

50.376 1963 3

THESES

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LILLE

Pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

Par

Madame Christiane CHOAIN-MAURIN

Licenciée ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.R.



Ière Thèse : Contribution à l'étude des oxydes de tungstène

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la commission d'examen

- MM. G. TRIDOT Président
 - F. MARION
 - A. MICHEL Examinateurs MONTARIOL

FACULTE DES SCIENCES DE LILLE

Dovens Honoraires : MM. H. LEFEBVRE , P. PRUVOST

Professeurs Honoraires : MM. ARNOULD , BEGHIN , BROCHARD , CAU , CHAPELON , CHAUDRON , DORDONNIER , DEHEUVELS, DEHORNE , DOLLE , FLEURY , P. GERMAIN , KOURGANOFF , LAMOTTE , LELONG , Mme LELONG , MM. MAZET , A. MICHEL , NORMANT , PARISELLE, PASCAL , PAUTHENIER , ROIG , ROSEAU , ROUBINE, WIEMANN , ZAMANSKY .

Doyen : M. PARREAU , Professeur de Mathématiques

Assesseur : M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Profeseeurs : MM. BERKER , Mécanique des Fluides BONNEMAN-BERIA , Chimie et Physico chimie industrielles BONTE . Géologie appliquée Melle CHAMFY , Mathématiques MM. CORSIN, Paléobotanique DECUYPER , Mathématiques DEFRETIN, Biologie maritime N..... Analyse supérieure et calcul des probabibité DEHORS , Physique industrielle DELATTRE , Géologie DELEAU, Géologie DESCOMBES , Calcul différentiel et intégral GABILLARD , Radioélectricité et Electronique GERMAIN , Chimie générale et chimie organique GLACET , Chimie HEIM de BALSAC , Zoologie HEUBEL , Chimie minérale HOCQUETTE ,Botanique générale et appliquée KAMPE DE FERIET, Mécanique des Fluides LEBEGUE , Botanique LEBRUN , Radioélectricité et électronique LEFEBVRE , Chimie appliquée LUCQUIN , Chimie minérale MARION , Chimie Melle MARQUET , Mathématiques MM. MARTINOT-LAGARDE , Mécanique des Fluides MONTREUIL , Chimie Biologique PEREZ . Physique PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale POITOU, Algèbre supérieure ROUELLE , Professeur de Physique et Electricité industrielles SAVARD , Chimie générale TILLIEU , Physique TRIDOT , Chimie VIVIER , Zoologie WATERLOF, Géologie et Minéralogie WERTHEIMER , Physique

Maîtres de Conférences

MM. AVARGUES , Détaché à l'Energie Atomique BACCHUS , Astronomie BECART , Physique BOILLET , Physique BOUISSET , Physiologie animale BOURIQUET , Botanique CELET , Géologie DELHAYE , Chimie GONTIER , Mécanique des Fluides HENNEQUIN , Physique HERZ, Mathématiques HUARD de la MARRE , Calcul numérique LACOMBE , Mathématiques Melle LENOBLE , Physique MM. LINDER , Botanique MAUREL , Chimie MENNESSIER Géologie MONTARIOL , Chimie Melle NAZE , Mathématiques MM. POLVECHE , Géologie POUZET , Mathématiques PROUVOST , Géologie SCHALLER , Zoologie SCHILTZ , Physique

Chargés d'enseignement

Melle GOUSSELAND , Physique MM. LIEBAERT , Radioélectricité

Secrétaire

Mme BOUCHEZ

A Monsieur le Professeur MARION

Témoignage de profonde reconnaisance

A la mémoire de mon Père

Cette thèse a été effectuée dans le laboratoire de M_onsieur MARION , Professeur à la Faculté des Sciences de Lille . Nous l'assurons de notre reconnaissance la plus vive pour la générosité et la bienveillance qu'il nous a témoignées aûnsi que pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer .

Nous sommes très reconnaissants à Monsieur le Professeur TRIDOT d'avoir accepté la présidence de cette thèse et à Monsieur le Professeur MONTARIOL d'avoir bien voulu faire partie du jury .

Nous prions Monsieur MICHEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris de bien vouloir agréer l'expression de notre gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours manifesté et l'honneur qu'il nous fait en acceptant de se joindre aux membres du jury.

Nous tenons à remercier Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée , nous permettant ainsi de poursuivre notre formation scientifique .

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur DUHAMEL, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Lille pour l'aide précieuse que nous a apportée son inlassable complaisance ainsi qu'à Madame DELFOSSE pour son dévouement constant .

Que Melle WALLET, MM. DO QUANG KIM, HUBERT, DUQUESNOY et DHERBOMEZ soient assurés de notre reconnaisance pour le climat d'amitié dans lequel nous avons travaillé au laboratoire.

INTRODUCTION

-:-:-:-:-:-

L'étude de la réduction de l'anhydride tungstique WO₃ par l'hydrogène a été effectuée en I920 par G. CHAUDRON (I) et quelques années plus tard par VAN LIEMPT (2) . A cette époque , ces auteurs avaient distingué 3 réactions :

(I)	2	WO3	+	^H 2	1	W2 ⁰ 5	+	^H 2 ⁰
(2)		^W 2 ⁰ 5	+	^H 2	<u> </u>	2 WO ₂	+	H ₂ 0
(\$)		W0 ₂	+	^{2H} 2	4	₩a	+ .	^H 2 ^O

et déterminé leurs constantes d'équilibre ${\rm K}^{}_{\rm I}$, ${\rm K}^{}_{\rm 2}$ et ${\rm K}^{}_{\rm 3}$.

L'identiffication de l'oxyde intermédiaire entre WO_3 et WO_2 a été longtemps incertaine et sa formule très discutée . WOHLER et ses collaborateurs (3) (4) trouvèrent que cet oxyde contenait un excès d'oxygène par rapport à la formule W_2O_5 . VAN LIEMPT (2) lui attribua la formule W_4O_{II} . Par contre SCHENC et RABES (5) identifièrent cette phase avec l'oxyde W_3O_8 .

Des travaux plus récents effectués par GLEMSER et SAUER (6) ainsi que par HAGG et MAGNELI (7) ont mis en évidence 4 oxydes au lieu de 3 . Ces quatre phases désignées par α,β,γ et β présentent , d'après ces auteurs (8) (9) (IO) des variations de composition chimique et leurs domaines d'existence seraient :

- I -

wo3	^{WO} 2,95	pour	la	phase	α
W ⁰ 2,95	WO _{2,90}	pour	la	phase	β
WO _{2,70}	W0 _{2,65}	pour	la	phase	γ
W0 _{2.00}		pour	la	phase	δ

Cette détermination a été effectuée par analyse radiocristallographique de mélanges de compositions variables de WO₃ et de W_{α}, portés à haute température dans des tubes scellés sous vide .

Nous avons repris l'étude des oxydes de tungstène dans le but de déterminer , dans le diagramme Tungstène-Oxygène et dans le diagramme de Chaudron (t , % H_2) , la position et l'étendue des domaines des différentes phases en équilibre à haute température avec un mélange H_2 - H_2 O . Les résultats obtenus par trempe ont été confirmés par détermination directe des domaines d'équilibre par étude de la variation de la conductivité électrique de pellicules d'oxydes en équilibre avec des pressions d'oxygène variables .

- CHAPITRE I -

PREPARATION DES OXYDES DE TUNGSTENE EN EQUILIBRE AVEC

UNE PRESSION D'OXYGENE CONNUE

L'équilibre entre la phase gazeuse oxydoréductrice et l'exyde solide se réalise en chauffant à une température comprise entre 600° et IOOO° C un oxyde de tungstène dans un mélange gazeux hydregènevapeur d'eau de composition connue . L'intervalle de température est limité à 600°-IOOO° car au dessous de 600° les vitesses de réaction deviennent trop faibles et au dessus de IOOO° les exydes de tungstène se subliment .

