

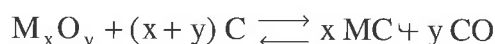
Représentations thermodynamiques des systèmes solides réactifs

Application à la réduction carburante de divers oxydes

Alexandre Maitre* *attaché temporaire d'enseignement et de recherche*
Pierre Lefort* *professeur*

Summary : *Thermodynamic diagrams of reactive solid systems : application to the carbothermic reduction of several oxides*

The classical representations used for describing thermodynamics of reactions carbon/metallic oxides following :



have been studied. On examples concerning systems TiO₂/C, ZrO₂/C, WO₃/C and Al₂O₃/C, it is shown that the diagrams of Ellingham, pressure vs temperature and composition vs temperature give static representations, more or less complete, for equilibriums at the end of the reaction. The only volatility diagrams open the way to a dynamic interpretation in terms of reaction mechanisms. For this, they are the most relevant in reactivity of solids, particularly for the carburizing of metallic oxides.

Mots clés : *Thermodynamique, réduction carbothermique, oxyde métallique, domaine d'existence.*

Key-words : *Thermodynamic, carbothermic reduction, metallic oxide, stability area.*

La prévision des réactions donne lieu à de nombreux calculs thermodynamiques qui utilisent les données fournies par les tables de référence [1] pour connaître la nature des phases finales en fonction des conditions réactives générales. Dans le cas de la synthèse industrielle des poudres, on se situe souvent dans le cas des mélanges solides pulvérulents pour lesquels il est important de savoir quelles sont les phases présentes à l'équilibre selon la température et la pression. C'est en particulier le cas pour la synthèse des carbures à partir des oxydes, mode de loin le plus utilisé pour leur production en raison, notamment, du faible coût des matières premières. Pour avoir une vision globale de tels systèmes, plusieurs représentations sont souvent proposées telles que les diagrammes d'Ellingham ou de volatilité. Chacune présente un intérêt, mais on ne trouve jamais d'étude comparative : c'est ce que nous avons cherché à faire, sur la base de la réduction carburante des oxydes, en prenant soin de présenter des systèmes diversifiés (TiO₂/C, ZrO₂/C, Al₂O₃/C et WO₃/C) tout en demeurant dans le cadre de la production des carbures par des réactions du type :

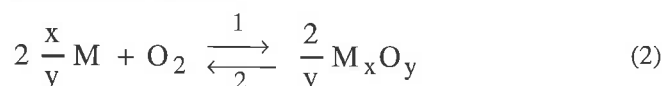


* Laboratoire science des procédés céramiques et traitements de surface, 123, av. Albert-Thomas, 87060 Limoges Cedex. Tél. : 05.55.45.74.61. Fax : 05.55.45.75.86. E-mail : lefort@unilim.fr

Les diagrammes d'Ellingham

Principe de construction : cas de deux réactifs

Le cas le plus simple de la réaction solide/gaz met en présence, par exemple, un métal M et le dioxygène dans un réacteur fermé selon :



La variation d'enthalpie libre $\Delta G_T(2)$, rapportée à une mole de dioxygène, qui accompagne la réaction spontanée de formation de l'oxyde, est liée à la variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(2)$ à la pression partielle d'oxygène P_{O_2} et à la température T par :

$$\Delta G_T(2) = \Delta G_T^\circ(2) + RT \ln \frac{P}{P_{O_2}} \quad (3)$$

où P^* est la pression de référence (10⁵ Pa ou 1 bar). Lorsque l'équilibre est atteint ($P_{O_2} = P_{O_2e}$) alors $\Delta G_T(2) = 0$ et la relation (3) devient :

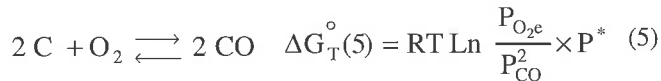
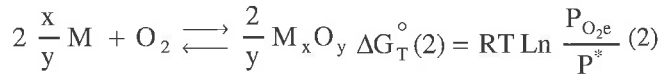
$$\Delta G_T^\circ(2) = RT \ln \frac{P_{O_2e}}{P^*} \quad (4)$$

La représentation $\Delta G_T^\circ(2) = f(T)$ est linéaire et, lorsque le métal présente plusieurs degrés d'oxydation, on

peut donc tracer une droite pour chaque sous-oxyde, la valeur de ΔG° étant toujours rapportée à une mole de dioxygène. Le réseau ainsi obtenu constitue le diagramme d'Ellingham propre au système métal/oxygène considéré.

Systèmes réactifs simples avec 3 éléments

Gardons l'exemple du dioxygène qui peut réagir à la fois avec le métal M et avec le carbone selon :



On étudie le cas limite où la pression partielle de monoxyde de carbone dans le réacteur est fixée et proche de la pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'expression (5) peut s'écrire, par approximation, sous la forme :

$$\Delta G_T^\circ(5) = RT \ln \frac{P_{CO}^2}{P^*} \quad (6)$$

la réaction (5) étant caractérisée par sa variation d'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(5)$. Le diagramme d'Ellingham se présente à la figure 1 sous la forme de deux droites sécantes à la température T_i . A la température T, si l'enthalpie libre standard $\Delta G_T^\circ(5)$ est inférieure à $\Delta G_T^\circ(2)$ (soit $T > T_i$), le carbone peut réduire l'oxyde selon l'équation :

