO$  et  $Fe_3O_4$ , en équilibre deux à deux avec le dioxygène, sont en équilibre



Cet équilibre (7) étant invariant, le point d'intersection (ou *point triple*) I constitue un point fixe du système.

En considérant la position relative des diverses courbes rédox, on pourra définir les domaines de stabilité du fer et de ses oxydes, de manière tout à fait générale.

Quelle que soit la température, la réduction de l'hématite  $Fe_2O_3$  donne toujours en premier lieu la magnétite  $Fe_3O_4$  (cf. pour le carbone : les courbes (3) et (5), comprises entre (6) et



la résultante de (1) et (2), ne correspondent pas à des situations réelles). Le produit de la réduction ultérieure de celle-ci diffère ensuite selon la température.

Pour  $T > T_i$ , la réduction de  $Fe_3O_4$  donne, dans un premier temps, la wüstite FeO (courbe (4)) puis le fer métal (courbe (1)). À l'inverse, l'oxydation du fer au stade de fer(III) s'effectue en trois étapes : formation de FeO, puis de  $Fe_3O_4$  et enfin de  $Fe_2O_3$ .

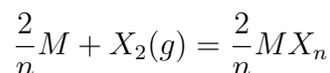
Pour  $T < T_i$ , l'oxyde  $Fe_3O_4$  est directement réduit à l'état de fer (courbe (2)). L'oxyde FeO est donc instable au-dessous de  $T_i$  : il se dismute en  $Fe_3O_4$  et Fe.

## 2.4 Généralisation du modèle d'Ellingham

Le principe de construction des diagrammes d'Ellingham est généralisable à tout système associant une espèce réduite, le plus souvent un corps simple, à l'une de ses formes oxydées (hydrure, halogénure, sulfure, nitrure, carbure, borure, ...).

### 2.4.1 Diagramme des halogénures

Les diagrammes d'Ellingham concernent les réactions d'oxydation par les dihalogènes, rapportées à une mole de  $X_2$

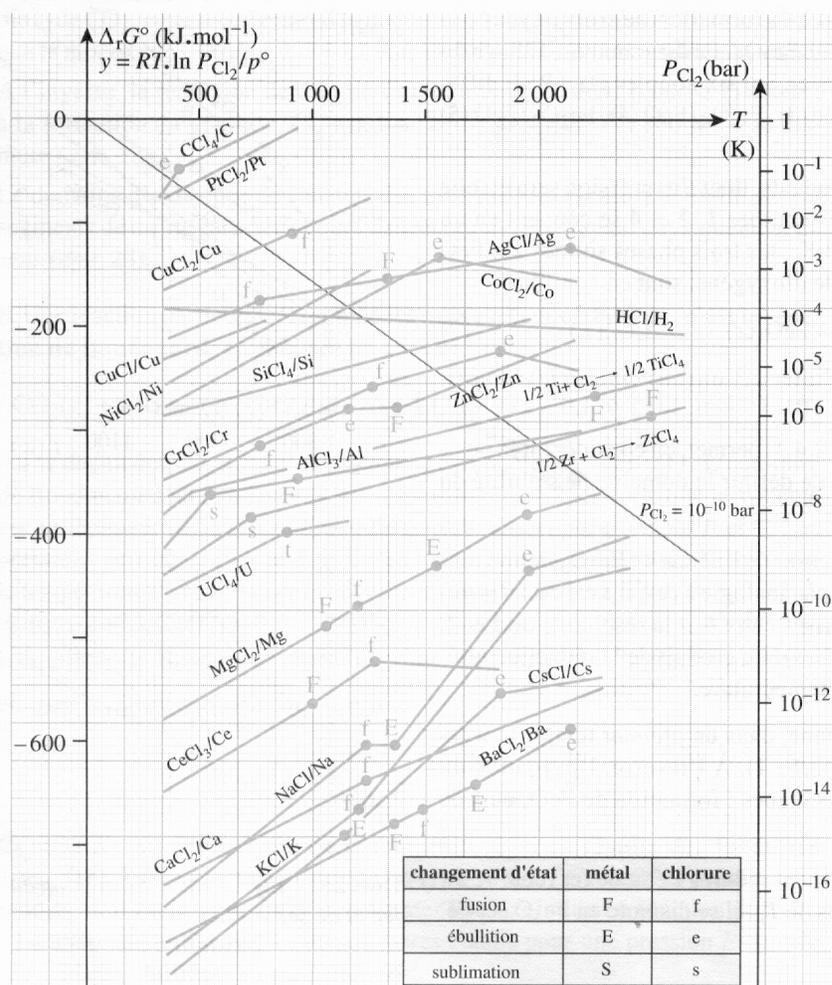


où  $n$  coïncide, dans ce cas particulier, avec le nombre d'oxydation du corps simple dans l'halogénure.

Si cette réaction est, en principe, envisageable avec tous les halogènes, dans la pratique, seules celles qui mettent en jeu le dichlore présentent le même intérêt que dans le cas des oxydes : les fluorures ne sont utilisés que dans le cas de l'uranium, les bromures et les iodures sont facilement transformés en chlorure par action du dichlore.

Le diagramme d'Ellingham des chlorures est le suivant.

Les nombreux points anguleux qu'il comporte mettent en évidence la tendance nettement plus marquée des chlorures que des oxydes à l'ébullition (e) et même à la sublimation (s).



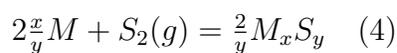
De nombreux chlorures existant à l'état gazeux, les quatre constituants de la réaction de réduction d'un chlorure par un corps simple sont rarement tous à l'état condensé. La réduction s'apparente donc à celle traitée dans ce cas pour les oxydes.

Comme pour les oxydes, la pression de corrosion par le dichlore  $p(Cl_2)$  en un point quelconque d'un diagramme se lit directement sur l'abaque correspondante par extrapolation du segment de droite joignant ce point à l'origine des coordonnées.

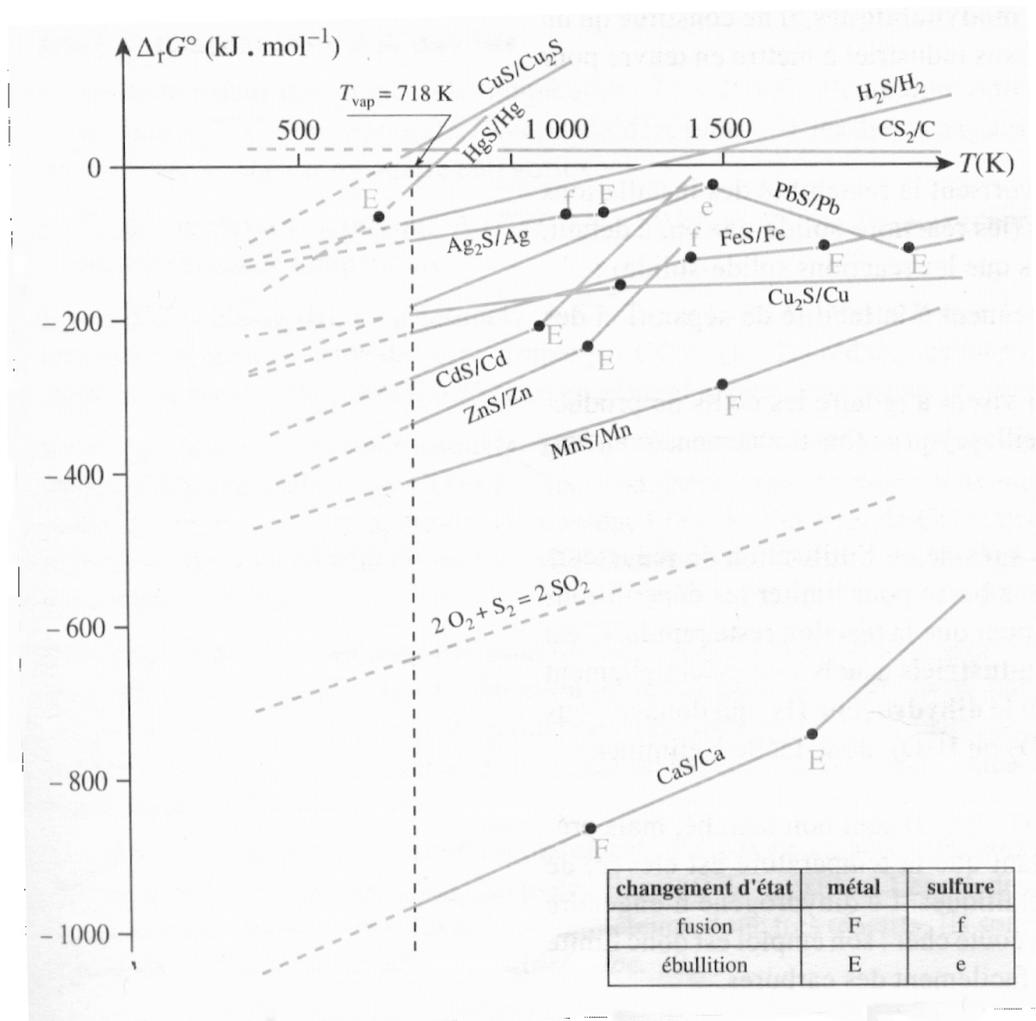
## 2.4.2 Diagramme d'Ellingham des sulfures

Les diagrammes d'Ellingham impliquent que les deux membres du couple rédox par voie sèche sont liés par l'intermédiaire d'une espèce gazeuse. Le diagramme d'Ellingham du soufre n'a donc de sens qu'au-delà de la température d'ébullition de ce corps ( $T_{vap} = 718 \text{ K}$ ) dont l'état standard est alors la molécule de disoufre  $S_2$ .