L'appareil que nous avons utilisé se compose essentiellement de deux parties : (Figure I)

I°) Système de production d'un mélange gazeux H2-H20

a) Saturateur et présaturateur

La pression partielle de la vapeur d'eau doit être fixée avec une grande précision . On utilise pour cela 2 saturateurs plongeant dans des bains d'huile dont la température est réglée à I/IO de degré près par 2 thermostats .

Le présaturateur est constitué par un ballon contenant de l'eau portée à quelques degrés au dessus de la température du saturateur . Celui-ci comprend 4 colonnes de pyrex . Les trois premières colonnes



sont remplies de débris de verre et d'eau . La quatrième colonne est laissée vide pour éviter un entrainement mécanique d'eau liquide.

La composition du mélange gazeux H_2-H_2O est calculée à partir de la température du saturateur et de la pression atmosphèrique ; elle ne dépend pas du débit d'hydrogène à condition que celui-ci soit de l'ordre de I à 3 bulles / seconde .

 p_{H_20} = pression partielle de vapeur d'eau saturante à t°

 $p_{H_2} = pression atmospherique - p_{H_2}O$

* Valeurs de K_p en fonction de t° C d'après J.F. ELLIOTT et M. GLEISER (II)

t°	С	600°	•	700°	800°	9	00°	-	1000°
log	Кр	 -II,9		-10,5	 -9,3		8,2	 	-7,3

- 4 -

Le mélange gazeux H_2 - H_2 O doit rester rigoureusement homogène pendant la préparation car l'état d'équilibre de la phase solide est très sensible aux variations de composition gazeuse. Or , quand un mélange gazeux homogène est placé dans une enceinte où la température n'est pas homogène , la diffusion thermique tend à rendre le mélange non homogène : les molécules les plus lourdes descendent vers les zones froides tandis que les molécules les plus légères montent vers les zones chaudes . On évite l'influence de la diffusion thermique en opérant dans un tube horizontal de faible diamètre (de l'ordre de 20 mm) et avec un courant gazeux toujours renouvelé .

Ce système donne des résultats valables jusqu'à une température du saturateur de l'ordre de 96° (c'est à dire I2 % d'hydrogène). Pour les teneurs plus élevées en eau , l'hydrogène est remplacé par un mélange Azote-Hydrogène de composition connue ce qui permet de réaliser des mélanges H_2-H_2O d'une teneur en eau de 99,3 % .

b) Four à cuivre

ţ

Avant son entrée dans les saturateurs , l'hydrogème doit être purifié . Dans ce but en le fait passer dans un four à cuivre porté à 800°.

2°) Un tube laboratoire horizontal

La partie médiane de ce tube est chauffée à la température cheisie par un four Chévenard à régulation automatique, l'autre moitié située à l'extérieur du four, est portée vers IOO° au moyen d'un manchon amovible que l'on enlève pour faire la trempe. Enfin un cordennet chauffant maintient tous les raccerds extérieurs des

- 5 -

saturateurs et du four à la température de IOO° afin d'éviter toute condensation de vapeur d'eau qui modifierait évidemment la composition de la phase gazeuse .

Les produits obtenus doivent être trempés très brutalement pour éviter tout début d'oxydation à l'éir .Cette trempe ne sera efficace que si on prépare de petites quantités de produit de l'ordre de 200 mg . On place la préparation dans une nacelle en platine ou en réfractaire à l'extrémité de laquelle est fixé un long fil rigide qui permettra d'introduire et de retirer aisément la nacelle du four.

Pour effectuer la trempe, on amène la nacelle dans la partie extérieure du tube laboratoire, préalablement débarassée de son manchon et on le refroidit par un courant d'eau froide. - CHAPITRE II -

ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Les produits trempés ont été analysés de deux manières différentes : par dosage chimique en utilisant une méthode nouvelle (I2) que nous avons mise au point , et par examen radiocristallographique.

I) ANALYSE CHIMIQUE

a) Principe

Les composés du tungstène sont solubles à chaud en milieu alcalin . En ajoutant à la solution basique un complexe , le complexe argentosulfocyanure de potassium , la dissolution de l'oxyde WO_x (O(x,3) s'accompagne d'un dépôt d'argent métallique . Ce complexe de formule schématique $K_3[Ag(SCN)_4]$ s'obtient en dissolvant du thiccyanate d'argent dans une solution de thiocyanate de potassium .

A l'abri de l'air nous avons vérifié que la réaction électrochimique de déplacement :

 $WO_{x} + (6 - 2x)Ag^{+} \rightarrow W^{6+} + xO^{2-} + (6-2x)Ag^{\circ}$

est quantitative : l'argent métallique qui apparaît au cours de cette réaction est recueilli par filtration , lavé , redissout dans

- 7 -

l'acide nitrique puis titré .

La stabilité du complexe argentosulfocyanure de potassium en milieu basique au voisinage de IOO° est telle que la réaction de déplacement électrochimique se produit sans réaction secondaire de décomposition ou de précipitation . Cependant , dans le cas de la solubilisation d'oxydes particulièrement inertes , la phase β par exemple , qui demandent des durées d'attaque très longues , il peut se produire un début de réaction de décomposition du complexe avec formation d'Ag₂S .Cette décomposition est évitée en augmentant la stabilité du complexe par addition d'une quantité convenable de cyanure de potassium . Si l'addition de cyanure de potassium est trop importante le complexe devient très stable et la réaction électrochimique de déplacement ne se produit plus .

La détermination du tungstène total est effectuée sur une autre prise d'essai au moyen de la même méthode après réduction de l'oxyde à l'état métàllique par de l'hydrogène sec (réduction vers 650°-700°).

La détermination du rapport tungstène / exygène se ramène au dosage classique de 2 solutions de nitrate d'argent .

b) Mode opératoire

Le dosage s'effectue au moyen des 2 solutions suivantes : A/ Solution d'argent•thiocyanate de potassium :

40 grammes Ag SCN pour un litre d'eau distillée 300 grammes K SCN B/ Solution de KOH à 20 % contenant 20 g de CNK par litre

- 8 -

Pour faciliter l'attaque, le produit est d'abord finement broyé . Une prise d'essai de l'ordre de IOO mg est placée dans une fiole conique contenant 2/3 de réactif A et I/3 de réactif B . Cette fiole est munie d'un bouchon percé d'un trou afin d'éviter l'oxydation durant le chauffage qui se fait au moyen d'un bain-marie .

Pour permettre à l'argent métallique de se détacher plus facilement des grains d'oxyde au fur et à mesure de sa formation , un agitateur magnétique est utilisé avec , en plus , quelques billes de verre .La durée de l'attaque varie suivant les produits , entre I/4 d'heure et 3/4 d'heure .

Le contenu de la fiole est ensuite filtré sur verre fritté lavé avec une solution de SCNK puis à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions SCN⁻.L'argent métallique est redissout dans de l'acide nitrique au I/5 puis titré par une solution de sulfocyanure de potassium en présence de sels ferriques comme indicateur.

c) Sensibilité du dosage

La réaction de déplacement :

$$W_{I-x}^{4+}$$
 W_{x}^{6+} + 2 (I-x)Ag⁺ \rightarrow W^{6+} + 2(I-x) Ag[°]

étant quantitative , une prise d'eszai de IOO mg d'oxyde de formule générale WO_{2+v} fera apparaître une quantité d'argent A mg telle que :

$$A = 2(I - x) IO8 IO0$$
216 + I6x

- 9 -

Formule $A = mg d'argent déplacés
par IOO mg de produit<math>WO_3$ A = O $WO_2,88$ A = II $WO_2,70$ A = 28,56 WO_2 A = IOO Wo_2 A = 352

On a intérêt à opérer sur des prises d'essais plus importantes dans le cas de l'analyse des oxydes supérieurs α ou β (WO₃ et WO_{2,9}) La solubilisation de ces oxydes dans le réactif ne s'accompagnant en effet que d'un dépôt d'argent métal relativement faible.

2) ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Des clichés de rayons X ont été effectués en rayonnement monochromatique $\lambda\,K\,\alpha\,\,du\,$ cuivre en utilisant une chambre multiple Nonius sur chacun des produits obtenus .