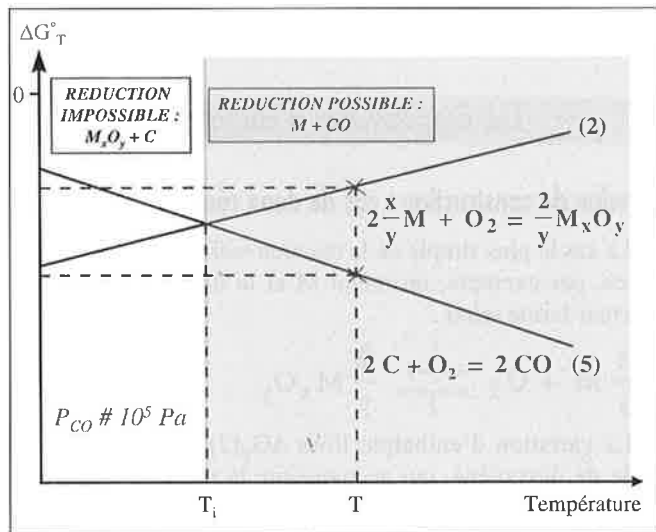
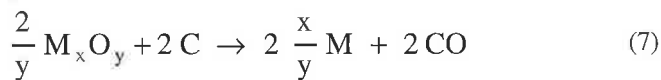


Figure 1 - Schématisation des conditions de réduction d'un oxyde métallique $M_x O_y$ dans un diagramme d'Ellingham.

En effet, cette réaction est formellement la somme de l'équation (5) et de l'équation (2) inversée et possède une enthalpie libre $\Delta G_T(7)$ de la forme :

$$\Delta G_T(7) = \Delta G_T(5) - \Delta G_T(2) = \Delta G_T^\circ(5) - \Delta G_T^\circ(2) + RT \log \frac{P_{CO}^2}{P^*} \quad (8)$$

Pour une pression partielle de CO proche de 10^5 Pa, on peut écrire :

$$\Delta G_T(7) = \Delta G_T^\circ(5) - \Delta G_T^\circ(2) < 0 \quad (9)$$

ce qui signifie que l'équilibre (7) évolue spontanément dans le sens de la réduction de l'oxyde dans la zone grisée de la figure 1. A l'inverse, au-dessous de T_i , les espèces stables sont l'oxyde et le carbone.

L'une des applications directes les plus classiques est la comparaison de la réactivité d'oxydes métalliques vis-à-vis du carbone. La figure 2 présente les systèmes Ti/TiO₂ et Zr/ZrO₂ dans la représentation d'Ellingham, très illustrative de la meilleure réactivité du rutile que de la zirconite : sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone, le premier réagit au-dessus de 2 060 K alors que le second nécessite des températures de plus de 2 452 K.

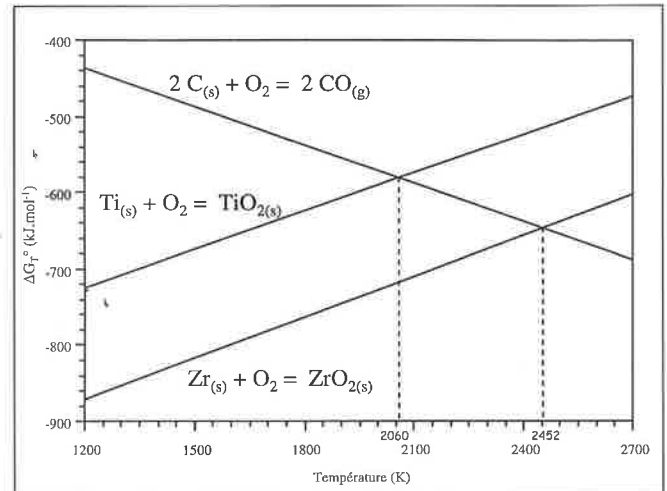


Figure 2 - Diagrammes d'Ellingham relatifs aux équilibres C/CO, Zr/ZrO₂ et Ti/TiO₂ sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone.

Systèmes réactifs complexes

Dès lors qu'il existe, pour un même métal, plusieurs sous-oxydes, présents parfois sous forme solide et gazeuse, le diagramme d'Ellingham devient extrêmement touffu. C'est le cas du système Ti/O, dont le diagramme d'Ellingham est proposé à la figure 3, tracé sur la base des données numériques fournies par les tables JANAF [1], et encore s'est-on limité, dans cette figure aux seules formes solides des oxydes de titane.

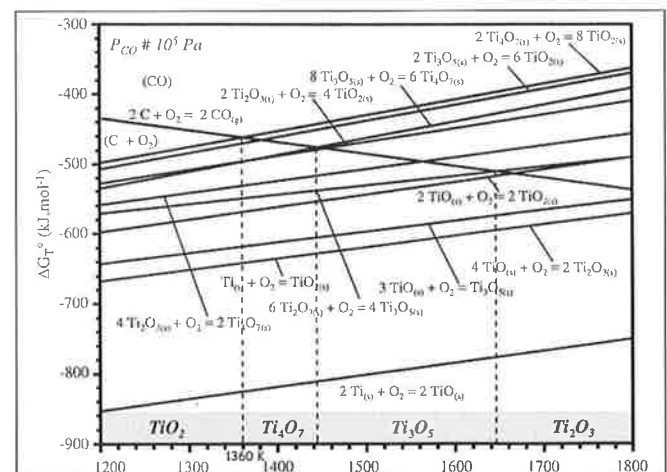
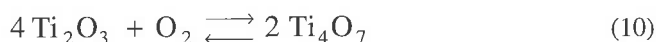


Figure 3 - Diagramme d'Ellingham relatif aux phases solides du système Ti/O sous une pression atmosphérique de monoxyde de carbone et leur stabilité en présence de carbone.