Les diagrammes d'Ellingham concernant les réactions d'oxydation par le disoufre  $S_2$  et sont rapportées à une mole de celui-ci



Contrairement aux chlorures, les sulfures sont difficilement fusibles, leur température de fusion étant en général supérieure à  $1.000\text{ K}^1$ . A l'exclusion des sulfures alcalino-terreux, très stables, les valeurs de  $\Delta_r G_4^o(T)$  sont peu importantes pour les autres sulfures : elles sont en particulier plus faibles que celles,  $\Delta_r G_1^o(T)$ , des oxydes correspondants. Il sera donc relativement aisé de réduire un sulfure. Les réactions étant ici entre constituants tous à l'état condensé, elles seront, comme on l'a vu, totales.



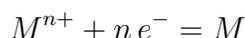
<sup>1</sup>Deux exceptions :  $\text{CS}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ .

# Chapitre 3

## Applications industrielles : pyrométallurgie et élaboration des métaux

### 3.1 Méthodologie de la métallurgie extractive

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 (pyrométallurgie) par transfert à partir d'un autre composé, soit par voie électrochimique (hydrométallurgie).

Ce premier type de méthode concerne essentiellement les métaux d'électronégativité moyenne (blocs p et d). 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** donné à ce genre d'élaboration <sup>1</sup>.

### 3.2 Généralités

#### 3.2.1 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 en effet aussi en compte

- des considérations **cinétiques** qui favorisent la rentabilité des installations en améliorant la cadence de production <sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Le second type de réactions concerne les métaux fortement électropositifs (bloc s et Al) difficiles à réduire : l'énergie est alors fournie par le courant électrique, d'où le nom de réduction électrochimique.

<sup>2</sup>Par exemple, 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 considération **économiques** qui visent à réduire les coûts de production, aussi bien en investissement (appareillage) qu'en fonctionnement (consommation des réactifs et énergie nécessaire)

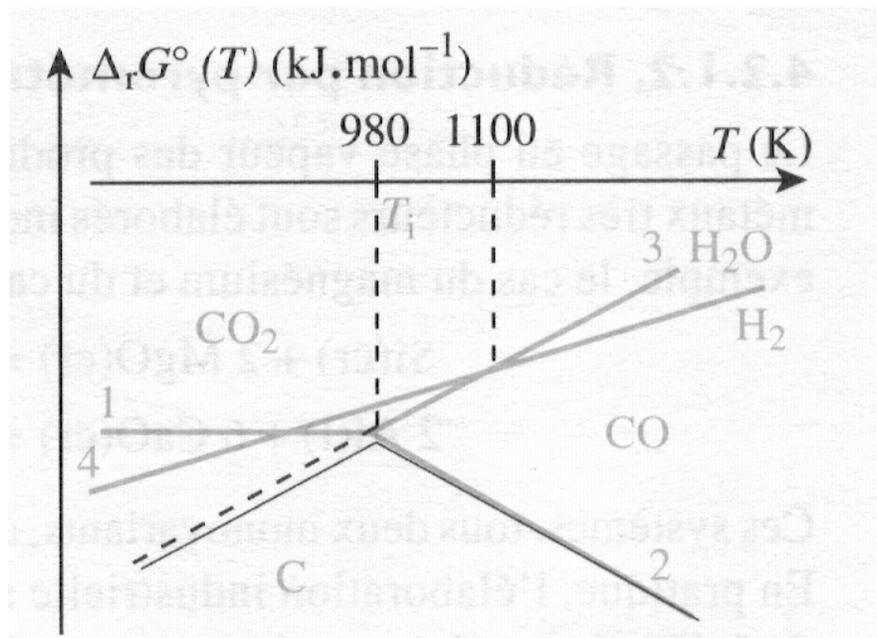
Le compromis entre tous ces paramètres réside en l'utilisation de réducteurs bon marché, agissant à température assez basse pour limiter les déperditions d'énergie thermique, mais assez élevée pour que la réaction reste rapide. C'est la raison pour laquelle les réducteurs industriels usuels sont essentiellement

- le carbone C
- l'oxyde de carbone CO
- le dihydrogène  $H_2$

qui donnent tous des produits d'oxydation gazeux ( $CO$ ,  $CO_2$  ou  $H_2O$ ) faciles 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. 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 indésirables.

Les trois réducteurs industriels correspondent aux couples rédox  $CO/C$ ,  $CO_2/CO$  et  $H_2O/H_2$ . Le diagramme de stabilité du carbone et de ses oxydes <sup>3</sup> montre que le dihydrogène devrait être en compétition avec le monoxyde de carbone, à basse température, et avec le carbone, à haute température, le changement de nature du réducteur carboné s'effectuant à la température  $T_i = 980 K$

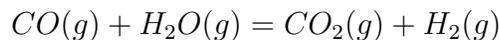


D'un point de vue thermodynamique, le meilleur réducteur industriel est le monoxyde de carbone si  $T < 980 K$  et le carbone pour  $T > 980 K$ .

<sup>3</sup>cf. partie précédente

D'un point de vue cinétique, le problème est plus complexe, puisque la lenteur de la réaction de dismutation de l'équilibre de Boudouard autorise la présence de CO bien au-delà de 980 K.

La compétition entre les couples  $CO_2/CO$  et  $H_2O/H_2$  se traduit par un équilibre connu sous le nom d'*équilibre de conversion de CO*



caractérisé par une température d'inversion avoisinant 1.100 K de sorte que

*Le monoxyde de carbone CO est meilleur réducteur que le dihydrogène jusqu'à 1.100 K ; c'est l'inverse au-delà.*

### 3.2.2 Classement des oxydes

Au vu de la valeur que prend, à la température  $T^o = 298 K$ , l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G^o(T)$  du couple Ox/Red considéré, les divers oxydes Ox peuvent se classer en 4 catégories,

- Oxydes de classe (a), tels que  $\Delta_r G^o(T) \geq -80 kJ.mol^{-1}$ , se dissociant par simple élévation de température
- Oxydes de classe (b), pour lesquels  $\Delta_r G^o(T) \in [-80; -400] kJ.mol^{-1}$ , réduits totalement au stade de corps simple par CO et  $H_2$  ; les réductions interviennent en-dessous de 1.000 K, CO étant en général le réducteur le plus utilisé
- Oxydes de classe (c), tels que  $\Delta_r G^o(T) \in [-400; -800] kJ.mol^{-1}$ , difficilement réductibles par CO ou  $H_2$ , ils conduisent à des réactions souvent partielles. Même si les températures dépassent 1.000 K, l'emploi de CO reste prioritaire,  $H_2$  étant réservé à l'élaboration de métaux ayant tendance à donner des carbures avec CO
- Oxydes (réfractaires) de classe (d), pour lesquels  $\Delta_r G^o(T) < -800 kJ.mol^{-1}$ , non réductibles par CO ou  $H_2$ . L'obtention du métal par voie sèche passe par une pyrothermie faisant appel à des réducteurs très électropositifs, souvent à l'état liquide gazeux (métaux alcalino-terreux ou aluminium)

Les oxydes de classes (a) et (b) correspondent aux métaux peu réactifs (dits nobles) et aux degrés d'oxydation élevés des éléments de transition. Les oxydes de classe (c) et (d) sont ceux des métaux réducteurs, donc très réactifs. Ils sont regroupés en fonction du réducteur utilisé.

réducteur	oxyde à réduire
aluminium	BaO
	CaO
	$Cr_2O_3$
	$Co_3O_4$
	$Fe_2O_3$
	$MnO_2$
	SrO
carbone	$SiO_2$
	$SnO_2$
	$WO_3$
monoxyde de carbone	$Fe_2O_3, Fe_3O_4$
	PbO ZnO
calcium	$Al_2O_3$
	MgO
	$V_2O_5$
dihydrogène	$GeO_2$
	$In_2O_3$
	$MoO_2, MoO_3$
	$WO_2, WO_3$
magnésium	$B_2O_3$
	$SiO_2$
silicium	MgO

### 3.2.3 Le zinc

#### Etat naturel

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en zinc est de 0,08 %, soit 80 g de métal par tonne. On le trouve essentiellement sous forme de sulfure,  $ZnS$ , appelé *blende* : celle-ci est associée à une *gangue* constituée par de la calcite  $CaCO_3$  et de la dolomie  $MgCO_3$ . On trouve également le zinc sous forme d'un silicate, la calamine, et d'un carbonate, la smithsonite.

Les minerais <sup>4</sup> exploités renferment jusqu'à 20 % de zinc. Par ailleurs, le zinc est toujours associé à d'autres métaux, essentiellement le plomb et le cadmium.