Les paramètres calculés sont sensiblement ceux trouvés par GLEMSER et SAUER (6) .Le tableau suivant résume les résultats obtenus par ces auteurs ainsi que par HAGG et MAGNELI (7) (9) (I3) (I4) (I0)

Voici quelques valeurs trouvées pour A pour chacune des 4 phases

	Formule	Système cristalli	na	Paramètre b	es c	β
Phase α	wo ₃	Monoclinique	7,29Å	7,54Å	3,85Å	90°9
Phase β	^{WO} 2,90	Monoclinique	12,I Å	3,78Å	23,4 Å	95°
Phase y	^{WO} 2,72	Monoclinique	18,32 Å	3,79Å	14,04Å	II5°2
Phase δ	W0 ₂	Mooclinique	5,560Å	4,884Å	5,546Å	II8°93

Il convient de remarquer que cette méthode d'analyse radiocristalline ne permet pas de mettre en évidence la non stoechiomètrie des phases α et γ . En effet, pour chacune de ces 2 phases les clichés sont sensiblement identiques quelle que soit la formule du produit ce qui indique que la variation de composition chimique de ces phases reste faible.

Par contre pour la phase β , les spectres de rayons X des produits préparés à 625° indiquent un élargissement et un léger déplacement des raies par rapport aux diagrammes des produits de plus hautes températures (Tableau II) . Ce déplacement de raies confirme la variation de composition en fonction de la température de préparation observée par analyse chimique .

Cet examen des diagrammes de Debye Scherrer a permis de s'assurer que les produits analysés par notre méthode chimique étaient bien constitués par une seule phase solide .

Dans les tableaux I ,II , III et IV , nous avons groupé les résultats des dépouillements de ces spectres de rayons X .

			TABLEAU I	- PHASE C	z	
a =	7,29 Å	b = 7,54 Å	c =	3,85 Å	β_	= 90°9
N _{hk} :	$l = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \vartheta$	$hkl = h^2(0, 0)$	DI87) # k ² (0,0174) +	1 ² (0,0)67)

No	Intensité	h k l	N mesuré	N calculé				
I	m	001	0,066	0,067				
2	m	020	0,068	0,069				
3	m	200	0,072	0,074				
4	f	IOI	0,086	0,085				
5	f	2 I I	0,102	0,103				
6:	f	02I	0,136	0,136				
7	f	2 O I	0,I38	0,141				
8	m	220	0,145	0,144				
9	tf	I 2 I	0,155	0,155				
IO	m	22I	0,211	0,211				
II	f	002	0,266	0,268				
12	f	040	0,280	0,278				
13	m	I 4 0	0,295	0,295				
I4	f	400	0,302	0,299				
15	f	I I 2	0,305	0,304				
16	m	002	0,332	0,337				
17	m	I 2 2	0,351	0,356				
18	m	2 I 2	0,366	0,362				
19	f	222	0,406	0,412				
20	f	032	0,418	0,420				
21	f	I 3 2	0,443	0,443				
22	m	322	0,503	0,505				
m = mc	m = moyenne							

f = faible
tf = très faible

- I2 -

$\frac{\text{TABLEAU II} - \text{PHASE }\beta}{b = 3,78 \text{ } \beta} \text{ de haute température} (800° à 1000°)}$ a = I2,I Å b = 3,78 Å c = 23,4 β = 95° $N_{hk1} = \frac{4}{\lambda 2} \sin^2 \Theta_{hk1} = 0,00695h^2 + 0,070k^2 + 0,001841^2 + 0,00062 \text{ h1}$

N °	Intensité	h k 1	N mesuré	N calculé
I	f	006 301	0,065	0,066 0,0656
2	m	302	0,0675	0.067
3	F	OIO	0,070	0,070
4	m	$\begin{array}{c} 0 & \mathbf{I} & \mathbf{I} \\ 3 & 0 & \mathbf{\overline{3}} \end{array}$	0,074 0,074	0,072 0,075
5	m	0 I 2 I I 0 I 0 6	0,076 0,076 0,076	0,077 0,077 0,077
6	m	208 016 311	0,I37 0,I37 0,I37	0,I36 0,I36 0,I36
7	f	9 I O	0,138	0,137
8	m	3 I 3 I I 6	0,146 0,146	0,I45 0,I47
9	m	4 0 4	0,148	0,149
IO	m	2 I 8	0,206	0,206
II	f	504	0,215	0,214
12	m	2 O IO	0,230	0,226
IЗ	f	043	0,265	0,263
14	f	02I	0,2825	0,2818
f = f	aible	m = moyenne	F = f	orte

Pour le cliché de l'oxyde β obtenu à 625°, nous constatons une séparation de certaines raies qui sont pratiquement confondues sur le diagramme des oxydes préparés à 800°-1000°. En particulier cette sépa ration est observée pour les groupes de raies 208 et 313 016 116

3 I I

a = 18,32 Å	b = 3,79 Å	c = I4,04 Å	$\beta = II5^{\circ}2$
$N_{hkl} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \Theta_{hkl} =$	$0,036 h^2 + 0,07$	k^{2} + 0,012 1^{2} +	0,0055 hl

N?	Intensité	hkl	N mesuré	N calculé
I	F	 T I I	0,067	0,063
2	m	ΟΙΟ	0,073	0,070
3	m	OII	0,083	0,082
4	f	0 I 2	0,115	0,118
5	f	Тоз	0,130	0,128
6	mF	Ī I 2	0,140	0,143
7	mF	200	0,145	0,144
8	mF	2 0 I	0,150	0,145
9	tf	2 Q I	0,1625	0,167
IO	f	0 I 3	0,182	0,178
II	m	0 0 4	0,190	0,192
12	m	202	0,206	0,214
13	m	2 03	0,215	0,219
I4	F	I 0 4	0,250	0,250
15	tf	204	0,297	0,292
16	tf	I 0 3	0,310	0,309
17	tf	022	0,327	0,328
18	m	2 I 3	0,345	0,351
19	m	3 O I	0,360	0,352
20 -	m	3 I I	0,3925	0,390
21	m	302	0,406	0,405
F = f $mF = m$ $m = m$	orte oyenne forte oyenne	f tf	= faible = très faible	

<u>TABLEAU IV - PHASE δ</u>

a = 5,560 Å b = 4,884 Å c = 5,546 Å β = II8°93 N_{hkl} = $\frac{4}{\lambda^2}$ sin² \circ_{hkl} = 0,043 h² + 0,419 k² + 0,043 l² + 0,043 hl

N °	Intensité	h k l	N mesuré	N calculé
I	TF	IIO	0,083	0,084
2	m	ΙΟΙ	0.125	0,129
3	TF	002	0,167	0,167
4	F	200	0,175	0.172
5	m	2 I O	0,208	0,212
6	f	I 0 2	0,212	0,215
7	m	II2	0,292	0,296
8	m	I 3 0	0,297	0,301
9	TF	022	0,333	0,339
IO	F	202	0,339	0,339
II	F	I 2 Ī	0,342	0,342
12	m	3 Ī I	0,345	0,343
13	m	32 I	0,350	0,344
I4	tf	300	0,392	0,387
I5	TF	I O 3	0,418	0,420
16	m	3 Ī 2	0,462	0,468
17	m	II3	0,500	0,506
18	m	220	0,512	0,516
I9	F	332	0,542	0,554
20	f	22 I	0,555	0,557
21	m	I 3 0	0,589	0,559
22	m	IЗI	0,604	0,600
23	F	004	0,663	0,670
24	F	222	0,682	0,683
25	m	I O 4	0,708	0,713
TF = t	très forte	f	= faible	
F = f	fo rte	tí	: = très faibl	le
m = n	noyenne			

- CHAPITRE III -

ETUDE DES REACTIONS D'OXYDOREDUCTION

ET DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

Les 4 phases α , β , γ et δ réagissent au dessus de 600° avec le mélange gazeux suivant les équilibres représentés schématiquement par :

α	+	^н 2	1	β	+	^H 2 ^O	(I)
β	+	^H 2		እ	+	н ₂ 0	(2)
γ	÷	^H 2	5	δ	+	H ₂ 0	(3)
δ	+	н ₂	5	Ψa	+	H ₂ 0	(4)

Seul le W_{α} est considéré ici (W_{α} cubique centré a = 3,156 Å) En effet , la variété de tungstène désignée sous le nom de W_{β} (cubique complexe a = 5,038 Å) n'est stable qu'en dessous de 550°(15)

Chacun de ces équilibres est caractérisé par une constante K_I , K_2 , K_3 , K_4 (K étant le rapport p H_2 0 / p H_2) qui est une fonction de la température .