On voit cependant que la droite représentative de l'équilibre de synthèse du monoxyde de carbone coupe celles des oxydes de titane à des températures croissantes au-dessus de 1 360 K. Ceci permet de définir des domaines de stabilité des oxydes sur le modèle de la *figure 1*. C'est ainsi que l'on peut établir l'ordre d'apparition des sous-oxydes et leurs plages de stabilité en température sous 10⁵ Pa de monoxyde de carbone : elles sont indiquées dans la partie grisée en bas de la *figure 3*. On constate qu'un certain nombre de droites d'équilibre ne sont pas utiles, par exemple la suivante :



puisque'elle coupe la droite du carbone en dehors de la zone de stabilité de ces deux sous-oxydes.

A la lumière de cet exemple, il est évident que l'intérêt des diagrammes d'Ellingham se limite à la visualisation des températures d'inversion des réactions ainsi que des domaines de stabilité des phases réactives pour des conditions de pressions données. C'est pour cela qu'ils sont finalement peu utilisés en chimie du solide et ils n'apportent rien dans l'étude des mécanismes réactionnels.

Les diagrammes pression-température

Reprenons l'exemple de la réaction (7) que nous avons suivie dans le cas simple où elle se fait sous une pression de monoxyde de carbone de 10⁵ Pa. Que se passe-t-il si cette pression change ? Il ne s'agit pas uniquement d'une question théorique, mais aussi d'un cas très fréquent parmi les systèmes réactifs réels : il est très intéressant de suivre en même temps les deux paramètres intensifs du système que sont la pression de monoxyde de carbone et la température. La représentation utile d'un tel système a donc pour coordonnées P_{CO} et T. On peut entrer dans le cadre de systèmes soit fermés, soit ouverts à pression atmosphérique en présence d'un autre gaz non réactif.

Plaçons nous dans un nouveau système, celui des oxydes de tungstène dans le cas d'un réacteur fermé. Les réactions participant à la construction du diagramme pression-température du système W/O et leurs enthalpies libres standards (ΔG°(i)) sont rapportées au *tableau I* d'après les tables de référence [1] pour les phases répertoriées suivantes : WO₃, WO_{2,96}, WO_{2,90}, WO_{2,72}, WO₂, W. Pour chacune des réactions (i) considérées, il est possible d'exprimer la pression partielle de monoxyde de carbone (seule phase gazeuse présente) à l'équilibre P_{COe} en fonction de la tem-

pérature sur la base de l'équation (11) directement issue de la relation (4) appliquée au cas présent :

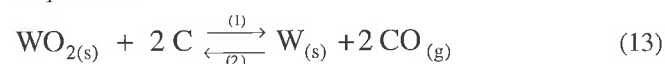
$$\text{Ln} \frac{P_{\text{COe}}}{P^*} = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{\gamma(i) RT} \quad (11)$$

ou, pour P_{COe} exprimée en pascal et en logarithmes décimaux :

$$\text{Log} P_{\text{COe}} = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{2,3 \gamma(i) RT} + 5 \quad (12)$$

où γ(i) est le coefficient stœchiométrique du monoxyde de carbone.

La courbe Log P_{COe} = f(T) est ainsi tracée à la *figure 4* pour chacune des réactions (i) du *tableau I* à l'aide des valeurs numériques qu'il contient. Considérons par exemple l'équilibre :



à 1 400 °C (point A de la *figure 4* donnant P_{COe} = 10^{7,45} Pa).

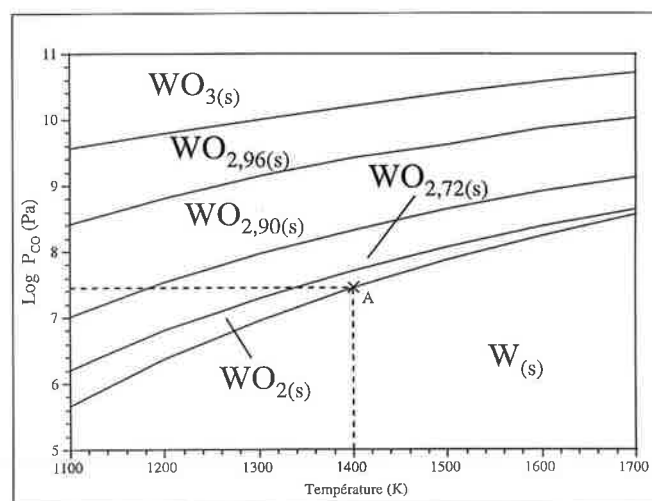


Figure 4 - Diagramme pression de monoxyde de carbone-température pour le système W/O.

Pour P_{CO} < 10^{7,45} Pa l'équilibre (13) est déplacé dans le sens de la formation du tungstène métallique et, à l'inverse, si P_{CO} > 10^{7,45} Pa, alors on forme l'oxyde WO₂. La courbe représentative de l'équilibre WO₂/W de la *figure 4* délimite donc les domaines de prédominance des deux espèces solides WO₂ et W. Il en est de même pour les autres courbes et la *figure 4* fournit ainsi les domaines de prédominance des

Tableau I - Enthalpies libres standards des réactions intervenant dans la construction du diagramme pression-température du système W/O.

