

Diagramme de stabilité du plomb

Le plomb réagit avec l'oxygène pour former plusieurs oxydes parmi lesquels: PbO; PbO₂. Le sulfure de plomb le plus stable est PbS.

Les enthalpies libres de formation de ces produits en fonction de la température sont listées dans le tableau ci-dessous :

Produits	ΔG^0_T (cal/ mol)
PbO	$-51\,720 + 20,77 T$
PbO ₂	$-65\,000 + 43,62 T$
PbS	$-22\,380 + 1,34 T$

Tracer le diagramme de stabilité Pb - O - S à 500°C

Donnée : $R = 2 \text{ Cal.K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Oxydation Haute Température

Le manganèse montre un comportement en sulfuration remarquable en comparaison avec des métaux tel que le nickel, le fer ou même le chrome.

L'étude cinétique de la corrosion du manganèse par le soufre vapeur réalisée entre 973 et 1173 K donne les résultats suivants :

TABLE 1 – Constante parabolique en fonction de la température

Température K	973	1023	1073	1173
$k'' \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{mn}^{-1}$	0.02915	0.06745	0.1248	0.34

L'étude de l'influence de pS_2 sur la vitesse de corrosion réalisée à 1073 K fournit les résultats suivants :

TABLE 2 – Constante parabolique d'oxydation en fonction de pS_2

K''	$1.62 \cdot 10^{-9}$	$1.91 \cdot 10^{-9}$	$2.02 \cdot 10^{-9}$	$2.04 \cdot 10^{-9}$	$2.61 \cdot 10^{-9}$
pS_2	$4.46 \cdot 10^{-5}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$	$14.7 \cdot 10^{-5}$	$25.6 \cdot 10^{-5}$	$72.0 \cdot 10^{-5}$

1. Tracer K'' en fonction de $\frac{1}{T}$ et déterminer l'énergie d'activation du processus de sulfuration.
2. Tracer K'' en fonction de pS_2 dans un format (log, log). En déduire $K''(pS_2)$ à 1073 K.
3. MnS est un semi-conducteur de type p, les défauts présents sont des lacunes cationiques portant ou non des charges électriques et des trous positifs, écrire les réactions de formation de ces défauts.
4. En supposant à chaque fois qu'un seul type de défaut cationique est présent, donner la concentration de ces défauts en fonction de pS_2 .
5. Quel est le type de défaut prédominant dans MnS à 1073 K.
6. Quelle sera l'influence d'une addition en faible quantité de sodium formant le sulfure Na_2S , sur le comportement en sulfuration du manganèse ?.
7. Quelle sera l'influence d'une addition en faible quantité de Titane formant l'oxyde TiS_2 , sur le comportement en sulfuration du manganèse ?.