La plus grande mine du monde est située en Alaska avec une teneur en zinc de 17 % ; les dernières mines françaises ont fermé au milieu des années 90 et notre pays importe donc le minerai. La production mondiale de zinc est de l'ordre d'une dizaine de millions de tonnes annuelles ; les voies pyro- et hydroméallurgiques engendrent une consommation énergétique de même ordre de grandeur ( $40 \text{ GJ.tonne}^{-1}$  de zinc lingot) mais la seconde voie semble mieux répondre aux conditions économiques actuelles, même si la voie thermique reste particulièrement adaptée à certaines charges et pour la récupération de certains éléments secondaires (germanium, plomb).

<sup>4</sup>Le minerai est la forme sous laquelle se trouve le métal M, forme dans laquelle il se trouve à l'état oxydé. Le composé métallique n'est jamais pur car associé à une gangue constituée de tout ce qui n'est pas le dérivé métallique.

## Le métal

Le zinc est un métal blanc bleuâtre qui fond à  $420^{\circ}\text{C}$  et bout à  $907^{\circ}\text{C}$ , de densité  $d = 7,14$ . Ce métal a une structure hexagonale compacte; la blende, elle, peut être décrite par une structure ionique où les ions  $\text{Zn}^{2+}$  constituent un réseau c.f.c., les ions  $\text{S}^{2-}$  occupant un site tétraédrique sur deux.

### 2.2 – Structure type ZnS (blende)

Les anions sulfure  $\text{S}^{2-}$  forment un réseau cubique F, les cations  $\text{Zn}^{2+}$  occupent la moitié des sites tétraédriques (fig. 5a).

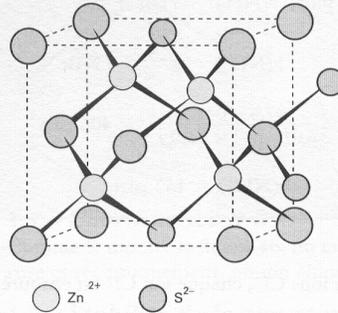


Figure 6a  
Structure type ZnS.  
 $r_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$  et  $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$ .

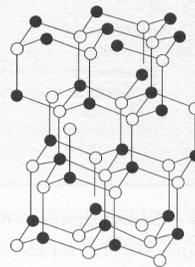


Figure 6b  
Structure spatiale mettant en évidence la coordination 4-4.

#### 2.2.1 – Coordination 4-4

Chaque ion  $\text{Zn}^{2+}$  est tangent à quatre ions  $\text{S}^{2-}$  et chaque ion  $\text{S}^{2-}$  est tangent à quatre ions  $\text{Zn}^{2+}$  (fig. 6b).

#### 2.2.2 – Stabilité de la structure

Un cation est tangent à quatre anions.

$$\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq \sqrt{2} - 1 : \text{structure type ZnS (blende)}.$$

Les ions  $\text{S}^{2-}$  ne sont pas tangents suivant la diagonale d'une face. En revanche, les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{S}^{2-}$  sont tangents suivant la diagonale principale du cube, ils en occupent le quart :

$$r(\text{Zn}^{2+}) + r(\text{S}^{2-}) = a \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

#### 2.2.3 – Nombre d'unités formulaires par maille

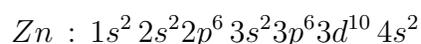
Ions  $\text{Zn}^{2+}$  : 4 dans les lacunes tétraédriques.

$$\text{Ions } \text{S}^{2-} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$$

Il y a donc **quatre unités formulaires ZnS par maille**.

## L'atome

Avec le numéro atomique  $Z = 30$ , le zinc a la configuration électronique



C'est un élément du bloc d, situé dans la 12ème colonne. Ce métal perd facilement ses deux électrons 4s pour donner  $Zn^{2+}$  : il est donc divalent et c'est bien sûr sous cette forme qu'on le trouve dans la blende.

### 3.3 Grillage de la blende

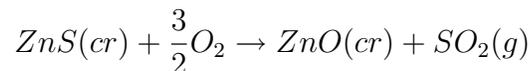
#### 3.3.1 Obtention d'un concentré

Le minerai naturel titrant moins de 20 % de zinc, la première opération consiste à enrichir celui-ci, donc à éliminer une partie de la gangue. Il s'agit d'une opération purement physique. Le minerai est finement broyé <sup>5</sup> ; la poudre obtenue est mise en suspension dans de l'eau en présence de certains adjuvants : CaO pour ajuster le pH, produits tensio-actifs permettant de donner des mousses, etc... On insuffle ensuite de l'air. Par suite de la *différence de mouillabilité* des différents constituants du minerai, les bulles d'air permettent à la blende de flotter alors que la plus grande partie de la gangue précipite.

Cette opération, dite de *flottation*, permet de recueillir un minerai enrichi contenant 40 à 60 % de zinc (soit 60 à 90 % de ZnS) : c'est le *concentré*.

#### 3.3.2 Oxydation du concentré

Le traitement du concentré de blende par de l'air conduit à la réaction de grillage



Cette réaction ne modifie pas l'état d'oxydation du zinc ; il s'agit en fait d'une oxydation du soufre, qui passe de l'état (-II) dans la blende à l'état (+IV) dans le dioxyde, l'oxydant étant tout simplement le dioxygène de l'air.

On peut établir, grâce aux données thermodynamiques, que l'enthalpie libre standard de réaction vaut, en  $kJ.mol^{-1}$ ,

$$\Delta_r G^o(T) = -439,1 + 0,073.T$$

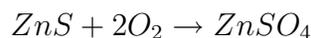
On constate alors que cette réaction

- est *fortement exothermique*, puisque  $\Delta_r H^o = -439,1 kJ.mol^{-1}$ . D'après la loi de Van't Hoff, elle est favorisée par une faible température mais, pour des raisons *cinétiques*, on est obligé d'opérer au moins à 973 K (700°C)
- se fait avec *augmentation d'ordre*, puisque  $\Delta \nu(g) = -1/2$ , ce qui est en accord avec la valeur de l'entropie,  $\Delta_r S^o = -73 J.K^{-1}.mol^{-1}$ . D'après la loi de Le Châtelier, cette réaction est favorisée par une pression élevée. Cette condition n'est pas nécessaire, car la réaction de grillage est *totale*. En effet,  $\Delta_r G^o(973 K) = -368,1 kJ.mol^{-1}$  et

$$K^o(973 K) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o(973)}{973.R}\right) = 6.10^{19}$$

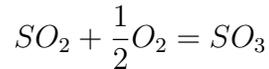
#### Remarque

Il peut cependant se produire également deux réactions parasites,



<sup>5</sup>Les particules obtenues ont un diamètre de l'ordre du dixième de millimètre.

réaction conduisant au sulfate de zinc. Cette réaction a lieu vers les  $500 - 600^\circ\text{C}$  et n'intervient donc pas dans le domaine de température où l'on opère.



conduisant à des fumées blanches de trioxyde de soufre. Cette réaction n'est pas gênante car le dioxyde de soufre obtenu lors du grillage est récupéré et transformé en acide sulfurique en passant par l'intermédiaire  $\text{SO}_3$ .

Industriellement, le concentré est donc chauffé dans un courant d'air. Vers  $700^\circ\text{C}$ , on observe le phénomène d'*allumage*, c'est-à-dire que la réaction d'oxydation s'amorce. Cette réaction étant exothermique, la température peut dépasser  $1.000^\circ\text{C}$ .

On obtient ainsi le concentré grillé qu'on appelle la *calcine*.

## 3.4 Pyroméallurgie

Il s'agit maintenant de réduire l'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  constituant essentiel de la calcine. Afin de rechercher le meilleur réducteur ainsi que les conditions opératoires optimales, il convient d'utiliser les propriétés des diagrammes d'Ellingham.

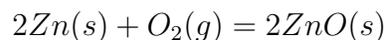
### 3.4.1 Le couple $\text{ZnO}/\text{Zn}$

Considérons les données thermodynamiques suivantes

	Zn(s)	ZnO(s)	$\text{O}_2(g)$
$\Delta_r H^\circ (kJ.mol^{-1})$	0	-350,5	0
$S^\circ (J.K^{-1}.mol^{-1})$	41,6	43,6	205

	fusion	ébullition
T(K)	693	1.180
L(kJ.mol <sup>-1</sup> )	6,7	114,8

Soit la réaction d'oxydation (1)



On envisage les différents domaines de température selon l'état physique du zinc, l'oxyde  $\text{ZnO}$  étant toujours solide dans le domaine de température où l'on opère.

$$\underline{T \leq 693 \text{ K}}$$

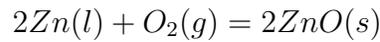
On établit

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = -701 + 0,201.T$$

avec, à la température de fusion du zinc,  $\Delta_r G_1^\circ(T_F) = -561,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$693 \leq T \leq 1.180 \text{ K}$

Ici, il faut considérer la réaction (1')



qui est la somme de (1) et de  $-2(\alpha)$  si  $(\alpha)$  représente le changement d'état  $\text{Zn}(s) = \text{Zn}(l)$ . Sachant que

$$\Delta_r G_\alpha^o(T) = 6,7 - 0,0097.T$$

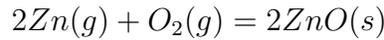
on obtient

$$\Delta_r G_{1'}^o(T) = \Delta_r G_1^o(T) - 2\Delta_r G_\alpha^o(T) = -714,4 + 0,2204.T$$

On peut vérifier la continuité de l'enthalpie libre à  $T = T_F = 693 \text{ K}$ .