Réactions répertoriées	ΔG _T [°] (i) (kJ.mol ⁻¹)						
	1 100 K	1 200 K	1 300 K	1 400 K	1 500 K	1 600 K	1 700 K
WO _{2(s)} + 2 C _(s) → W _(s) + 2 CO _(g)	-28,05	-62,67	-97,04	-131,19	-165,12	-198,84	-232,34
WO _{2,72(s)} + 0,72 C → WO _{2(s)} + 0,72 CO _(g)	-18,38	-29,77	-41,07	-52,29	-63,46	-74,56	-85,62
WO _{2,90(s)} + 0,18 C → WO _{2,72(s)} + 0,18 CO _(g)	-12,96	-15,76	-18,53	-21,30	-23,78	-26,79	-29,51
WO _{2,96(s)} + 0,06 C → WO _{2,90(s)} + 0,06 CO _(g)	-2,55	-3,49	-4,42	-5,47	-6,27	-7,18	-8,09
WO _{3(s)} + 0,04 C → WO _{2,96(s)} + 0,04 CO _(g)	-3,85	-4,40	-4,98	-5,58	-6,20	-6,83	-7,47

oxydes de tungstène solides selon la température et la pression de monoxyde de carbone dans un réacteur fermé à l'équilibre.

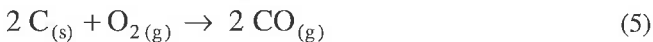
Il faut insister sur le fait qu'une telle représentation ne concerne que les phases solides et ne donne, en conséquence, qu'une image encore incomplète de la réalité puisque les espèces gazeuses potentiellement actives, nombreuses dans le cas du système qui nous intéresse (W_2O_6 , W_3O_8 , W_3O_9 , W_4O_{12} ...) ne peuvent y figurer.

Diagrammes composition-température

Pour tout système réactif, il est possible de calculer les fractions molaires de ses constituants à l'équilibre pourvu que soient fixés les paramètres intensifs nécessaires pour que la variance soit nulle. En effet, à l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre du système atteint son minimum et il suffit de calculer, par exemple à une température donnée, quelles sont les valeurs des fractions molaires correspondantes de ses constituants. Ce type de calcul n'est jamais simple, même lorsqu'il y a peu de composants car leur interdépendance crée des systèmes non linéaires qui requièrent des calculs itératifs complexes. Mais il existe maintenant, assez couramment, des programmes informatiques qui permettent des résolutions rapides sur la base des valeurs d'enthalpie libre des banques de données de référence JANAF [1] par exemple. On présente successivement, pour illustrer le principe, le cas simple du système carbone/oxygène puis celui, beaucoup plus complexe, de la synthèse du carbure d'aluminium Al_4C_3 à partir de l'alumine.

Système carbone-oxygène

On recense 6 variétés dont 5 gaz (C, O, O_2 , CO, CO_2) et un solide (C), soit un nombre de phases égal à 2. La composition initiale en carbone et en oxygène correspond aux proportions stœchiométriques de la réaction de base choisie :



soit ici 2 moles de carbone et 1 mole de dioxygène.

La variation d'enthalpie libre pour un nombre de moles n (avec $n = \sum_{i=1}^v n_i$) dnG d'un système fermé est fonction de la température (T), de la pression totale (P) et du nombre de moles (n_i) de chaque variété i ($i \in [1, v]$) selon :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^v \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (14)$$

Si l'on introduit, dans cette expression, le potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (15)$$

pour chaque variété i solide ou gazeuse, la relation (14) devient :

$$d(nG) = \left(\frac{\partial nG}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial nG}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^v \mu_i dn_i \quad (16)$$

Pour obtenir la composition à l'équilibre d'un système chimique fermé, à température et pression données ($dT = dP = 0$), on doit calculer la fraction molaire de chaque variété x_i ($x_i = n_i/n_i$) telle que l'enthalpie libre du système :

$$G = \sum_{i=1}^v x_i \mu_i \quad (17)$$

soit minimum. Les tables thermodynamiques permettent le calcul des potentiels chimiques de chaque variété i solide (μ_i^s) et gazeuse (μ_i^g) en fonction des enthalpies H et des entropies S standards de formation par :

$$\mu_i^s = G_i^s(T, P^*) = H_i^s(T, P^*) - T S_i^s(T, P^*) \quad (18)$$

$$\mu_i^g = G_i^g(T, P^*) + RT \ln x_i^g P \quad (19)$$

avec :

$$G_i^g(T, P^*) = H_i^g(T, P^*) - T S_i^g(T, P^*) \quad (20)$$

où P est déjà définie comme la pression totale du réacteur. En reportant les expressions (18) et (19) dans l'équation (17), on peut calculer l'enthalpie libre du système en fonction des fractions molaires de chaque espèce i :

$$G = \sum_g x_i^g G_i^g(T, P^*) + RT \sum_g x_i^g \ln x_i^g P + \sum_s x_i^s G_i^s(T, P^*) \quad (21)$$

Pour le système C/O qui nous intéresse, l'expression (21) peut prendre la forme suivante à la température T sous une pression de fonctionnement de 10^5 Pa :

$$G = x_{CO}^g G_{CO}^g + x_{CO_2}^g G_{CO_2}^g + x_O^g G_O^g + x_{O_2}^g G_{O_2}^g + x_C^g G_C^g + x_C^s G_C^s + RT \ln (x_C^c x_{CO}^{x_{CO}} x_{CO_2}^{x_{CO_2}} x_O^{x_O} x_{O_2}^{x_{O_2}}) \quad (22)$$

avec :

$$G_i(T) = H_i(T) - T S_i(T) = H_i^o(T) - H_i^o(298,15) \quad (23)$$

$$+ \Delta H_f^o(298,15) - T \left(\int_{298,15}^T \frac{C_{pi}}{T} dT + S_i^o(298,15) \right)$$

où $H_i^o(298,15)$, $\Delta H_f^o(298,15)$ sont respectivement l'enthalpie standard de formation à 298,15 K et la variation d'enthalpie standard de formation entre 0 et 298,15 K. C_{pi} est la capacité calorifique à pression constante pour la variété i. Ces données thermodynamiques sont fournies pour chaque variété et à différentes températures dans les tables de référence [1].