Si nous considérons l'une de ces réactions dans laquelle 2 phases sont en équilibre avec l'hydrogène et la vapeur d'eau , la règle de Gibbs nous donnera la variance du système : $V = C + I - \varphi$

- C , le nombre de constituants indépendants du système est égal à 3 : oxygène , hydrogène et tungstène .
- , le nombre de phases est égal à 3 : I phase gazeuse , 2 phases solides .

La variance V = 3 + I - 3 = I .Le système est univarient .

Si maintenant nous appliquons cette même règle pour une seule phase solide en équilibre dans son domaine avec le mélange gazeux hydrogène vapeur d'eau :

C , nombre de constituants indépendants sera égal à 3 φ , nombre de phases égal à 2 V = 3 + I - 2 = 2 . Le système est bivarient .

Il existe donc une relation entre la température t , la composition gazeuse p $H_2O / p H_2$ et une 3ème variable qui est la composition chimique de la phase solide .

Autrement dit , la composition chimique des oxydes de tungstème est une fonction de la température et du rapport p $H_2^0 / p H_2^o$ ou , ce qui revient au même , à la pression partielle d'oxygène d'équilibre . Ce résultate est très général , il peut être énoncé comme suit : la composition chimique d'un exyde M O (M métal bivalent) dépend de 2 facteurs d'équilibre - la température et la pression partielle d'oxygène d'équilibre .

Dans de nombreux cas , cette variation de composition chimique est si faible qu'elle ne peut être mise en évidence par analyse chimique , c'est le cas des oxydes stoechiomètriques .Cependant cette très faible variation de composition peut être décelée indirectement par mesure de la conductivité électrique - grandeur très sensible aux variations minimes de composition .

C'est ainsi que nous avons été amenés à faire varier systématiquement la teneur en eau du mélange gazeux pour des températures différentes .

I°) <u>VARIATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE EN FONCTION DU RAPPORT</u> $p H_2^0$ Les résultats expérimentaux sont indiqués dans les figures 2 , 3 et 4 et les tableaux V , VI et VII .

La variation de x dans la formule WO_{2+x} de l'oxyde est suivie pour les 3 températures de 626°, 832° et IOO2°, en fonction de la teneur en hydrogène .Les paliers de ces courbes isothermes correspondent aux domaines de stabilité des phases α , β , γ et δ .Les discontinuités de ces courbes correspondent aux valœurs du rapport p H₂O / p H₂ pour lesquelles deux phases solides sont en équilibre.

Les atmosphères très riches en eau ont été réalisées en remplacant l'hydrogène par un mélange Azote-Hydrogène dont la composition a été préalablement déterminée (16)

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est déterminé expérimentalement : 2 préparations effectuées dans des conditions de température et d'atmosphère gazeuse rigoureusement identiques mais avec des temps différents différents doivent conduire à des corps de même composition chimique .

- I8 -

TABLEAU V		Température	626*
-----------	--	-------------	------

.

% н ₂	A = mg d'Ag déplacés par IOO mg de produit	$x = \frac{100 - A}{100 + 0,07 A}$	Formule ^{WO} 2+x	Phase
96 84 68 56	100,7 100,2 100,2 100,0	0	₩ ⁰ 2,0	δ
54 50 44 39 30 24 22	32,57 27,62 28,95 27,51 29,60 26,90 22,31	0,659 0,710 0,696 0,711 0,690 0,718 0,765	W0 W02,659 W02,710 W02,696 W02,711 W02,690 W02,718 W02,718 W02,765	δ + γ γ
19 17	16,21 13,60	0,828 0,856	WO _{2,828} WO _{2,856}	ß
I6 I0 7,9 5,9 2,6	I,90 I,7I I,I2 O,98 O,98	0,979 0,981 0,988 0,989 0,989	W02,9 W02,98I W02,988 W02,988 W02,989 W02,989	r,

- 19 -



% н ₂	A = mg d'Ag déplacés par IOO mg de produit	$\mathbf{x} = \frac{100 - A}{100 + 0,07 A}$	Formule ^{WO} 2+x	Phase
85 % 84 79 76 50 45,5	350 352 100 100,9 102 101	0	^{WO} 2,00	Ψ _α δ
44 40,6 38,5 32 20,4 10,7 10 8,8 6,2 4,5 2,8 1,2	3I,3 32,3 3I 28,56 29,8 24,8 22,3 I4,9 I5,4 I3,6 I4,9 2	0,672 0,675 0,700 0,688 0,739 0,739 0,760 0,840 0,835 0,866 0,842 0,978	WO2,672 WO2,662 WO2,675 WO2,700 WO2,688 WO2,739 WO2,840 WO2,840 WO2,835 WO2,866 WO2,842 WO2,842	γ γ + β β α

TABLEAU VI - Température de 836°

- 20 -



% ^н 2	A = mg d'Ag d'olacés par 100 mg de produit	$x = \frac{100 - A}{100 + 0,07 A}$	Formule	Phase
74 73 72	A = 350 350 352		W	Wα
69 65 52 46 43 41,5	100 100 100,1 100,6 100,2 100	x = 0	₩0 ₂	δ
38 31 22 9 7 6	29,85 28,39 28,62 27,9 27,3 21,30	0,687 0,700 0,700 0,701 0,713 0,775	WO2,687 WO2,700 WO2,701 WO2,707 WO2,707 WO2,713	γ γ + β
5 4 3 2 I,4	II,I8 II,5 II,02 I0,0 I0,03	0,88I 0,878 0,882 0,893 0,893	WO2,88I WO2,878 WO2,882 WO2,883 WO2,893 WO2,893	β
I,I	I,49	0,984	^{WO} 2,984	α

TABLEAU VII - Température de I002°

•



Il n'a pas été possible de préparer des produits au dessus de IOOO° par suite de la sublimation des oxydes de tungstène . Au dessous de 800°, les réactions d'oxydoréduction deviennent assez lentes et il a été nécessaire d'utiliser des produits de départ assez finement divisés : acide tungstique ou paratungstate d'ammonium . A la température de 626°, le passage au tungstène α est très lent .

Il est à noter que certaines préparations présentent des anomalies au point de vue de la composition chimique .Les clichés de rayons X nous ont montré qu'il s'agissait de produits biphasés . En particulier il est difficile de préparer un oxyde α rigoureusement monophasé à haute température dans une atmosphère H_2-H_2O très riche en eau . L'hydrogène et la vepeur d'eau ont des vitesses de diffusion très différentes : l'hydrogène passe préférentiellement dans le grain d'oxyde de tungstène et le réduit dans sa partie centrale alors que la partie périphirique , en contact avec la vapeur d'eau reste plus oxydée . C'est ainsi que la limite inférieure de composition chimique de la parte α définie par la formule $WO_{2,98}$ ne peut être déterminée avec une très grande précision .Les clichés de rayons X indiquent qu'au voisinage de la limite les produits contiennent déjà des traces de phase β .

2°) DIAGRAMME TUNGSTENE-OXYGENE

Ces résultats permettent de définir l'étendue des domaines de stabilité des quatre phases α , β , γ et δ dans le diagramme Tungstène-Oxygène (Figure 5) dans lequel la composition de l'oxyde WO_{2+x} est définie par x :

- 22 -



La phase α possède un domaine limité par les 2 compositions WO₃ (couleur jaune) et WO_{2.98} (jaune verdâtre) (Tableau VIII)

La variation de composition de la phase β bleue est essentiellement fonction de la température : de WO_{2,83} à 626° à WO_{2,90} à IOO2°. Cette variation de composition chimique est confirmée par une légère différence , dans lles diagrammes de rayons X , des •xydes de haute et de basse température .