$T \geq 1.180 \text{ K}$

Le métal étant gazeux, on considèrera la réaction (1'')

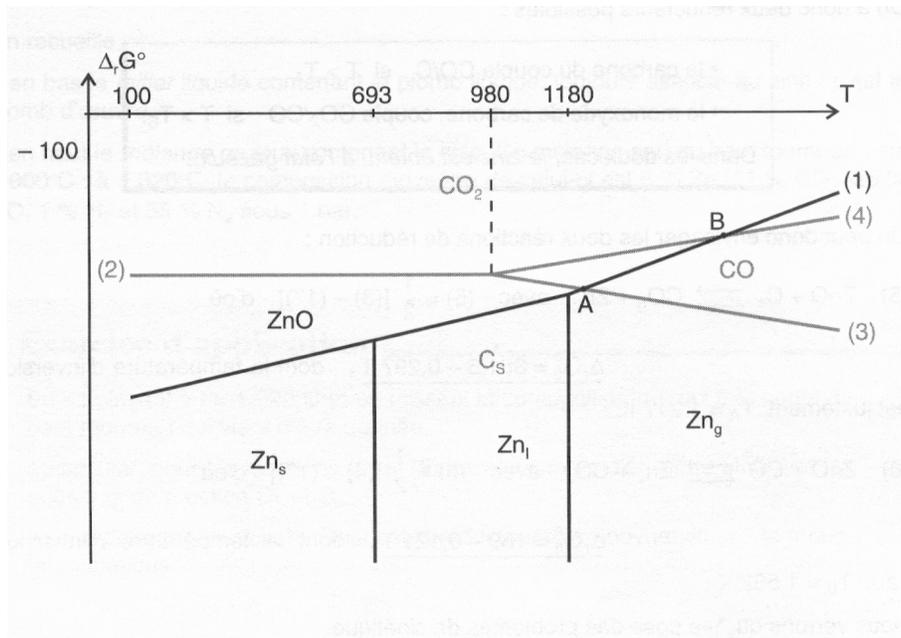


En considération le changement d'état  $(\beta) : \text{Zn}(l) = \text{Zn}(g)$ , d'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_\beta^o(T) = 114,8 - 0,0973.T$ , on obtient de même

$$\Delta_r G_{1''}^o(T) = \Delta_r G_{1'}^o(T) - 2\Delta_r G_\beta^o(T) = -944 + 0,415.T$$

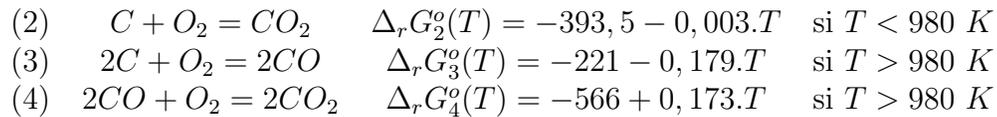
en vérifiant la continuité pour  $T = T_E = 1.180 \text{ K}$ .

### Tracé du diagramme d'Ellingham



### 3.4.2 Recherche du réducteur

Industriellement, comme on l'a vu, on utilise le carbone et le monoxyde de carbone.



Reportons alors les droites d'Ellingham correspondantes (cf. figure précédente). Il ne reste plus qu'à lire les résultats et à interpréter ceux-ci.

Remarquons que les droites du zinc et du carbone se coupent en deux points, A et B dont on peut calculer les abscisses.

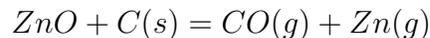
Pour A, intersection de (1) et (3),  $T_A = 1.217 \text{ K}$ .

Pour B, intersection de (1) et (4),  $T_B = 1.562 \text{ K}$ .

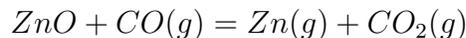
On constate donc que le carbone du couple  $CO_2/C$  ne peut pas réduire l'oxyde ZnO, et qu'on a deux réducteurs possibles :

- le carbone du couple  $CO/C$  si  $T > T_A = 1.217 \text{ K}$
- le monoxyde de carbone du couple  $CO_2/CO$  si  $T > T_B = 1.562 \text{ K}$

Dans les deux cas, le zinc sera obtenu à l'état gazeux. On peut envisager les deux réactions de réduction (5) et (6),



avec  $\Delta_r G_5^o(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_3^o(T) - \Delta_r G_1^o(T)] = 361,5 - 0,297.T$ , dont la température d'inversion est justement  $T_A = 1.217 \text{ K}$ , et



avec  $\Delta_r G_6^o(T) = \frac{1}{2} [\Delta_r G_4^o(T) - \Delta_r G_1^o(T)] = 189 - 0,121.T$ , dont la température d'inversion vaut  $T_B = 1.562 \text{ K}$ .

Nous verrons que le choix à effectuer se réduit par des problèmes cinétiques.

### 3.4.3 Réalisation expérimentale

Cette opération de pyroméallurgie est réalisée industriellement dans un **haut-fourneau**. Nous allons voir schématiquement le principe de cette technique dans le procédé Imperial Smelting (ISP) actuellement utilisé.

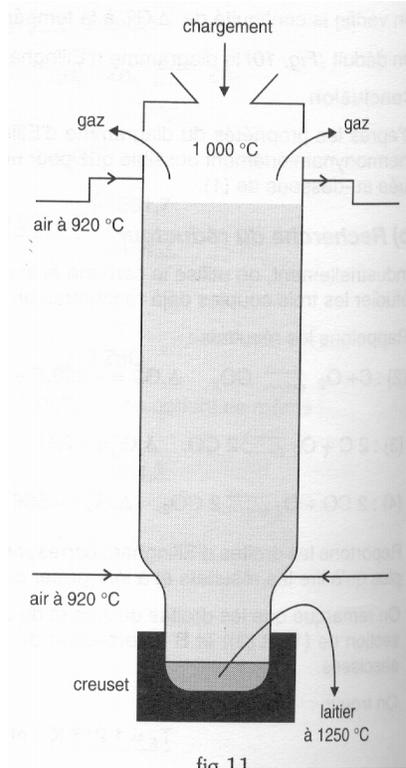


FIG. 3.1 – Schéma des éléments essentiels d'un haut-fourneau ISP.

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

L'air est injecté à  $920^{\circ}\text{C}$  au bas du réacteur grâce à des tuyères entraînant ainsi la combustion du carbone avec production de CO. Cette réaction étant exothermique, elle permet aux réactions de réduction endothermiques (5) et (6) d'avoir lieu, car elles nécessitent des températures supérieures à  $1.000^{\circ}\text{C}$  ( $T > T_A$ ). C'est la raison pour laquelle une deuxième entrée d'air a lieu en partie supérieure entraînant la combustion de C (au-dessus du chargement).

Le fonctionnement d'un tel réacteur est continu. On recueille

- en bas, le laitier liquide contenant le plomb liquide, toujours associé au zinc : c'est le plomb d'oeuvre
- en haut le mélange gazeux contenant le zinc. Ce mélange sort du haut-fourneau vers  $1.000^{\circ}\text{C}$  : à  $1.020^{\circ}\text{C}$ , la composition moyenne de celui-ci est 8 % de Zn, 11 % de  $\text{CO}_2$ , 25 % de CO, 1 % de  $\text{H}_2$  et 55 % de  $\text{N}_2$  sous 1 bar

Ce gaz, à  $1.020^{\circ}\text{C}$ , est envoyé dans un *condenseur*, réfrigérant géant refroidi par une pluie de plomb liquide vers  $450^{\circ}\text{C}$ . Seul le zinc se liquéfie conduisant à un alliage Pb-Zn. Par refroidissement, cet alliage se sépare en deux phases : l'une, riche en plomb, qui est ramenée vers le condenseur, et la deuxième, riche en zinc et contenant de 1,5 à 2 % de plomb. Cette opération est appelée **liqutation**.

Ce zinc brut, à 98 ou 98,5 %, est appelé *zinc d'oeuvre*. Il doit être raffiné : cette opération est réalisée par distillation fractionnée conduisant ainsi à du métal pur à 99,99 %<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>A partir des déchets de zinc, appelés les *mattes* de zinc, on peut récupérer le métal par le procédé dite de

Une autre méthode d'obtention du zinc est purement électrochimique : elle consiste Le zinc présente de très nombreuses applications. Quoique très électropositif ( $E^o = -0,76 V$  pour le couple  $Zn^{2+}/Zn$ ) le métal est stable à l'air : on observe la formation d'une couche superficielle d'oxyde protectrice, ce qui fait que le zinc est très utilisé en laminé pour le bâtiment et l'industrie.