On impose deux contraintes supplémentaires à la recherche du minimum de la fonction enthalpie libre G du système soit :

- la conservation de la masse de chaque élément :

$$\sum_{i=1}^v m_{ij} x_i = m_j \quad \text{avec } j \in [1, a] \quad (24)$$

où a représente le nombre d'éléments chimiques, m_{ij} la masse de l'élément j mis en jeu dans une phase i et m_j la masse de l'élément j initialement présente dans le mélange. Dans le cadre du système C/O on a : a = 2 (carbone et oxygène) et $i \in [1, 6]$ (6 variétés).

- la température et la pression (fixées).

La minimisation de G est réalisée en appliquant l'algorithme de la plus grande pente [2] sur la fonction de Lagrange obtenue à partir du développement du second

ordre de l'enthalpie libre à partir de l'équation (22), en prenant en compte l'équation de conservation de la matière (éq. (24)). Des itérations sont effectuées tant que la différence relative entre deux fractions molaires de la variété solide ou gazeuse n'est pas inférieure à 10^{-6} . Les calculs sont effectués tous les 10 K. Par commodité, les espèces dont la fraction molaire est inférieure à 10^{-6} sont omises. Pour l'illustration concernant le carbone, on considère que la réaction de départ (5) s'effectue sous une pression totale de 10^5 Pa d'oxygène.

Le diagramme de la figure 5 rend compte de l'évolution de la fraction molaire des différentes variétés du système C/O en fonction de la température. On constate que les seules phases stables entre 300 et 2 700 K sont le monoxyde et le dioxyde de carbone ainsi que le carbone solide. Par ailleurs, les fractions molaires du carbone solide et du gaz carbonique sont sensiblement identiques entre 300 et 2 300 K. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère que les fractions molaires des espèces $\text{CO}_{2(g)}$ et $\text{C}_{(s)}$ sont imposées par la réaction (5) jusqu'à 900 K environ puis au-delà par l'équilibre de Boudouard :



Aux plus hautes températures, l'apparition du carbone gazeux par sublimation du carbone solide a pour effet de perturber l'équilibre entre le gaz carbonique et $\text{C}_{(s)}$ qui a disparu complètement au-dessus de 2 700 K.

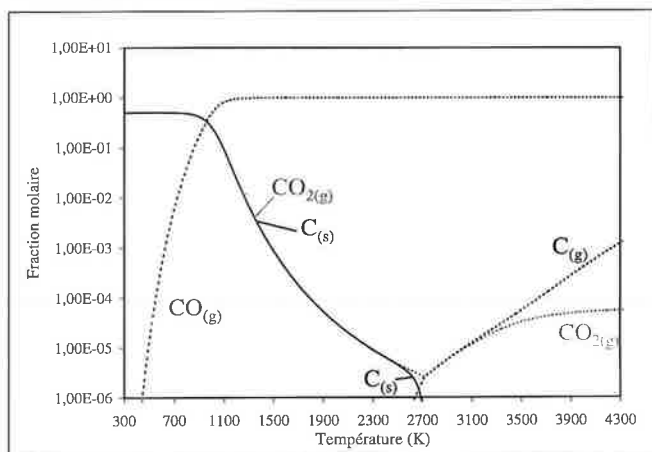


Figure 5 - Évolution en fonction de la température de la fraction molaire des différentes espèces d'un mélange de 2 moles de carbone pour 1 mole de dioxygène sous pression atmosphérique.

Formation du carbure Al_4C_3 à partir de l'alumine

Ici, le nombre de phases existant ou susceptibles de se former est beaucoup plus grand : $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{C}_{(s)}$, $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ et $\text{CO}_{(g)}$, réactifs et produits de la réaction suivie :



Mais de nombreux autres corps simples ou composés peuvent apparaître au cours de la réaction : $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{C}_{(g)}$, $\text{O}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(g)}$, $\text{AlO}_{(g)}$, $\text{AlO}_{2(g)}$, $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$, ceci en négligeant les oxycarbures $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ et Al_2OC puisque aucune donnée thermodynamique les concernant n'est fournie par les tables de référence. On admettra que la réaction se fait sous pression atmosphérique en introduisant 5 moles d'argon. Les calculs, dont le principe reste identique à celui employé dans le cadre du système C/O, sont effectués tous

les 10 K tandis que les espèces dont la fraction molaire est inférieure à 10^{-12} ne sont pas prises en compte. La composition initiale du mélange est définie par le nombre de moles des éléments Al, O, C (respectivement 4, 6 et 9) qui découlent de la stœchiométrie de la réaction de base (26).

La figure 6 donne le diagramme correspondant des fractions molaires en fonction de la température. A partir de 1 190 K, $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ devient stable mais demeure très minoritaire tandis que $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ ne disparaît totalement qu'à 2 210 K. La formation du carbure entraîne une augmentation de la pression partielle de CO et l'apparition des phases gazeuses $\text{Al}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$. Les autres phases gazeuses contenant l'aluminium telles que $\text{AlO}_{(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{2(g)}$ apparaissent successivement au-delà de 1 590 K. Aux hautes températures, le carbure $\text{Al}_4\text{C}_{3(s)}$ est la phase aluminée majoritaire.

