

DM n°4 de Chimie : Thermodynamique chimique et cristallographie

Pour le vendredi 16/11/17

Dans ce devoir, les questions en gras correspondent à des capacités exigibles du programme que vous devez maîtriser en priorité.

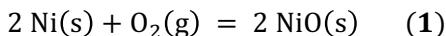
PROBLEME 1 : PYROMETALLURGIE DU NICKEL [D'APRES CCP PC]

La métallurgie, qui s'intéresse à l'élaboration et aux propriétés des métaux, constitue probablement la branche la plus ancienne des sciences des matériaux : on situe son éclosion avec l'âge du cuivre. La première des préoccupations de l'homme fut alors de maîtriser la fabrication et la mise en forme des métaux, tout d'abord par des techniques rudimentaires de fonderie.

Nous aborderons ici différents aspects de la préparation et des propriétés thermodynamiques des métaux en prenant pour exemple le nickel. Ce métal, utilisé depuis très longtemps, fut isolé et découvert par Axel Frederik Cronstedt en 1751. Il intervient aujourd'hui dans de très nombreux alliages technologiques caractérisés par des coefficients de dilatation très faibles (cas des alliages Fe-Ni comme l'invar) ou encore une très bonne résistance à la corrosion (cas des alliages cupronickel). Il reste néanmoins un métal cher dont le record de cotation boursière a atteint plus de 54 \$ le kilogramme en mai 2007 (elle se stabilise à l'heure actuelle depuis deux ans environ à quelques 10 \$ le kilogramme).

La production du nickel provient de deux types de minéraux : d'une part des minéraux sulfurés (65 % de la production mondiale) et d'autre part des minéraux oxydés. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier le prototype le plus simple d'oxyde stœchiométrique en nickel : NiO. L'obtention du métal implique alors une réduction du minéral.

La réaction de corrosion (ou d'oxydation) du nickel est donnée par l'équation suivante :

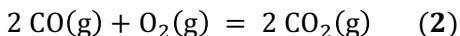


Les températures de fusion sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ des deux solides sont d'une part $T_{fus}(\text{Ni}) = 1728 \text{ K}$, et d'autre part $T_{fus}(\text{NiO}) = 2257 \text{ K}$.

- 1 Déterminer numériquement, dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de la réaction (1), $\Delta_r G_1^\circ(T)$.
- 2 Donner l'expression de la pression partielle $P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ en dioxygène à l'équilibre, et l'évaluer à la température de 298 K et à la température de 1500 K.
- 3 Comment s'exprime l'affinité chimique $\mathcal{A}_1(T)$ de la réaction (1) en fonction de la pression partielle en oxygène $P(\text{O}_2)$ et de $P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$? En déduire le sens d'évolution de la réaction (1) en fonction de $P(\text{O}_2)$.
- 4 Quelle est l'évolution attendue d'un barreau de nickel exposé dans ces conditions à l'air à température ambiante ? Ce phénomène n'est pas observé : proposer une explication.

On envisage la réduction de NiO par le monoxyde de carbone pour une température comprise entre 1000 K et 1700 K.

Le couple redox CO_2/CO est décrit par l'équation suivante :



- 5 Déterminer numériquement, dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard de la réaction (2), notée $\Delta_r G_2^\circ(T)$.
- 6 Ecrire l'équation de réduction de NiO par le monoxyde de carbone que l'on notera (3) : le coefficient stœchiométrique de NiO pour cette équation sera pris égal à 1.

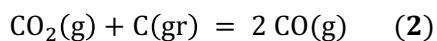
7 Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (3), notée $\Delta_r G_3^\circ$, en fonction de celles des réactions (1) et (2). En déduire numériquement $\Delta_r G_3^\circ(T)$.

8 Soit α le rapport des pressions partielles de gaz défini comme $\alpha = P(\text{CO})/P(\text{CO}_2)$. Donner l'expression de ce rapport à l'équilibre α_{eq} en fonction de $\Delta_r G_3^\circ$ et de T .

9 Montrer que si la température du procédé est fixée à 1500 K par l'opérateur métallurgiste, et que la pression totale est maintenue à 10,0 kbar, toutes les pressions partielles en phase gazeuse sont fixées à l'équilibre. Faire l'application numérique.

10 Quelle relation doit satisfaire α pour que la réaction (3) se déplace dans le sens de la réduction de NiO ? Que fait l'opérateur métallurgiste en pratique pour maintenir cette relation ?