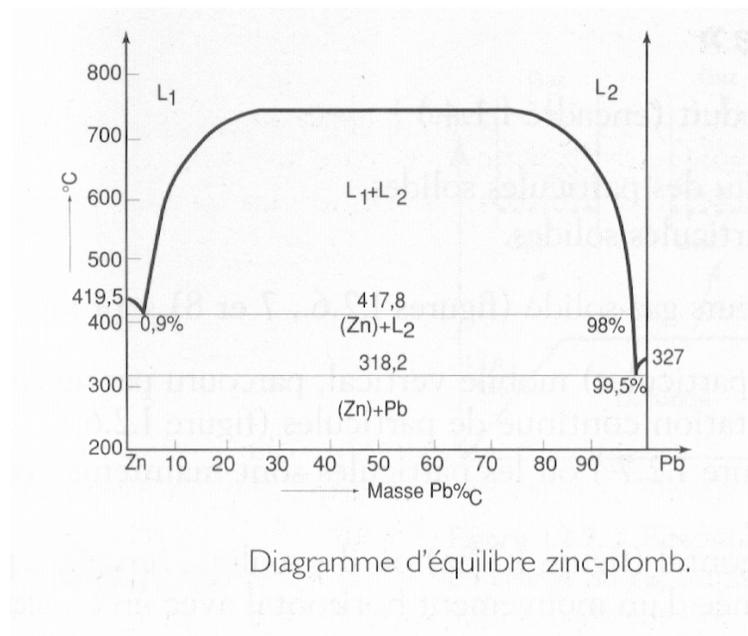
De très nombreuses piles utilisent le zinc pour anode.

La protection des métaux, et en particulier le fer, contre la corrosion utilise de grande quantités de zinc.

Le zinc est également mis en oeuvre dans nombre d'alliages : le laiton en est le plus répandu, cet alliage titre entre 5 et 40 % de zinc, l'autre métal étant le cuivre. En fonderie, le zinc constitue le métal dominant dans les alliages binaire Zn-Al ou ternaire Zn-Al-Cu (alliage Zamak utilisé dans les fonderies sous pression).

### 3.5 Séparation par liquation

Le diagramme d'équilibre zinc-plomb présente une grande lacune de miscibilité, ce qui fait qu'en abaissant la température de la phase métallique jusqu'à des températures de 430 ou 440°C, il y a séparation des deux phases liquides : l'une est riche en zinc, contenant 0,9 % de plomb, et l'autre est riche en plomb avec moins de 2 % de zinc.



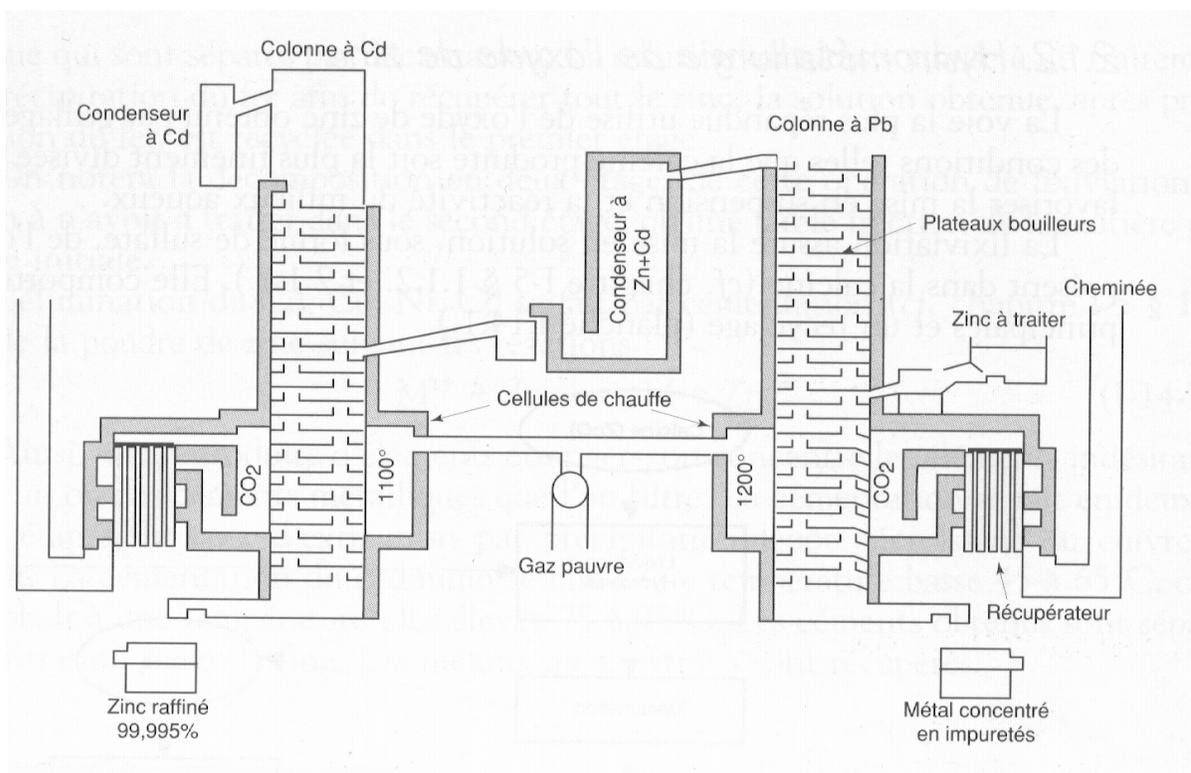
D'autre part, la phase riche en zinc contient du fer. D'après le diagramme d'équilibre fer-zinc, la solubilité du fer dans le zinc décroît fortement lorsque la température est abaissée de 800 à 419°C. On obtient, par refroidissement, un liquide très riche en zinc et un constituant solide (la phase  $\xi$ , répondant à la formule  $FeZn_{13}$ ).

*seconde fusion* : le métal est d'abord oxydé puis réduit.

L'opération de séparation par liquation est réalisée par maintien du zinc dans des fours à réverbères à sole légèrement inclinée, pendant 24 à 48 h, à une température de 430 à 440°C. Le plomb décante, ainsi que les cristaux de  $FeZn_{13}$  appelés "matte de zinc". On récupère donc trois produits : le zinc affiné, titrant 0,9 % de plomb, le plomb à 5 ou 6 % de zinc, et la "matte".

### 3.6 Affinage par distillation

L'unité se compose de plusieurs colonnes.

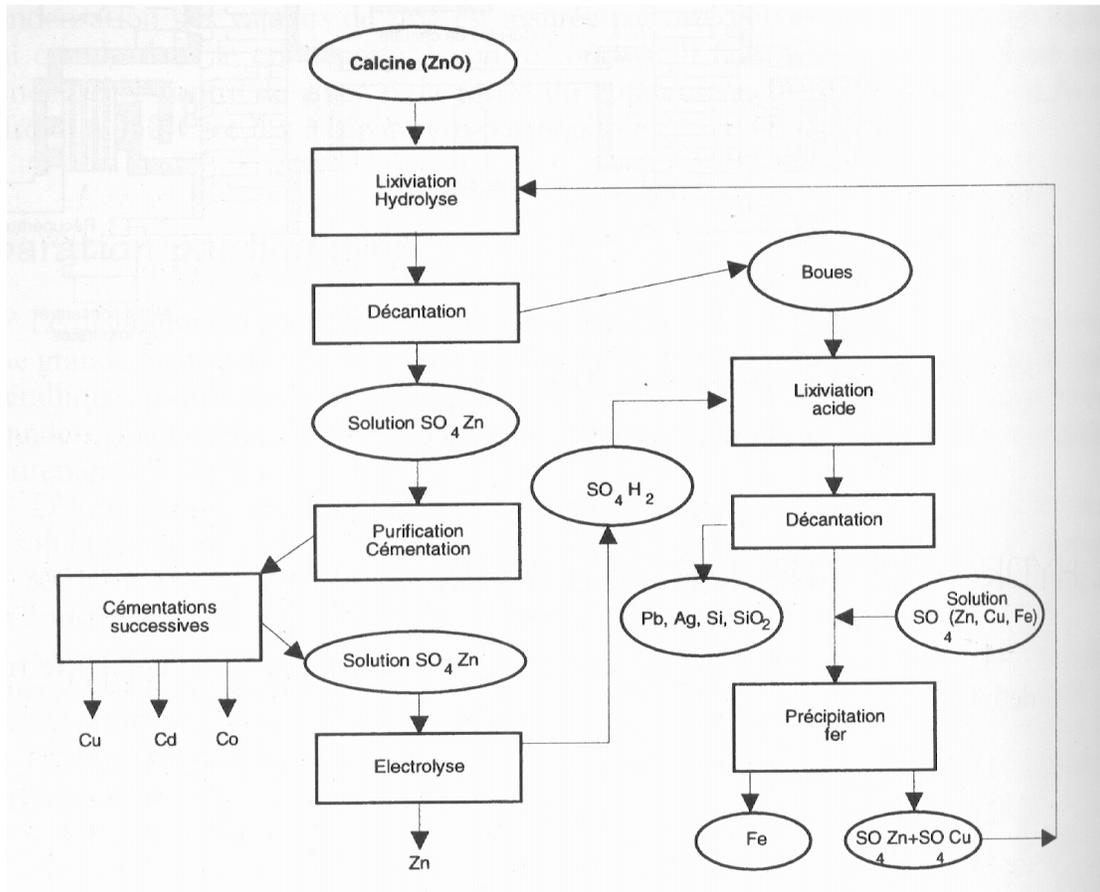


Les colonnes sont constituées par un empilage sur 4 m de hauteur de plateaux rectangulaires en carbure de silicium, percés d'orifices permettant l'écoulement à contre-courant des vapeurs et des liquides. Dans la première colonne (colonne à plomb), le zinc brut est introduit à 580°C à mi-hauteur et on recueille, en bas de colonne, un métal enrichi en plomb et autres éléments peu volatils. Ce métal alimente un four à liquation où est assurée la séparation Zn-Pb. Le zinc ainsi recueilli est réchauffé à 600°C et alimente une seconde colonne "rebouilleuse" (non représentée ici) où est récupéré en haut de colonne des vapeurs de zinc pur à 99,995 %. La phase liquide, recueillie en bas de cette colonne, est de nouveau traitée par liquation.