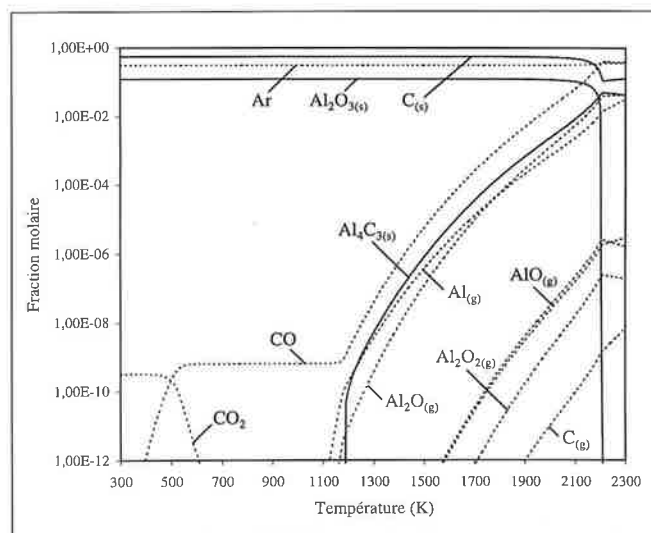


Figure 6 - Composition d'un mélange $2\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{C}$ en fonction de la température sous pression atmosphérique avec 5 moles d'argon.

Cette représentation est particulièrement intéressante par rapport aux précédentes en ce qu'elle donne une « photographie » complète du résultat espéré pour des conditions de réaction fixées et permet, en plus, un balayage immédiat du comportement en fonction de la température. Son inconvénient principal est de ne fournir aucun renseignement sur la façon dont on arrive au résultat en occultant totalement les réactions et, en conséquence, elle est très pauvre en renseignements sur les mécanismes réactionnels.

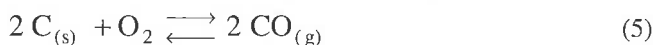
Les diagrammes de volatilité

Principe de construction

Ces diagrammes, construits eux aussi à partir des données des tables thermodynamiques, définissent les domaines de stabilité théoriques des phases solides ou gazeuses répertoriées pour le système considéré à une température donnée. Ce type de représentation a été publié pour certains systèmes carbonés (Al-O-C [3], Si-O-C [4], Ti-O-C [5]) et nitrurés (Si-N-C [4]).

Ils sont établis dans le cas d'un système fermé où l'équilibre thermodynamique est obtenu en tout point. Le diagramme de volatilité relie les pressions des phases gazeuses

propres du système M-G considéré (ou M est un métal et G un gaz) en fonction de la pression d'un gaz réactif (par exemple O₂, CO₂, N₂...). Il se trace de manière analogue au diagramme de Pourbaix (potentiel/pH) où la grandeur Log P_{MG(g)} jouerait le rôle du potentiel et Log P_{G(g)} le rôle du pH. Pour chaque réaction possible, on considère la constante d'équilibre relative aux pressions K_i, ce qui permet d'exprimer les pressions des phases gazeuses les unes en fonction des autres. Ainsi, pour reprendre le cas simple de la formation du CO, à titre d'exemple, selon l'équation (5) :



à 1 200 K, la constante d'équilibre K₅ qui vaut 18,94 (réf. atm.) [1] s'exprime par :

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2} \times P^*} \quad (27)$$

d'où :

$$\text{Log } P_{CO} \text{ (Pa)} = 9,47 + \frac{1}{2} \text{Log } P_{O_2} \text{ (Pa)} + 2,5 \quad (28)$$

La représentation correspondante du diagramme de volatilité de la figure 7a se traduit par une droite (repérée par le numéro de l'équilibre considéré, ici (5)) de pente + 1/2 en coordonnées Log P_{COx} = f(Log P_{O₂}) (avec en l'occurrence ici x = 1). Une augmentation de P_{O₂} déplace l'équilibre dans le sens de la formation de CO : le domaine de stabilité du carbone est donc à gauche de la ligne et celui de CO à droite.

Si l'on introduit maintenant le dioxyde de carbone, il faut prendre en considération l'équilibre conduisant à sa formation :



que l'on associe à une droite de pente +1 sur la base de la relation :

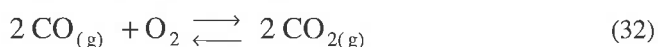
$$\text{Log } P_{CO_2} = \text{Log } K_{29} + \text{Log } P_{O_2} \quad (30)$$

avec Log K₂₉ = 17,27 [1], K₂₉ étant la constante de l'équilibre (29) définie par :

$$K_{29} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \quad (31)$$

Comme précédemment, le carbone solide est situé à gauche de la ligne de la figure 7a et le dioxyde à droite.

La séparation des domaines d'existence du monoxyde et du dioxyde de carbone gazeux est obtenue en considérant l'équilibre entre ces deux phases :



Cet équilibre correspond à une verticale (Log P_{O₂} (Pa) = - Log K₃₂ = -10,52 [1]) sur le diagramme de la figure 7a puisque les pressions partielles de monoxyde et de dioxyde de carbone sont égales sur la ligne de séparation de leurs domaines de prédominance (CO₂ étant à droite et CO à gauche).