La phase γ , violette (domaine WO_{2,72} à WO_{2,66}) correspond sensiblement aux oxydes formulés W₄O₁₁ par VAN LIEMPT (2) et W₃O₈ par SCHENC et RABES (5).

 E_nfin l'oxyde δ , de couleur brune , ne présente pas d'écart à la composition stoechiomètrique WO_2 .

3°) DIAGRAMME DE CHAUDRON

La figure & représente la position des domaines de stabilité des 4 phases α , β , γ , δ et du tungstène métal(W_{α}) dans le diagramme de Chaudron (t° C,% H₂).

Il résulte de ce diagramme que l'on peut calculer pour chacune des trois températures (626°, 836° et IOO2°) les valeurs des consta tes d'équilibre K = p $H_0O / p H_0$ des réactions suivantes :

α	+	^Н 2	1	β	+	H20	κ _I
β	+	^H 2	Ţ	እ	+	^H 2 ⁰	К2
γ	+	Н2	\$	δ	+	^H 2 ⁰	К _З
δ	+	^H 2	1	₩a	+	H20	К ₄

Ces valeurs sont indiquées dans le tableau IX à partir duquel nous avons tracé les courbes de variation de K_I , K_2 , K_3 et K_4 en fonc-tion de la température absolue (Figure 7).



		Température 626°	Température 836°	Température IOO2°
hase	Cemposition limite	^{WO} 3 ^{-WO} 2,98	W0 ₃ -W0 _{2,98}	^{WO} 3- ^{WO} 2,98
α	Passage α≒β	$% H_2^{0=} 85$ $% H_2^{2} = 15$	$% H_2^{0} = 98$ $% H_2^{2} = 2$	$% H_2 0 = 99.4$ $% H_2 = 0.6$.
hase	Composition limite	^{WO} 2,85 ^{-WO} 2,83	^{WO} 2,86 ^{-WO} 2,84	^{WO} 2,90 ^{-WO} 2,87
β	Passagte β≒γ	$% H_2^{0} = 78$ $% H_2^{2} = 22$	% H ₂ O= 9I % H ₂ = 9	$% H_2^0 = 94$ $% H_2^2 = 6$
	Composition limite	^{WO} 2,72 ^{-WO} 2,70	^{WO} 2,72 ^{-WO} 2,66	^{WO} 2,7I ^{-WO} 2,69
γ γ	Passage γ⇔δ	% $H_2^{0=} 45$ % $H_2^{=} 55$	$% H_2^{0=} 55$ $% H_2^{2} = 45$	$% H_2^{0} = 60$ $% H_2^{2} = 40$
lase	C _o mposition limite	^{WO} 2,00	^{WO} 2,00	^{WO} 2,00
δ	Passage δ≒₩ _α	$% H_2^{0=5}$ % H_2^{=95}	% H ₂ O= 19 % H ₂ = 81	$% H_2^{0=30} = 30$ $% H_2^{2} = 70$
		1	1	

TABLEAU VIII

•

100 million (1990)



ΤA	ΒL	EA	U	IΧ
Contraction of the local division of the loc		_	_	_

$t = 626^{\circ}$ $\frac{I}{T} IO^{3} = I, II$	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ $K_{I} = \frac{85}{15}$ $\log K_{\overline{I}}^{0},756$	$\beta \leftrightarrows \mathbf{\hat{y}}$ $K_2 = \frac{78}{22}$ $\log K_{\overline{2}} 0,550$	$\gamma \rightleftharpoons \delta$ $K_3 = \frac{45}{55}$ $\log K_{\overline{3}} = 0,088$	$\delta \leftrightarrows W_{\alpha}$ $K_{4} = \frac{5}{95}$ $\log K_{4} = -1,2$
$t = 836^{\circ}$ $\frac{I}{T} IO^{3} = 0,90$	$\alpha \approx \beta$ $K_{I} = \frac{98}{2}$ $\log K_{I} = I,69$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$ $K_2 = \frac{91}{9}$ $\log K_2 = 1,005$	$\gamma = \delta$ $K_3 = \frac{55}{45}$ $\log K_3 = 0,088$	$\delta \hookrightarrow W_{\alpha}$ $K_{4} = \frac{19}{81}$ $\log K_{4} = -0,63$
t = 1002° <u>I</u> 10 ³ =0,785 T	$\alpha \rightleftharpoons \beta$ $K_{I} = \frac{99}{0,6}$ $\log K_{I} = 1,845$	$\beta \rightleftharpoons \gamma$ $K_2 = \frac{94}{6}$ $\log K_2 = I, I95$	$\gamma = \delta$ $K_3 = \frac{60}{40}$ $\log K_3 = 0, 176$	$\delta \rightleftharpoons W_{\alpha}$ $K_{4} = \frac{30}{70}$ $1 \circ g K_{4} = -0,368$

Les variation de ces constantes d'équilibre correspondent aux équations :

log	κI	11	$-\frac{4000}{T}$	+	5,29
log	К2	=	- <u>2130</u> T	÷	2,92
log	Кз	=	- <u>860</u> T	+	0,86
log	К ₄	=	- <u>2250</u> T	+	I,39

Les valeurs de K_3 et K_4 sont sensiblement celles déjà indiquées par CHAUDRON (I) et VAN LIEMPT (I7) (I8)

- CHAPITRE IV -

VARIATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

DES QUATRE PHASES α , β , χ et $\hat{\partial}$

Dans le chapitre précédent , nous avions montré que la composition chimique des oxydes de tungstène était fonction de deux facteurs d'équilibre : température et pression partielle d'oxygène . Nous allons maintenant voir comment varie la conductivité de ces quatre phases en fonction de ces deux mêmes facteurs d'équilibre .

A - PRINCIPE DE LA METHODE

Une fine pellicule d'oxyde de tungstène est déposée sur une plaquette isolante en oxyde de béryllium . Nous avons choisi ce matériau parce qu'il n'est pas attaqué par les oxydes de tungstène à haute température .

La plaquette est fixée à ses extrémités par 2 fils de résistance négligeable à une longue tige de silice qui permettra de la placer facilement dans l'encennte du four .

Par l'intermédiaire de ces 2 fils de résistance, on mesure la variation de la conductivité de l'oxyde de tungstène déposé sous forme de peinture sur la plaquette d'oxyde de béryllium .

- 26 -

La résistance mesurée ne représente pas la résistance réelle de l'oxyde, mais une résistance relative qui est fonction de la dimension des grains et de l'état de frittage du produit . Nous supposons, ce qui est vérifié par la reproductibilité des expériences isothermes, que, dans un domaine monophasé, l'état de frittage reste constant .Les variations de résistance, mesurées en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre, représentent donc exactement les variations de la résistance réelle .

Nous pouvons donc , pour chaque oxyde , déterminer les courbes isothermes : $R_{oxyde} = f (p O_2)$.

B - RESULTATS OBTENUS

Pour chacune des quatre phases α , β , γ et δ nous avons fait varier tour à tour les deux facteurs d'équilibre : pression d'oxygène et température .

I: PHASE α

I°) <u>Variation de la résistance en fonction de p</u>O₂ à température <u>constante</u>

a) Variation de log R en fonction du pourcentage d'hydrogène (Tableau X Figure 8) : En nous basant sur le diagramme de Chaudron (Chapitre III, figure 6) nous avons suivi la variation de la résistance de la phase α dans toute l'étendue de son domaine pour les quatre températures suivantes : 532°, 630°, 730° et 830° C :

La courbe log $R = f (\% H_2)$ (figure 8) indique que la résistance de la phase α diminue quand le pourcentage d'hydrogèneaugmente .