Les vapeurs sortant du sommet de la première colonne, enrichies en cadmium, alimentent après condensation une nouvelle colonne à cadmium, au sommet de laquelle on recueille le cadmium purifié titrant plus de 99,997 %. Le métal sortant de cette colonne est du zinc titrant 99,995 %.

### 3.7 Pour mémoire : la voie hydroméallurgique

Voici son processus global.



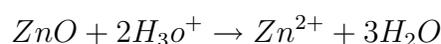
#### 3.7.1 Lixiviation

Le procédé le plus utilisé part de calcine ZnO, le procédé le plus moderne utilise directement le concentré de sulfure. En évitant le grillage, il s'affranchit du problème lié à la production d'émissions de SO<sub>2</sub>.

#### La réaction de lixiviation

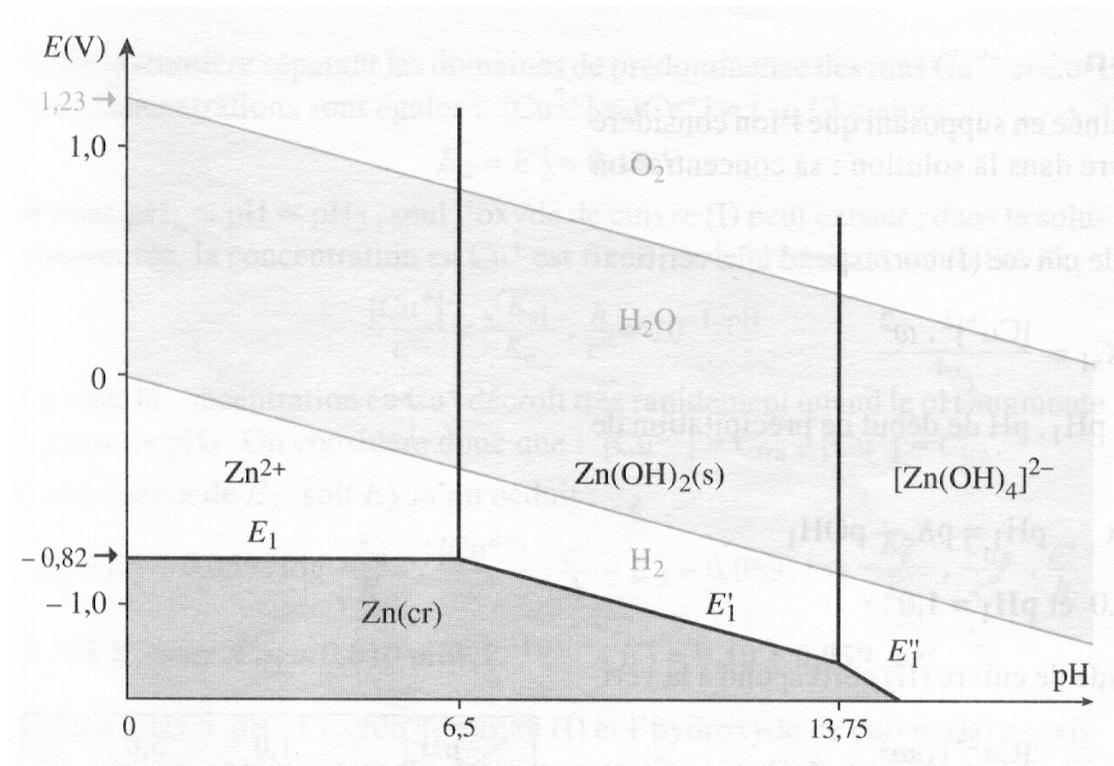
On appelle **lixiviation** l'attaque d'un minerai par une solution aqueuse réactive, généralement acide ou alcaline.

Après grillage, la calcine est traitée par une solution d'acide sulfurique (180 à 190 g.L<sup>-1</sup>, soit environ 2 M). La dissolution est effectuée vers 55 ou 65°C, la chaleur étant apportée par la dissolution des oxydes. L'oxyde de zinc passe en solution



Les autres oxydes métalliques présents dans la calcine passent également en solution sauf l'oxyde de plomb qui donne du sulfate de plomb très peu soluble ( $pK_s = 7,8$ ). Les métaux précieux, argent et or, restent insolubles ainsi que, en général, la gangue. La dissolution de ZnO et des autres oxydes se traduit par une consommation d'acide et donc par une augmentation du pH.

### Le diagramme potentiel-pH du zinc



### Hydroméallurgie des concentrés de sulfure

L'attaque du concentré sulfuré par l'acide sulfurique en milieu oxydant est mise en oeuvre dans une unité comportant deux étages de réacteurs de lixiviation sous pression et une extraction du soufre par flottation.

### Hydroméallurgie de l'oxyde de zinc

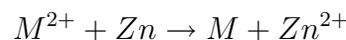
La voie la plus répandue utilise l'oxyde obtenu par grillage, réalisé dans des conditions telles que la calcine produite soit la plus finement divisée possible pour favoriser la mise en suspension et la réactivité du milieu aqueux.

La lixiviation assure la mise en solution, sous forme de sulfate, de l'oxyde de zinc présent dans la calcine. Elle présente 2 étapes principales et un recyclage (cf. diagramme global).

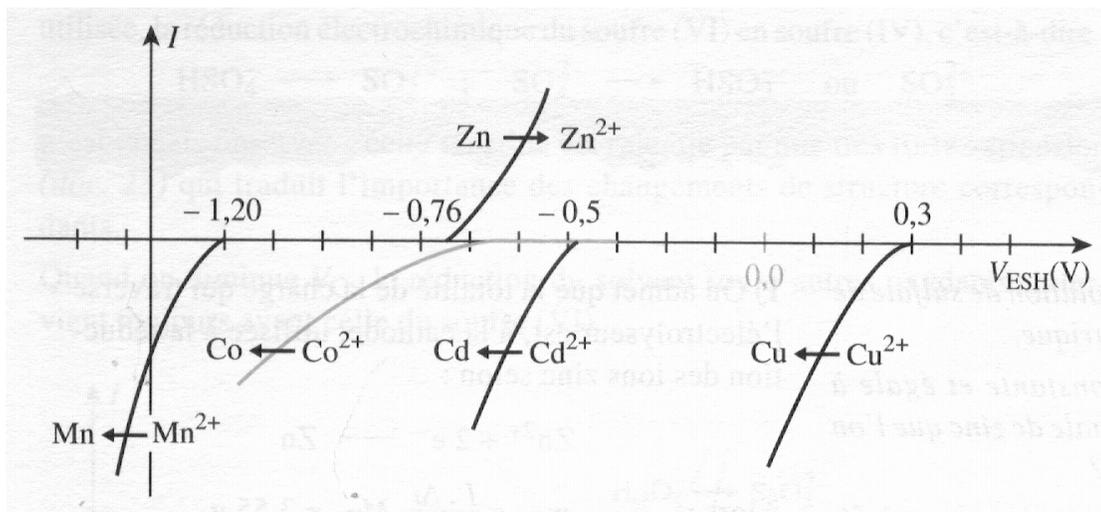
Première étape : une lixiviation-hydrolyse où la calcine est soumise à l'attaque d'une solution faiblement concentrée d'acide sulfurique (recyclée de l'électrolyse), avec mise en solution de 80 % du zinc afin de limiter la dissolution du fer. La solution neutre brute de sulfate de zinc

contient encore  $150 \text{ g.L}^{-1}$ . Outre la mise en solution d'une grande partie du zinc, l'opération de lixiviation-hydrolyse assure l'élimination d'une première famille d'impuretés : As, Ge et In. Ceci en réinjectant, dans la liqueur d'attaque, une petite quantité de  $Fe^{2+}$  qui oxydée, est hydrolysée, précipitée sous forme de  $Fe(OH)_3$  et incorpore dans les précipités les impuretés listées plus haut. Après décantation de ces boues, la solution aqueuse de sulfate de zinc sera soumise à des opérations de purification par cémentation pour permettre l'électrolyse.

Deuxième étape : une lixiviation acide des boues de l'opération précédente à  $90^\circ C$  par de l'acide sulfurique concentré. Dans cette opération, le zinc résiduel (20 %), le cuivre et le fer passent en solution. La teneur en fer de cette solution est de 15 à 25  $\text{g.L}^{-1}$ . Il subsiste des insolubles, notamment le sulfate de plomb et des éléments de la gangue qui sont séparés par décantation. La solution est alors soumise à un traitement de précipitation afin de récupérer tout le zinc, la solution obtenue, après précipitation du fer, est recyclée dans le premier étage. On notera la décomposition en deux étages de cette opération de lixiviation, de façon à n'avoir à traiter que le second étage, qu'une faible fraction de la matière première initiale. L'élimination de Cu, Co, Ni, Cd se fait par cémentation par de la poudre de zinc suivant les réactions



avec  $M = Cu, Cd, Ni$  ou  $Co$ . Les ions  $Cu^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sont très facilement réduits ; cela est plus difficile pour  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  qui demandent la présence d'activateurs et une température de 75 à  $95^\circ C$ .