Le monoxyde de carbone, au lieu d'être introduit directement dans le haut fourneau, peut être produit par la mise en présence de graphite et de dioxyde de carbone selon la réaction :



$$[\Delta_r G_4^\circ = (172,5 - 0,176 \cdot T) \text{ kJ mol}^{-1}]$$

11 A-t-on intérêt à réaliser la réaction (4) à basse ou haute température pour favoriser la production de monoxyde de carbone ? Justifier.

On introduit dans le même réacteur à $T = 1500 \text{ K}$, $\text{NiO}_{(s)}$, $\text{C}_{(s)}$ et $\text{CO}_{2(g)}$. $\text{NiO}_{(s)}$ et $\text{C}_{(s)}$ ne sont pas en contact si bien qu'aucune réaction directe n'est possible entre ces deux solides.

12 Quelle est la pression partielle de tous les gaz présents dans le réacteur à l'équilibre ? Calculer la pression totale à l'équilibre.

Pour des raisons de sécurité, la pression totale de l'enceinte est maintenue inférieure à la pression d'équilibre en évacuant régulièrement du gaz du réacteur !

13 Quelle est l'équation de la réaction globale qui se déroule au sein du réacteur ? A-t-on besoin d'un apport extérieur de chaleur pour maintenir le réacteur en fonctionnement à 1500 K ?

Données thermodynamiques à 298 K

	C graphite	CO(g)	CO ₂ (g)	O ₂ (g)	Ni(s)	NiO(s)
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$		- 110,5	- 393,5			- 245,1
$S_m^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	5,7	197,7	213,7	205,2	29,9	37,5

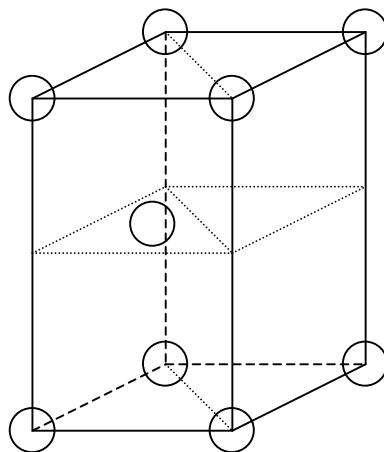
$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

EXERCICE 2 : MAGNESIUM ET ALUMINIUM [D'APRES CCP PC]

Le magnésium ($M_{\text{Mg}} = 24,3 \text{ g mol}^{-1}$) cristallise dans une structure hexagonale compacte (hc), alors que l'aluminium ($M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g mol}^{-1}$) cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc), dans les conditions normales de température et de pression.

- 1** Représenter la maille conventionnelle de la structure cfc de l'aluminium. Etablir la relation entre le paramètre de maille, a_{Al} , et le rayon de l'atome d'aluminium, R_{Al} .

La maille conventionnelle de la structure hc du magnésium est un prisme droit d hauteur c , à base losange d'arête a_{Mg} , et d'angle au sommet $\gamma = 60^\circ$:



- 2** Etablir la relation entre a_{Mg} et R_{Mg} d'une part, et entre c_{Mg} et R_{Mg} d'autre part. On fera des dessins clairs pour appuyer les calculs.

- 3** Calculer la multiplicité de chacune des deux mailles conventionnelles.

- 4** La valeur de la compacité est la même pour les deux structures. Etablir l'expression de cette compacité et en donner une estimation.

- 5** Représenter, pour la maille conventionnelle cfc , les centres des sites interstitiels octaédriques, notés « Ω », et ceux des sites tétraédriques, notés « T », situés dans les plans suivants :

- plan correspondant à une face de la maille ;
- plan parallèle à une face et passant par le centre de la maille ;
- plan contenant deux arêtes parallèles n'appartenant pas à la même face.

- 6** Exprimer, en fonction du rayon atomique de l'aluminium, le rayon maximal d'un atome « logeant » dans chacun des types de sites de la structure cfc . Justifier la réponse.

- 7** A partir de la valeur des paramètres de maille : $a_{\text{Al}} = 400 \text{ pm}$ et $a_{\text{Mg}} = 320 \text{ pm}$, calculer les valeur des rayons atomiques de l'aluminium et du magnésium dans ces structures. Commenter.

- 8** Montrer que l'alliage stœchiométrique AlMg , obtenu par ajout d'atomes de magnésium dans la structure cfc de l'aluminium, serait, s'il existait, un alliage de substitution.

- 9** On suppose que la structure de cet alliage est tel que les atomes de magnésium d'une part, et les atomes d'aluminium d'autre part, occupent un plan réticulaire sur deux. Schématiser la maille conventionnelle cfc de cet alliage. Quelle serait sa masse volumique ?

Donnée : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$