Les droites obtenues pour ces quatre températures sont sensiblement parallèlas deux à deux. Les coefficients angulaires sont donnés



Variation de la résistance en fonction du pourcentage d'hydrogène

5	32°		630°			73 0	0		832	>
% н ₂	R 🗘 log R	¥ н ₂	R 🎧	log R	% Н ₂	R	log R	% Н ₂	R ∠3	L∙gR
0,77	650 2,8I	0,77	510	2,70	0,77	300	2,47	0,77	6I	I,78
I5	380 2,58	6	37I	2,57	2	220	2,34	2	37,5	I,57
20	300 2,47	15	240	2,38	5	80	I,90			

TABLEAU XII - PHASE &

Variation de log R à 4 températures en fonction de log p O_2

			Températures		
Oxvaène		532°	630°	730°	830°
	log pO ₂ R ohms log R	6 795.000 5,90	0 28I.000 5,45	0 43.700 4 ,6 5	0 14.800 4.17
Azote ^{uRu}	log p O ₂ R ohms log R	- 4 I58.500 5,20	- 4 27.600 4,44	- 4 I0.950 4,04	- 4 3.7I0 3,57
Mélan- ge	log p O ₂ R ohms log R	- 22,67 I.950 3,29	- 19,93 I.200 3,08	- 15,49 126 2,1	- II 200 2,3
^N 2 ^{-H} 2 à 2,4% d ^{;H} 2	log p O ₂ R ohms log R	- 24,3I 2.195 3,34	- 20,53 980 2,99	- 16,52 930 1,97	- 13,4 110 2,04
	log p O ₂ R ohms log R			- 17,32 59 I,77	



dans le tableau XI

TABLEAU XI

Température	532°	630°	730°	830°
Coefficient angulaire a	- 0,016	- 0,022	- 0,10	- 0,16

La courbe a =f (t) (figure 9) est en accord avec les travaux de UEDA et ICHINOKAWA (I9) ainsi que FOEX (20) et DUNN (21) .Ces auteurs ont signalé un changement de structure de la phase α entre 700° et 720° qui passe de la forme monoclinique à la forme quadratique.

b) <u>Variation de log R en fonction de la pression d'oxygène</u> (Tableau XII Figure IO) . Nous quons tracé les courbes log R = f (log p O_2) . A partir de 700° les courbes sont des droites parallèles de coefficient angulaire a = 0,16 et R_{phase} α ⁼ p $O_2^{O,16}$ L'oxyde WO₃ est un semi conducteur du type n comme ZnO .

Une expérience similaire (Tableau XIII Figure II) nous a permis de vérifier les résultats obtenus dans le chapitre précédent . En effet, à 730° dès que le pourcentage d'hydrogène dépasse 6 % (chapitre III Figure 6) on quitte le domaine de stabilité de la phase α pour entrer dans celui de la phase β .Ce passage de la phase α à la phase β se manifeste par une brusque de la résistance qui passe de IO5 ohms pour log p $O_2 = -16,92$ à II,5 ohms pour log p O_2 (- 17,76) (Tableau XIII) .



OxygèneAzote"R"Mélange N_2 -H $_2$ à 2,4% d'H $_2$ log p O_2 0- 4'832°R ohms14.800log R4,173,502,04		. usouge ue	tu pilase ∞ i	a ra huase	۲			
1 • g p 0 0 - 4 - I3,4 - I4,I '832 • R ohms I4.800 3.160 II0 I7,8 1 og R 4,I7 3,50 2,04 I,25			Oxygène	Azote"R"	Mélar	nge N2-H2à	2,4% d'H	1 ₂
	¹ 832°	l•g p O ₂ R ohms log R	0 I4.800 4,I7	- 4 3.I60 3,50		- 13,4 110 2,04	- I4,I I7,8 I,25	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	730°	log p O ₂ R ohms log R	0 I26.000 5,I0	- 4 I4.I50 4,45	-I5,59 200 2,3	-16,92 105 2,02	-I7,54 53,6 I,73	-17,7 II,5 I,06

TABLEAU XIII

Passage de la phase α à la phase β

TABLEAU XIV Phase α

Variation de la résistance dans l'oxygène , dans l'azote R et dans le mélange N_0H_0 en fonction de la température

£ £	Température	$\frac{1}{T}$ 10 ³	R ohms	-log R⊻log σ
Oxygène	650°	I,08	3.540.000	- 6,55
	690°	I,04	I.660.000	- 6,22
	730°	I,0	850.000	- 5,93
	756°	0,97	590.000	- 5,77
	800°	0,93	330.000	- 5,52
Azote "R"	650°	I,08	II5.000	- 5,06
	690°	I,04	63.000	- 4,80
	730°	I,0	39.000	- 4,59
	756°	0,97	25.000	- 4,40
	800°	0,93	II.500	- 4,06
Mélange Azote- Hydrogène à I,8% H ₂	650° 690° 730° 756° 800°	I,08 I,04 I,0 0,97 0,93	500 308 195 I38 I5,6	- 2,70 - 2,49 - 2,29 - 2,14 - 1,95

2°) <u>Variation de la résistance en fonction de la température</u>

(Tableau XIV Figure I2) Nous avons étudié la variation de la résistance de la phase α en fonction de la température dans 3 gaz différents : l'oxygène , l'azote "R" et un mélange N₂-H₂ à 6 I,6 % d'H₂ .

Les courbes obtenues sont des droites dont nous avons calculé les coefficients angulaires ainsi que les énergies d'activation :

> pour N₂H₂ a = -5,0 $\varepsilon = +22,7$ Kcal pour l'azote"R" a = -6,6 $\varepsilon = +30,03$ Kcal po<u>u</u>r l'oxygène a = -6,8 $\varepsilon = +30,9$ Kcal

Ces droites ne sont pas parallèles . En effet , la composition chimique de l'oxyde α varie un peu en fonction de la température il est normal que cette variation de formule entraine une variation de la résistance électrique .

2 • PHASE β

[°) Variation de la résistance en fonction de p 0, à température

Constante

Pour les 3 températures de 832° ,700° et 532° , nous avons fait varier la phase β dans les limites de son domaine .

Le tableau XV et la figure I3 indiquent que la résistance augmente quand la pression partielle d'oxygène augmente . La phase β est donc un semi-conducteur du type n .

PHASE B

<u>TABLEAU XV</u> - Variation de la résistance en fonction du % H₂

832°	% H ₂	3 %	6 %	9 %
	R ohms	12,1	IO,9	10,0
	log R	I,08	I,04	1,0
700°	% H ₂	8 %	I2 %	I5 %
	R ohms	7,4	7,25	7,0
	log R	0,87	0,86	0,85
532°	% H ₂ R ohms log R	25 % 5,92 0,772	27 % 5,90 0,770	

TABLEAU XVI - Variation de la résistance en fonction de la température

Température	$\frac{1}{T}$ 10 ³	R ohms	- log R 🛀 log 🖵
902°	0,85	9,7	- 0,986
886°	0,86	9,5	- 0,980
8I8°	0,915	9,2	- 0,965
798°	0,935	9,1	- 0,9 60
774°	0,960	9,0	- 0,9 4
748°	0,980	8,9	- 0,948



2°) Variation de la résistance en fonction de la température

Nous nous sommes placés de manière à avoir un pourcentage d'hydrogène de 7 % et nous avons fait varier la température dans toute l'étendue du domaine de stabilité de cette phase (Tableau XVI Figure I4) .Le coefficient angulaire de la droite obtenue est a = 0.27 et l'énergie d'activation est de ε = - I.2 Kcal.

La phase β se comporte donc comme un métal : sa résistance augmente quand la température augmente .

3 . PHASE χ

I°) <u>Variation de la résistance en fonction de p</u>O₂ à température

<u>constante</u>

Pour les 3 températures de 946°, 836° et 700°, nous avons suivi les variations du logarithme de la résistance en fonction du pourcentage d'hydrogène dans toute l'étendue du domaine de stabilité de cette phase (Tableau XVII Figure I5).