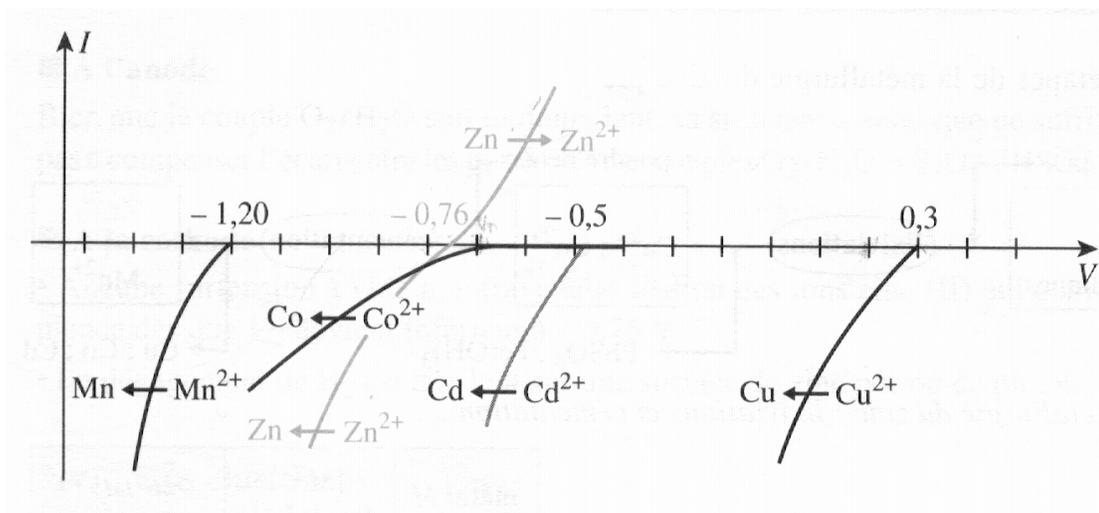


Ainsi, sans introduire d'élément étranger, on concentre les éléments indésirables dans un ou des ciments métalliques que l'on filtre. La cémentation se fait en deux ou trois étapes, le taux d'extraction par précipitation/dépôt décroissant du cuivre au cobalt. La cémentation du cadmium se fait à basse température ( $45$  à  $65^\circ C$ ), celle du cobalt à une température plus élevée ( $75$  à  $95^\circ C$ ). Les ciments obtenus sont séparés par filtration sur toile fine. Les métaux ainsi extraits sont récupérés.

### 3.7.2 Electrolyse

#### Nécessité de la cémentation

Mettons en évidence la nécessité de la purification par cémentation : supposons que la solution à électrolyser contienne ces impuretés. D'après la figure suivante, la réduction cathodique de la majorité d'entre elles est plus facile que celle des ions  $Zn^{2+}$ .

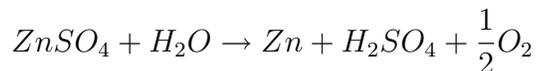


Le dépôt obtenu est donc du zinc impur, ce qui a un double inconvénient

- d'une part, cela risque de rendre nécessaire une opération supplémentaire de purification du métal
- d'autre part, cela diminue la surtension cathodique du couple  $H_3O^+/H_2$  : une part croissante du courant d'électrolyse est alors consommée par cette réaction parasite, ce qui diminue le rendement en courant de l'opération

#### Electrolyse industrielle

L'électrolyse se déroule entre une cathode d'aluminium et une anode de plomb suivant la réaction



La couche d'alumine qui se forme sur les cathodes évite une adhérence trop grande du zinc sur le support, ce qui permet de décoller relativement facilement le dépôt de zinc.

Les cellules sont constituées de batteries d'anodes et de cathodes, jusqu'à 86 cathodes de superficie  $1,6 m^2$ . Le dépôt se produit sur les deux faces. L'intensité par cellule varie de 50.000 à 115.000 ampères et la production par cellule de 1,25 à 3 tonnes par jour. La durée du dépôt avant extraction des cathodes est de 48 heures <sup>7</sup>.

Le milieu est une solution acide de sulfate de zinc dont la composition est proche de 150 à 190  $g.L^{-1}$  d'acide sulfurique et de 50 à 70  $g.L^{-1}$  de zinc sous forme de  $ZnSO_4$ . La température étant maintenue entre 30 et 40°C.

Les réactions élémentaires sont

<sup>7</sup>Cette opération est appelée le *pelage* ou encore *stripping*

– à la cathode (réduction)



sans oublier  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

– à l'anode (oxydation)



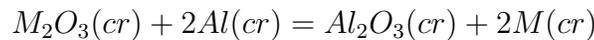
La tension d'électrolyse minimum est  $U = 2,022 \text{ V}$ . Les surtensions, nécessaires pour obtenir la densité de courant recherchée de  $400 \text{ A.m}^{-2}$ , sont de 750 mV pour la réaction anodique et de 110 mV pour la réaction cathodique  $Zn^{2+}/Zn$ . La chute de tension due à la résistance du bain électrolytique, pour une distance inter-électrode de 30 mm et une densité de courant de  $400 \text{ A.m}^{-2}$ , est voisine de 240 mV. La tension totale à appliquer est donc de 3,2 V.

Le rendement du courant cathodique est de l'ordre de 90 %, par suite du dégagement de dihydrogène qui se produit simultanément au dépôt de zinc. La consommation d'énergie par tonne de zinc produite est de l'ordre de 2.950 à 3.500 kWh.

## 3.8 Pyroméallurgie et autres métaux

### 3.8.1 Aluminothermie

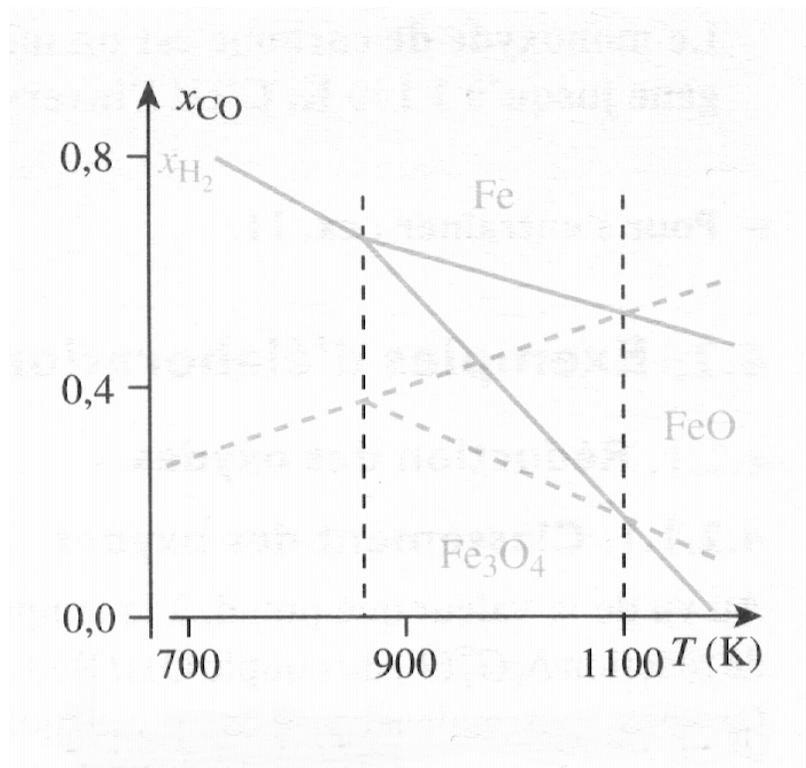
La pyroméallurgie sert aussi à des applications non élaboratives. Ainsi, l'aluminium, excellent réducteur, est utilisé pour réduire les oxydes de métaux avec lesquels il ne s'allie pas - le chrome ou le fer par exemple - : l'aluminothermie est un procédé parfois utilisé pour souder des rails entre eux.



où M = Cr ou Fe.

### 3.8.2 Le fer

D'après le diagramme de stabilité des oxydes de fer, l'hématite se rattache à la classe (b), magnétite et wüstite à la classe (c) : les oxydes de fer sont donc réductibles par CO et par  $H_2$ . L'ensemble des réactions de réduction des oxydes de fer se représente dans un diagramme, le *diagramme de Chaudron* des oxydes de fer, qui consiste en la superposition de la courbe d'oxydation de CO (ou de  $H_2$ ) aux courbes d'Ellingham des oxydes de fer. Le système est alors représenté soit en fonction de la fraction molaire  $x_{CO}$  en réducteur, comme le montre la figure suivante, soit en fonction du rapport  $P(CO)/P(CO_2)$ .



Quel que soit le réducteur considéré, la réduction de l'hématite en magnétite est totale, les autres stades de réduction étant équilibrés. Les deux systèmes présentent un point triple à la température de 843 K, température pour laquelle Fe, FeO et  $Fe_3O_4$  sont en équilibre. La température de 1.100 K, caractéristique de l'inversion d'équilibre de conversion de CO par  $H_2O$ , est une température critique pour les diagrammes de Chaudron, puisque les courbes homologues s'y croisent. Le fait que  $H_2$  soit meilleur réducteur que  $CO_2$  au-delà de 1.100 K se traduit par  $x(H_2) < x(CO)$  sur les branches d'équilibre.