En définitive, il est possible de tracer pour toutes les réactions susceptibles de se produire dans le système C/O (elles sont recensées au tableau II), une droite d'équilibre qui délimite les domaines des phases solides ou gazeuses, réduites ou oxydées (figure 7a) dont l'équation figure aussi dans le tableau II.

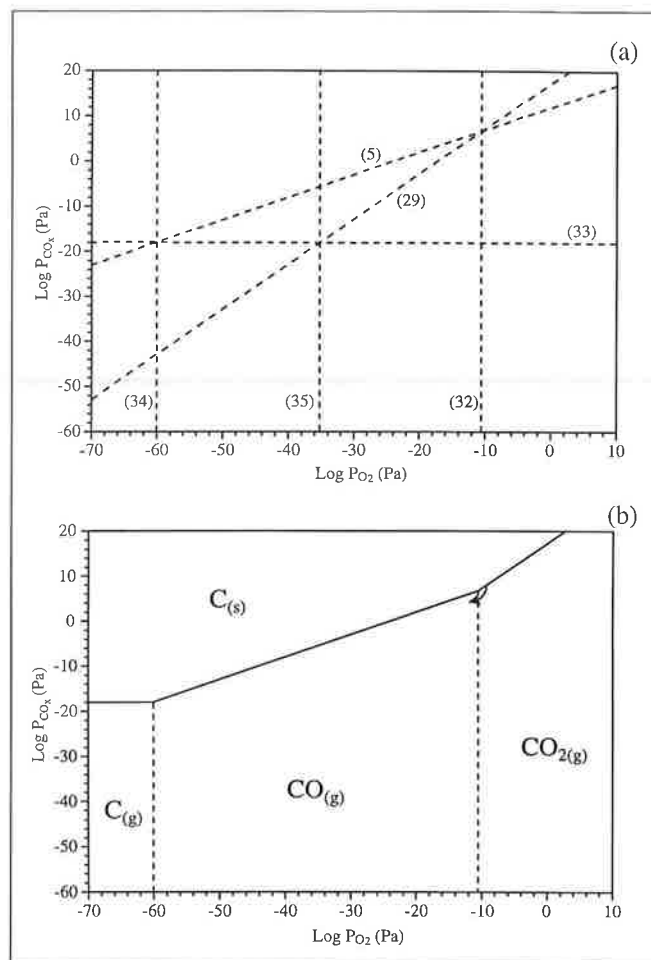


Figure 7 - Construction du diagramme de volatilité des oxydes de carbone à 1 200 K (a) et domaines d'existence des phases carbonées en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1 200 K (b).

Tableau II - Réactions possibles dans le système C/O avec équations correspondantes relatives aux pressions (Pa) et leurs constantes d'équilibre à 1 200 K d'après [1].

Réaction	Équation	Log K _i (référence atm.)
2 C _(s) + O ₂ → 2 CO _(g) (5)	Log P _{CO} = 1/2 Log P _{O₂} + 1/2 Log K ₅ + 2,5	18,94
C _(s) + O ₂ → CO _{2(g)} (29)	Log P _{CO₂} = Log P _{O₂} + Log K ₂₉	17,24
2 CO _(g) + O ₂ → 2 CO _{2(g)} (32)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₂	15,52
C _(s) → C _(g) (33)	Log P _C = 5 - Log K ₃₃	-23,03
2 C _(g) + O ₂ → 2 CO _(g) (34)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₄	65,01
C _(g) + O ₂ → CO _{2(g)} (35)	Log P _{O₂} = 5 - Log K ₃₅	40,26

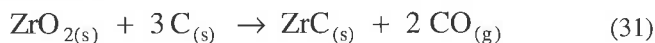
Cependant, seuls les segments de droites délimitant les domaines de stabilité des phases gazeuses prédominantes, soit celles qui présentent les plus fortes pressions d'équilibre pour une pression partielle d'oxygène donnée (carbone, monoxyde et dioxyde de carbone), doivent être retenus. Par exemple, la verticale (35) de la figure 7a qui devrait séparer les domaines de stabilité du carbone gazeux et du dioxyde de carbone ne doit pas être prise en compte car elle est en dehors de la zone d'existence du carbone gazeux (voir la droite (34)). Le diagramme définitif est présenté à la figure 7b.

L'interprétation de ce diagramme trouve tout son intérêt pour les systèmes réactifs en quasi-équilibre, c'est-à-dire en cours d'évolution suffisamment lente pour qu'on puisse considérer par approximation que tous les équilibres (thermiques, thermodynamiques...) sont obtenus en tout point. Dans l'exemple retenu, si l'on suit l'oxydation du carbone dans l'oxygène, on peut affirmer que c'est majoritairement le dioxyde de carbone qui sera formé à 1 200 K tant que la pression d'oxygène demeure supérieure à $10^{-10,5}$ Pa. A cette température, le monoxyde CO ne se forme principalement qu'aux très faibles pressions d'oxygène. L'équilibre de Boudouard est représenté par le point triple C/CO/CO₂.

Il semble, à première vue, qu'il existe une incohérence évidente avec le diagramme de composition de la figure 5 : celle-ci indique une présence très prédominante de monoxyde de carbone à 1 200 K. La contradiction n'est qu'apparente, naturellement : cela signifie simplement que, dans un réacteur fermé, dans les conditions de composition initiales de la figure 5 et après achèvement de la réaction, lorsque l'équilibre final sera atteint, l'espèce carbonée stable sera le monoxyde de carbone. Le diagramme de volatilité montre que la réaction passe, tant qu'il y a suffisamment d'oxygène, par la formation intermédiaire du dioxyde CO₂ qui évolue, au final, vers le monoxyde de carbone en suivant le schéma réactionnel marqué par la flèche de la figure 7b.

Cas du système Zr/O/C

On se place ici dans le cas de la réduction carburante de la zircone par réaction avec le carbone à 1 700 K [5] selon la réaction :



La réaction produisant du monoxyde de carbone, le diagramme de volatilité ($\text{Log } P_{\text{ZrO}_x} = f(\text{Log } P_{\text{CO}})$) de la figure 8 permet de visualiser selon la pression de CO toutes les phases thermodynamiquement stables à cette température, répertoriées dans les tables de référence JANAF [1]. Le tracé des domaines de stabilité des phases solides ou gazeuses du système Zr-O-C repose sur la méthode présentée plus haut pour la réaction entre le carbone et l'oxygène.

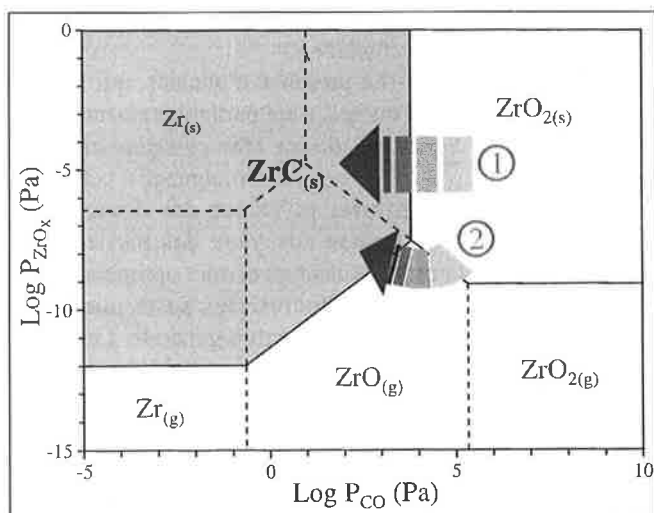


Figure 8 - Diagramme de volatilité des phases ZrO_xC_y , en fonction de la pression partielle de monoxyde de carbone à 1 700 K.

Comme précédemment, on peut d'emblée ébaucher des hypothèses concernant le mécanisme réactionnel des réactions suivies. Nous pouvons, par exemple, observer qu'il existe un point triple entre les phases $\text{ZrC}_{(s)}$, $\text{ZrO}_{2(s)}$ et $\text{ZrO}_{(g)}$ qui nous permet l'hypothèse de deux sortes de mécanismes réactionnels possibles du côté oxyde [6] :

- la voie directe $\text{ZrO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZrC}_{(s)}$ (flèche 1 sur la figure 8) pouvant impliquer la réaction solide/solide ZrO_2/C ou bien mettant en jeu des gaz intermédiaires CO ou CO₂ ;
- la voie indirecte $\text{ZrO}_{2(s)} \rightarrow \text{ZrO}_{(g)} \rightarrow \text{ZrC}_{(s)}$ (flèche 2 sur la même figure) qui rend notamment possible une réaction en phase gazeuse avec le monoxyde de carbone avec dégagement d'oxygène.

De même, ce diagramme nous permet d'exclure a priori toute réduction intermédiaire de la zircone en zirconium métallique solide puisque sa zone de stabilité est entièrement recouverte par celle du carbure ZrC.

Conclusion

Il est apparu clairement au cours de ce travail que les représentations thermodynamiques classiques telles que les diagrammes d'Ellingham ou pression-température présentent un intérêt restreint. En effet, ces représentations peu utilisées en réactivité du solide ne fournissent qu'un seul paramètre thermodynamique (pression d'un gaz à température donnée par exemple) et ne sont pas en conséquence suffisantes pour représenter un système isotherme réactif en quasi-équilibre lorsque peuvent intervenir des gaz issus des solides, ce qui est un cas fréquent tant dans les études cinétiques qu'en production industrielle, en particulier lors de la carburation des oxydes. Par ailleurs, leur interprétation devient délicate pour des systèmes complexes comportant un grand nombre de phases solides ou gazeuses tel que par exemple le système TiO₂/C.

A contrario, les diagrammes de volatilité et composition-température donnent une lecture très synthétique des domaines de stabilité des principales phases réactives. On peut cependant considérer que les diagrammes de volatilité sont les plus intéressants parce qu'ils ouvrent la porte à l'interprétation des mécanismes des réactions, comme illustré pour les réductions carbothermiques des oxydes métalliques.

Remerciements à Jacques Aubreton, chargé de recherche CNRS dans l'équipe « plasma-laser-matériaux » du laboratoire de l'UMR 6638 du CNRS (Science des procédés céramiques et traitements de surface) pour son aide dans l'utilisation du programme de minimisation de l'enthalpie libre.

Références

- [1] Chase M.W., Davies C.A., Donney J.R., Frurip D.J., Mc Donald R.A., Syverud A.N., *JANAF Thermomechanical tables*, 3rd édition, éd. Am. Ceram. Soc. and Inst. Phys. for the N.B.S., New York, 1986.
- [2] White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B., *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, p. 751.
- [3] Lefort P., Tetard D., Tristant P., *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1993, 12, p. 123.
- [4] Heuer A.H., Lou V.L.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73, p. 2785.
- [5] Tristant P., Aubreton J., Lefort P., *High Temp. Chem. Processes*, 1994, 3, p. 375.
- [6] Maitre A., Lefort P., *Solid State Ionics*, 1997, 104, p. 109.