La résistance diminue quand le pourcentage d'hydrogène augmente (ou quand la pression d'oxygène diminue) .La phase n'est pas stoechiomètrique ce que nous avions déjà mis en évidence par analyse chimique. C'est un semi-conducteur du type n

2°) Variation de la résistance en fonction de la température

(Tableau XVIII Figure I6) . Nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales de 30 % d'hydrogène de manière à être vers le s.

TABLEAU XVII Variation de la résistance en fonction du pourcentage d'H2

And the second s			
	% н ₂	R ohms	log R
	40	20.0	T 600
	48	38,0	1,580
700°C	30	38,I	I,58I
	I8	38,2	I,583
	41,5	42,5	I,630
836°C	34	43,5	I,638
830 °C	30	43,6	I,640
	25	44,0	I,645
	16	44,7	I,650
	38	46,7	I,678
	35	48,0	I,680
946 °C	30	49,0	I,690
100	27	50,0	I,700
	21	50,5	I,705
	12	52,5	I,720

<u>TABLEAU XVIII</u> - Variation de la résistance en fonction de la température

Tempórature	$\frac{1}{T}$ 10 ³	R ohms	- log R ⊻ log 🖵
8I2°C	0,92	42,5	- I,63
788°	0,94	42	- I,62
668°	I,06	36,5	- I,56
658°	I,07	36	- I,55
5 92°	I,I6	33	- I, 52
582°	I,I7	32	- I,50
532°	I,24	30	- I,47

- 34 -



milieu du domaine de stabilité de cette phase .

La courbe (Figure I6) indique que la résistance augmente quand la température augmente . Nous avons calculé la pente de cette droite a = 0,5 et l'énergie d'activation ε = - 2,2 Kcal .

La phase γ se comporte aussi comme un métal puisque sa résistance augmente avec la température . On peut donc la rappéecher de la phase β qui a un comportement analogue .

4 . PHASE **b**

I°) <u>Variation de la résistance en fonction de p</u> O₂ à température <u>constante</u>

(Tableau XIX) Dans toute l'étendue de son domaine à la température de 940° la résistance de la phase δ reste à peu près constante quel que soit le pourcentage d'hydrogène (domaine limité entre 50 % et 73 % d'hydrogène à cette température) .Ceci confirme nos résultats précédents dans lesquels nous avions trouvé que la phase δ ne s'écartait pratiquement pas de la composition stoechiomètrique WO_{2.0}

2°) Variation de la résistance en fonction de la température

(Tableau MX) La résistance diminue quand la température augmente. La droite représentant les variations du logarithme de la résistance en fonction de $\underline{10}^3$ a pour coefficient angulaire a = - 0,26 . L'énergie d'activation calculée est $\varepsilon = 1,18$ Kcal .

- 35 -

PHASE δ

<u>TABLEAU XIX</u> - Variation de la résistance en fonction du pourcentage d'hydrogène

400 Nor 60 100 100 000 400 000 400 000	% Hydrogène	Résistance (ohms)	lcg R
942° C	72 66 54 50	550 555 560 560	2,74 2,745 2,75 2,75 2,75

TABLEAU XX - Variation de la résistance en fonction de la température

Température	$\frac{1}{T}$ 10 ³	^R ohms	- log R № log 🦈
954°	0,82	760	- 2,88
886°	0,87	885	- 2,95
8I2°	0,93	905	- 2,955
798°	0,935	910	- 2,96
734°	0,990	950	- 2,978
736°	0,992	952	- 2,980
678°	I,05	980	- 2,99
620°	I,12	1060	- 3,025
616°	I,I3	1050	- 3,0 2 0
592°	I,16	IIOO	- 3,04
564°	I,19	1195	- 3,07

Nous avons résumé les résultats de ce chapitre dans le tableau XXI :

	Phase α	Phaseß	Phase X	Phase δ
Type de semi-con- ducteur	n	n	n	ne varie presque pas en fonction de p O ₂
Variation de la résistance en fonction de la température	varie comme un oxyde	varie comme un métal	varie comme un métal	varie comme un oxyde

.

TABLEAU XXI

- 37 -

- CHAPITRE V -

DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION

DES DIFFERENTS OXYDES

GRIFFIS (22) a déterminé par mesure directe par combustion les enthalpies de formation AH_{f298}° des oxydes β , γ et δ (23)(24)

Les équations :

(I)	α	+	^H 2	\$⇒ β	+	H ₂ 0
(2)	β	+	^H 2	⇒γ	+	H ₂ 0
(3)	γ	+	^H 2	\$ δ	+	H20
(4)	δ	+	Н2	⇔ Wα	+	H ₂ 0

pour lesquelles nous avions calculé :

log	ĸI	1	-	<u>4000</u> T	+	5,29
log	к2	11		<u>2130</u> T	+	2,92
10g	кз	Ħ	-	<u>860</u> T	+	0,858
log	к ₄	,=	-	<u>2250</u> T	+	I,39

peuvent se mettre sous la forme :

$$\log K_{p} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{4.57 T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{4.57}$$

La conmaissance des constantes d'équilibre nous permet de calculer les enthalpies de formation de ces différents oxydes pour plusieurs températures .

- 38 -

I°) Enthalpie de formation de WO2.90

Pour l'équilibre (I)

$$10 WO_3 + H_2 \approx 10 WO_{2,90} + H_20$$

On a :
$$\log \frac{p H_2 O}{p H_2} - \frac{A H_T}{4,57 T} + \frac{A S_T}{4,57} = -\frac{4000}{T} + 5,29$$

d'nù :

$$M_{T}^{\circ}$$
 (I) = 18,20 Kcal

L'expérience montre que ΔH_T° est à peu près constant en fonction de la température .

$$\Delta H_{T}^{\circ}(I) = IO \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,90}) + \Delta H_{fT}^{\circ}(H_{2}O) - IO \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{3})$$

en désignant par ΔH_{fT}° les enthalpies de formation des diffe

érents oxydes à la température T et sous la pression de I atmosphère .

Ces enthalpies de formation pour H_2O et WO_3 sont bien connues en fonction de la température (27) et (26) Tableau (1) et Tableau (2)

TABLEAU (I)

H₀O (gaz) Enthalpies de formation en fonction de la température

Température	298° K	800° K	1000° K	1200° K
Δ H [°] f	- 57,80	- 58,88	- 5 9 ,2I	- 59,50
Kcal/mole				

TABLEAU 2

WO3 (solide) Enthalpies de formation en fonction de la température

Température	298° К	800° K	1000° K	1200° K
た H _f Kcal/mole	- 200,85	- 199,10	- 198,15	- 197,I

On en déduit immédiatement , à chaque température , l'enthalpie de formation de $WO_{2.90}$ par la relation :

$$\Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,90}) = \frac{I}{IO} \left[\Delta H_{T}^{\circ}(I) - \left(\Delta H_{fT}^{\circ}(H_{2}O) - IO \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{3}) \right) \right]$$

d'où le tableau N° XXII :

TABLEAU XXII

WO2.90 (solide) Enthalpies de formation en fonction de la température

Température	298° K	800° K	1000° K	1200° K
ΛΗ _f Kcal/mole	- I93,2	- I9I , 7	- I90,4	- 189,33

L'enthalpie de formation standart ΔH_{298}° ainsi trouvée est en bon accord avec celle déterminée par GRIFFIS (22) par Combustion soit : - I93 ⁺ I Kcal • en accord avec L. WOHLER et P. GUNTHER (23) ainsi que d'autres auteurs (24) (25) (26) 2°) Enthalpie de formation de la phase χ

Le calcul de l'enthalpie de formation sera fait pour la composition moyenne de cette phase : $WO_{2.70}$