L'utilisation du diagramme de Chaudron permet d'interpréter l'élaboration du fer dans un haut-fourneau. En pratique, un haut-fourneau élabore la fonte, alliage de fer et de carbone, utilisée soit en l'état, soit affinée pour produire du fer et principalement de l'acier. Les minerais utilisés ne contiennent pas que des oxydes de fer : ils renferment également, en proportions variables suivant leur origine, une gangue argileuse ou silicieuse, et des oxydes de manganèse, de silicium, de calcium, de phosphore qu'accompagnent aussi quelques sulfures. Ces impuretés sont soit réduites, soit éliminées par des traitements appropriés (qu'on n'évoquera pas ici).

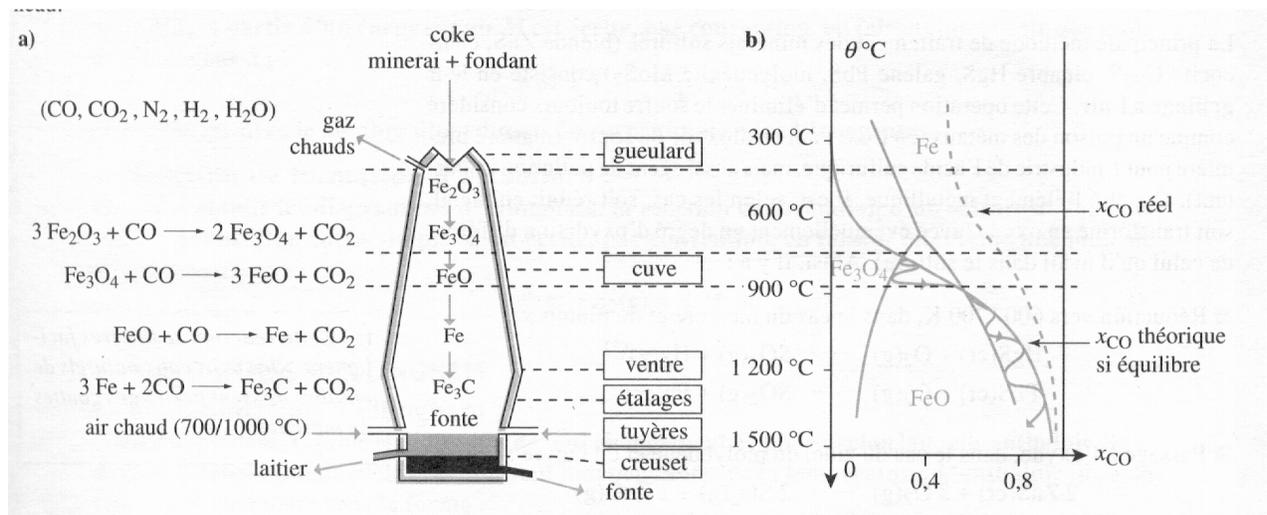
Le principe de fonctionnement<sup>8</sup> est strictement limité à la réduction des oxydes de fer et à la formation de la fonte, base de la fabrication ultérieure de l'acier. Supposons pour simplifier que le minerai introduit ne contienne que de l'hématite  $Fe_2O_3$ .

Le minerai, le coke et le fondant (produit introduit pour éliminer les impuretés accompagnant le minerai) sont introduits par le gueulard.

L'air chaud (entre 700 et 1.000°C), introduit par des tuyères, assure la combustion du coke

<sup>8</sup>Une étude plus complète de la technologie du haut-fourneau nécessiterait des développements beaucoup plus fouillés...

en produisant principalement du monoxyde de carbone au niveau des étalages. Au sein du haut-fourneau se déroulent alors les réactions de réduction des oxydes permettant l'obtention du fer au niveau du ventre. Le fer réagit aussi avec le monoxyde de carbone, pour donner de la *cémentite*  $Fe_3C$ , principal constituant de la fonte. La fonte liquide, débarrassée des impuretés concentrées dans le laitier (moins dense), est recueillie au bas du creuset. Au cours de leur mouvement ascendant, les gaz s'appauvrissent en monoxyde de carbone et s'enrichissent en dioxyde de carbone ; récupérés à la sortie, ils sont utilisés dans des échangeurs thermiques pour le préchauffage de l'air introduit dans le haut-fourneau.



Les diagrammes théoriques de Boudouard et de Chaudron sont tracés parallèlement au schéma du haut-fourneau afin de visualiser l'évolution de la température dans le système. La composition théorique du mélange gazeux s'obtient en supposant l'alternance de couches de minerai et de couches de coke. Cependant, la lenteur des réactions conduit à un pourcentage (courbe en pointillés) en monoxyde de carbone nettement supérieur à ce que prévoit la thermodynamique...

### 3.9 Cas des halogénures

Les couples  $HCl/Cl_2$ , qui met en jeu le seul réducteur gazeux envisageable, est placé très haut dans le diagramme d'Ellingham des chlorures. Le dihydrogène est donc un réducteur médiocre qui ne réduit que quelques chlorures.

réducteur	chlorure à réduire
calcium	$CsCl$ $RbCl$ $UF_4$
dihydrogène	$NbCl_5, NbCl_4$ $SiHCl_3, SiCl_4$ $TaCl_5$
magnésium	$BeCl_2$ $HfCl_4$ $TiCl_4$ $UF_4$ $ZrCl_4$
sodium	$TiCl_4$

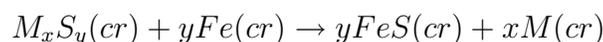
Les réactions de réduction s'opèrent par pyroméallurgie. Ainsi, les métaux de la colonne 4 (Ti, Zr, Hf) s'obtiennent par magnésiothermie par action du magnésium sur la chlorure  $MCl_4$  gazeux. Il faut ensuite séparer, l'un de l'autre, les deux produits de la réaction, chlorure  $MgCl_2$  et métal M. Le seul fluorure utilisé est  $UF_4$ . La réduction par le magnésium ou le calcium s'effectue vers 900 K avec formation d'uranium métal et de fluorure  $MF_2$ .

### 3.10 Traitement des sulfures

Le soufre étant l'homologue supérieur de l'oxygène, on pourrait s'attendre à de fortes analogies dans les diagrammes d'Ellingham des oxydes et des sulfures. Il n'en est pourtant rien, pour deux raisons

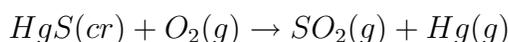
- vu la position du couple  $H_2S/H_2$ , le dihydrogène est, comme dans le cas des chlorures, un mauvais réducteur des sulfures métalliques
- contrairement aux oxydes, où il donne deux produits d'oxydation gazeux, le carbone ne conduit qu'à la formation d'un seul composé,  $CS_2$ , qui libère spontanément le soufre.

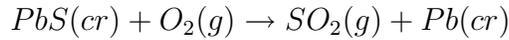
Des réactions de pyrothermie sont certes envisageables, mais en nombre limité. Le plomb est ainsi purifié par élimination des sulfure d'argent  $Ag_2S$ , de bismuth  $BiS_3$  et d'antimoine  $Sb_2S_3$  par un métal plus électropositif, comme le fer



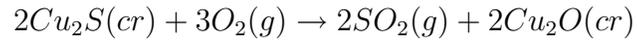
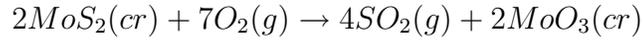
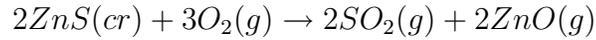
La principale méthode de traitement des minerais sulfurés (blende  $ZnS$ , chalcocite  $Cu_2S$ , cinabre  $HgS$ , galène  $PbS$ , molybdénite  $MoS_2$ ) consiste en leur grillage à l'air. Cette opération permet d'éliminer le soufre toujours considéré comme un poison des métaux, en l'oxydant en dioxyde de soufre (matière première dans l'industrie de l'acide sulfurique, mais aussi agent de pollution important). Quant à l'élément métallique, il est, selon le cas, soit réduit en métal, soit transformé en oxyde (avec éventuellement un degré d'oxydation différent de celui qu'il avait dans le sulfure). Ainsi, on observe

la réduction vers 600 ou 700 K, dans le cas du mercure et du plomb



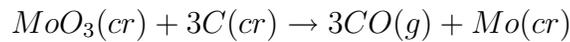
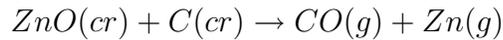


le passage à l'oxyde, dans le cas du zinc, du molybdène et du cuivre



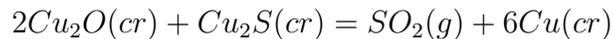
et les oxydes formés sont ensuite réduits dans une étape ultérieure.

la réduction par le carbone, dans le cas de métaux plus électropositifs (Mo, Zn)



La mise en pratique de cette réduction est aisée dans le cas du zinc (le métal étant gazeux, il est récupéré par condensation). Elle est ardue dans le cas du molybdène, car le produit de la réaction est un solide qu'il est difficile de séparer des réactifs, eux-mêmes solides.

la réduction par l'ion sulfure du sulfure cuivreux lui-même dans le cas du cuivre



de sorte qu'il n'est pas nécessaire de griller la totalité du minerai.