L'équilibre (2) s'écrit :
(2) 5 WO_{2,90} + H₂
$$\Rightarrow$$
 5 WO_{2,70} + H₂⁰
aveclog $\frac{p}{p} \frac{H_2O}{p} = \frac{-AH_T^{\circ}}{4,57} + \frac{\Delta S_T^{\circ}}{4,57} = -\frac{2130}{T} + 2,92$
d'où $\Delta H_T^{\circ}(2) = 13,34$ Kcal
On a :
 $\Delta H_T^{\circ}(2) = 5 \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,7}) + \Delta H_{fT}^{\circ}(H_2O) - 5 \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,90})$
d'où $\Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,7}) = \frac{1}{5} [\Delta H_T^{\circ}(2) - \Delta H_{fT}^{\circ}(H_2O) + 5\Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,9})]$
les valeurs de $\Delta H_{fT}^{\circ}(H_2O)$ et $\Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2,9})$ sont fournies par les tableaux I et XXII

D'où les résultats suivants : (Tableau n° XXIII)

TABLEAU Nº XXIII

WO_{2.70}(solide) .Enthalpies de formation en fonction de la température

Température	298° K	800° K	1000° K	1200° K
ک H [°] f Kcal/mole	- 179,I	- 177,2	- 175,89	- 174,7

La valeur trouvée par GRIFFIS (28) pour l'enthalpie de formation standart se rapporte à l'oxyde de composition $WO_{2,72}$ · Pour comparer cette valeur à celle calculée par équilibre il faut considérer l'équation :

 $\frac{50}{9}$ WO_{2,90} + H₂ \Leftrightarrow $\frac{50}{9}$ WO_{2,92} + H₂O

le calcul fait pour cette équation indique que :

$$\Delta H_{f298^{\circ}K}^{\circ}(WO_{2,72}) = - 181,5 \text{ Kcal}$$

cette valeur est proche de la valeur de - I83 ⁺ I trouvée par GRIFFIS (28) .

3°) Enthalpie de formation de WO₂

Nous nous servirons de la réaction (4)

(4)
$$\frac{1}{2}$$
 WO₂ + H₂ \Rightarrow $\frac{1}{2}$ W α + H₂O
avec log $\frac{p H_2O}{p H_2} = \frac{-\Delta H_T^{\circ}}{5,57 T} + \frac{\Delta S^{\circ}T}{4,57} = -\frac{2250}{T} + 1,39$

Or ΔH_{T}° (4) = 10,28 Kcal

d'où $\Delta H_{T}^{\circ}(4) = \Delta H_{fT}^{\circ}(H_{2}^{\circ}) - \frac{I}{2} \Delta H_{fT}^{\circ}(WO_{2}^{\circ})$

D'après le tableau (I), nous déduisons les valeurs de l'enthalpie de formation de WO₂ en fonction de la température .

TABLEAU Nº XXIV

WO_{2.0}(solide) Enthalpies de formation en fonction de la température

Température	298° K	800° K	1000° K	1200° K	
▲ H [°] f Kcal/mole	- I36,2	- I38,4	- 139,0	- 139,6	

La valeur de l'enthalpie de formation standart calculée (- I36,2 Kcal) est en très bon accord avec celle déterminée par GRIFFIS (29) par combustion soit : - I35 ⁺ I Kcal

Nous avons réuni dans le tableau N° XXV les enthalpies de formation des oxydes de tungstène calculées à partir des équilibres et celles déterminées par GRIFFIS (28) et (29) par mesures calorimètriques à partir des réactions de combustion .

TABLEAU Nº XXV

Oxyde	Enthalpie de formation standart (par combustion) (Kcal/mole)	Enthalpie de formation standart (à partir des équilibres) (Kcal/mªle)
^{WO} 2,90	– I93 <u>+</u> I	- 193 , 2
(WO2,70		- 179,1
(WO _{2,72}	- I83 <u>+</u> I	- 181,5
^{WO} 2,0	- I35 <u>+</u> I	- 136,2

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude des oxydes de tungstène apporte les résultats originaux suivants :

I°) Une mise au point d'une méthode nouvelle d'analyse chimique des différents Oxydes de tungstène qui permet l'analyse précise de ces différents composés non stoechiomètriques .

2°) Une étude des équilibres d'oxydoréduction représentés par les réactions suivantes :

α	+	^H 2		β	+	H ₂ 0 (I)
β	+	Н2	<u> </u>	γ	+	H ₂ 0 (2)
እ	+	Н2	†	δ	+	н ₂ о (з)
8	+	H ₂	5	Ψα	+	H ₂ 0 (4)

Les équilibres (I) et (2) n'avaient , jusqu'à présent , fait l'objet d'aucune détermination . Les différentes constantes d'équilibre ont été calculées .

Les oxydes de tungstène ont une composition chimique variable, fonction de la température et de la pression d'oxygène d'équilibre . L'étude de la variation de la composition chimique en fonction des facteurs d'équilibre nous permet :

a) De préciser dans le diagramme de Chaudron (température , % $H_0\Theta$) la position des domaines de stabilité des oxydes .

- 44 -

b) De déterminer dans le diagramme Tungstène-Oxygène , la position et l'étendue des domaines de stabilité des différentes phases .

3°) L'étude de la variation de la conductivité électrique des oxydes de tungstène en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre . Les oxydes α , β , et γ sont des semi-conducteurs du type n comme ZnO . L'oxyde δ est stoechiomètrique . Sa conductivité ne varie pratiquement pas en fonction de la pression d'oxygène .

Cette étude de la variation de la conductivité électrique constitue une méthode directe de détermination des équilibres (I) (2) (3) et (4).

4°) Les variations des enthalpies de formation des 4 oxydes ont été calculées en fonction de la température .

- 45 -

BIBLIOGRAPHIE

(I) G. CHAUDRON C.R. Acad. Sci 170 ,1056 (1920) (2) VAN LIEMPT Rec. trav. chim. 50 343 (1931) (3) WOHLER et BALZ Z. Electrochem. 27 415 (1921) (4) TARJAN Naturw. 19 166 (1931) (5) SCHENC et RABES Z. anorg. Chem. 259 201 (1949) (6) GLEMSER et SAUER Z. anorg. Chem. 252 I44 (1943) (7) HAGG et MAGNELI Arkiv. Kemi Mineral.Geol. 19 A Nº2 I4 (1944) (8) GLEMSER et SAUER K. Krist. A 78 484 (1931) (9) MAGNELI Nature I65 356 (1950) (IO) MAGNELI Arkiv. Kemi. I 223 (I949) (II) J. ELLIOTT et M. GLEISER "Thermochemistry for Steelmaking Volume I p. 176 (I2) J. AUBRY et F. MARION Chimie analytique N°IO Oct 1950 p 401-407 (I3) MAGNELI Ark. Kemi I , 5I3 (1950) (I4) MAGNELI Ark. Kemi Mineral. Geol. 24 A Nº 2-II (I946) (I5) DO QUANG KIM Travail en cours (I6)F. MARION et A. DUQUESNOY Chimie analytique Vol 44 N°8 (I962) (I7) VAN LIEMPT Z. anorg. chem. I20-267 (I922) (I8) VAN LIEMPT Z. anorg. chem. I26-I83 (I923)

(19) UEDA et ICHINOKAWA Phys. Rev. 2 80 IIO6 (1950) Researches on Chem. Phys. N°36-64 (1951)
(20) FOEX C.R. 220 - 917 (1945) C.R. 228 - 1335 (1949) C.R. 232 - 2459 (1951)
(21) DUNN J. chem. Soc. II49 (1929)
(22) R.C. GRIFFIS J. Electrochem. Soc. IO5 , 398 (1958)
(23) L. WOHLER et P. GUNTHER Z. Electrochem. 29 276 (1923)
(24) Z. SHIBATA Tech. Rept. Tôhoku Imp. Univers. 8 255 (1929)
(25) C. HUFF , F. SQUITIERE et P.E. SNYDER J. Amer. Chem. Soc. 70 3380 et 4279 (1948)
(26) J. P. COUGHLIN U.S. Bur. Mines Bull. N° 542
(27) Natl. Bur. Standarts , Ser III (June I948)



SECONDE THESE

LES HALOGENURES DES ACTINIDES

Lille, le 23 Mars 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille,



Vu et permis d'imprimer

Lille , le 25 Mars 1963

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE