

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

Mention Chimie Structurale

par

Jean REMY

Maître es Sciences



ETUDE DE LA REACTIVITE DE PbO DANS LE SYSTEME $PbO - Fe_2O_3 - SiO_2$ ET DES
INTERACTIONS METAL - LAITIER PAR MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES.

Soutenue le 28 Octobre 1971, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT

Président

L. PONSOLLE

P. PERROT

Examineurs

B.U. LILLE I



D 030 090083 6

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H.LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT; Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, HEIM de BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE de FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

M. René DEFRETIN, Professeur de Biologie Animale, Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent-	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de préparation aux affaires
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Biologie animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut agricole
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie minérale appliquée, Directeur de l'E.N.S.C.L.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie animale
M. DELHAYE Michel	Chimie physique et minérale 1er cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences économiques et sociales
M. SAVARD Jean	Chimie générale
M. SCHALLER François	Biologie animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. LOMBART Jacques	Sciences économiques et sociales
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie minérale appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (ET CHARGES DE FONCTIONS)

M. ADAM Michel	Sciences économiques et sociales
M. ANDRE Charles	Sciences économiques et sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie animale
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie animale
M. BONNOT Ernest	Biologie animale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Calcul numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences appliquées
M. ESCAING Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et aménagement spatial
M. GOBLOT Rémy	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences économiques et sociales

M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GRANELLE	Sciences économiques et sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVIGNE Pierre	Sciences économiques et sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et aménagement spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et aménagement spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences économiques et sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences économiques et sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences économiques et sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et aménagement spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie minérale appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences appliquées
M. VILLETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MONSIEUR PIERRE PERROT

Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Hommages respectueux

A MES PARENTS

Témoignage de profonde affection

Ce présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur P. PERROT, Maître de Conférences, au Laboratoire de Thermodynamique du solide du Centre de Recherches de l'E.N.S.C.L., dirigé par Monsieur le Professeur G. TRIDOT.

Nous remercions notre Maître, Monsieur le Professeur G. TRIDOT, de nous avoir accueilli dans ses laboratoires et de nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury. Nous lui exprimons notre profonde gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur L. PONSOLLE nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous remercions très sincèrement Monsieur P. PERROT, Maître de Conférences, pour toute la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée. Ses conseils et ses encouragements nous ont permis de résoudre nos difficultés et de mener à bien ce travail. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de toute notre reconnaissance.

Madame LEMAN, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec diligence et minutie. Qu'ils en soient remerciés.

Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique et en particulier à Messieurs André et Michel TRAISNEL pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée dans la résolution de nos problèmes techniques.

Tous nos camarades trouveront ici mention de l'immense plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Le présent travail se situe dans le cadre général des études entreprises au laboratoire sur la réactivité des systèmes à base de plomb. L'oxygène et le soufre représentent les deux éléments minéralisateurs du plomb. Cette étude ne s'intéresse qu'aux composés oxygénés, et plus particulièrement aux laitiers du système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

La composition des agglomérés des fonderies de plomb varie en fonction de la nature des minerais et du mode de fonctionnement des ateliers de grillage. Cependant, les scories des fours à plomb sont essentiellement constituées de PbO , Fe_2O_3 et de SiO_2 . En effet, la silice et les oxydes de fer accompagnent le plus souvent le plomb dans ses minerais, et il est parfois nécessaire de compléter la gangue par des fondants à base de Fe_2O_3 , SiO_2 et éventuellement, de CaO . De ce fait, les systèmes binaires $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ont fait l'objet de nombreuses investigations; le système ternaire $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ n'a, par contre, été examiné que par GLASSER (1) qui signale l'existence de deux oxydes mixtes: $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ et $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, ce dernier étant analogue au minéral connu sous le nom de Mélanotékite.

En raison des températures élevées atteintes au cours du grillage des minerais, la volatilisation des composés solides (PbO et dans le cas le plus général PbS) représente un phénomène important dont il doit être tenu compte. Une partie de ce travail est donc consacré à l'examen de la volatilisation de PbO en phase liquide en fonction de la composition du mélange fondu.

La réactivité de l'oxyde de plomb dans ses mélanges (volatilisation, réductibilité) dépend essentiellement de son activité thermodynamique et représente un paramètre important dans l'élaboration du plomb.

L'une des principales méthodes de détermination des activités consiste à étudier les équilibres de réduction de PbO en solution sous atmosphères

contrôlées: $\text{CO} - \text{CO}_2$, $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_2 - \text{CO}_2$. Or, les pressions d'oxygène mises en jeu, souvent très élevées, nécessitent l'utilisation de mélanges gazeux trop riches en oxydant: les résultats obtenus sont alors moins précis, l'erreur sur la détermination des enthalpies libres pouvant atteindre 2Kcal/mole; la méthode fournit, dans les meilleures conditions, une précision de 100 cal/mole, d'où la nécessité de faire appel à d'autres techniques de mesure des propriétés thermodynamiques.

Une méthode de choix consiste à utiliser les piles galvaniques. Les mesures de forces électromotrices fournissent, en effet, la différence de potentiel oxygène entre une électrode de référence et le système à étudier. Cette technique présente l'avantage d'effectuer directement une mesure absolue des pressions d'oxygène à l'équilibre, puisqu'il est possible d'utiliser, comme électrode de référence, l'électrode à oxygène sous une pression de une atmosphère.

Ce travail est essentiellement consacré à l'étude des équilibres de phases: solide - liquide à l'intérieur du système ternaire $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ dans la partie riche en PbO , et à la détermination de quelques unes de ses propriétés intéressantes du point de vue métallurgique: réductibilité, volatilisation de l'oxyde de plomb et pressions d'oxygène à l'équilibre plomb - laitier.

Ce travail est exposé d'après le plan suivant:

Chapitre I: Techniques expérimentales

- A - Thermobalance
- B - Piles galvaniques

Chapitre II: Le système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

- A - Etude bibliographique
- B - Analyse radiocristallographique
- C - Analyse thermique différentielle
- D - Cinétique de volatilisation de PbO
- E - Equilibres de réduction

Chapitre III: Mesure des forces électromotrices

- A - Etude bibliographique
- B - Enthalpie libre de formation de PbO liquide
- C - Le système $\text{PbO} - \text{SiO}_2$
- D - Le système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$
- E - Le système $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Résumé et conclusions

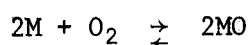
CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination de l'équilibre des phases à l'intérieur du système ternaire $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ et l'étude de la réactivité de l'oxyde de plomb (volatilisation, réductibilité) a nécessité la mise en oeuvre de l'arsenal classique des techniques utilisées en chimie de l'état solide:

- Analyse thermogravimétrique sous atmosphères contrôlées
- Analyse thermique différentielle
- Analyse radiocristallographique

D'autre part, l'étude de la réductibilité de différents mélanges à base de PbO ou de Fe_2O_3 nécessite la connaissance des pressions d'oxygène à l'équilibre, relatives aux réactions que l'on peut symboliser par



Or, lorsque MO représente un oxyde ou un mélange d'oxydes à base de plomb ou de fer trivalent, les pressions d'oxygène mises en jeu deviennent trop élevées et les méthodes classiques d'étude au moyen d'équilibres sous atmosphères oxydo-réductrices: $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ ou $\text{CO} - \text{CO}_2$ donnent des résultats peu précis. Il a donc paru nécessaire de faire appel aux mesures de forces électromotrices.

Seules seront décrites ici la thermobalance et les piles qui ont été construites au laboratoire.

A - THERMOGRAVIMETRIE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES

Les gaz utilisés sont l'hydrogène et le gaz carbonique dont les propriétés physiques sont très différentes. Il est donc nécessaire d'assurer une circulation rapide du mélange gazeux de manière à éviter la ségrégation thermique, c'est à dire l'accumulation des gaz les plus légers dans la partie chaude du four. Un débit total de 10 à 12 l/h. circulant dans un tube laboratoire de 20 mm de diamètre intérieur permet d'assurer une composition des gaz au centre du four identique à celle qui règne à l'entrée. La bonne marche de l'appareillage est vérifiée à l'aide des équilibres de réduction des oxydes de fer, en mesurant les pressions d'oxygène à l'équilibre des systèmes Fe - FeO et FeO - Fe₃O₄ utilisés comme référence.

Les systèmes étudiés étant essentiellement à base d'oxyde de plomb, les variations de poids des échantillons analysés sont relativement faibles en raison de la grande différence de masse atomique entre l'oxygène et le plomb; le système de thermopésée devra donc être suffisamment sensible.

L'appareillage monté au laboratoire à cet effet s'inspire de celui utilisé par ailleurs (2) pour étudier les propriétés thermodynamiques des solutions solides de structure spinelle sous atmosphère CO - CO₂. Il se compose de deux parties:

- la ligne à gaz qui fournit un débit régulier d'un mélange dont la composition est connue et facilement contrôlée.
- la thermobalance proprement dite.

1 - LA LIGNE A GAZ (Fig. 1)

Pendant toute la durée d'une expérience, la composition de l'atmosphère gazeuse doit être rigoureusement constante. Dans ce but, les débits sont réglés à l'aide de trois éléments principaux:

- les soupapes à phtalate de butyle dont la hauteur variable permet de régler le débit de chaque gaz au niveau désiré.

- les pertes de charge variables qui doivent être d'autant plus importantes que la vitesse de circulation des gaz est plus faible.

- les self-capacités dont le but est d'absorber les surpressions créées par la présence de compte bulles.

Les débits sont mesurés à l'aide de rotamètres YARD et BRUN; les traces d'oxygène présentes dans l'hydrogène sont éliminées par passage dans un four à cuivre chauffé à 200°C.

2 - LA THERMOBALANCE (Fig. 2)

Elle est conçue de manière à satisfaire trois exigences fondamentales:

- a) travailler sur une prise d'essai quelconque tout en gardant une sensibilité élevée. Les prises d'essai se situent aux environs de 200 mg pour un minimum de détection de 0,02 mg.

- b) minimiser le phénomène de ségrégation thermique (4). Ce phénomène est d'autant plus important que les propriétés physiques de chacun des gaz du mélange sont différentes, ce qui est le cas du système $H_2 - CO_2$. Il est également plus marqué dans un four vertical que dans un four horizontal. Plusieurs formules permettant de tenir compte de cet effet ont été proposées (3). Il est néanmoins possible de la minimiser en faisant circuler les gaz à grande vitesse.

- c) éliminer les courants de convection. Ce phénomène que l'on rencontre dans les thermobalances classiques de type Mac Bain est dû à "un effet de cheminée". La chaleur monte du four dans l'enceinte du ressort, ce qui provoque des oscillations dont l'amplitude augmente avec la vitesse du courant gazeux. L'interposition d'écrans diminue généralement cet effet, cependant il est possible de l'éliminer totalement en utilisant la disposition originale décrite ci-dessous.

Le ressort

La thermobalance se compose essentiellement d'un ressort en acier inoxydable ou en silice, de longueur et diamètre adaptés à la sensibilité désirée. L'élasticité variant avec la température, l'enceinte doit être soigneusement thermostatée. Les tiges de suspension sont en silice de faible diamètre. La différence avec la thermobalance Mac Bain réside dans le fait que l'axe du ressort ne se situe plus dans le prolongement du four mais est déplacé de 50 cm.

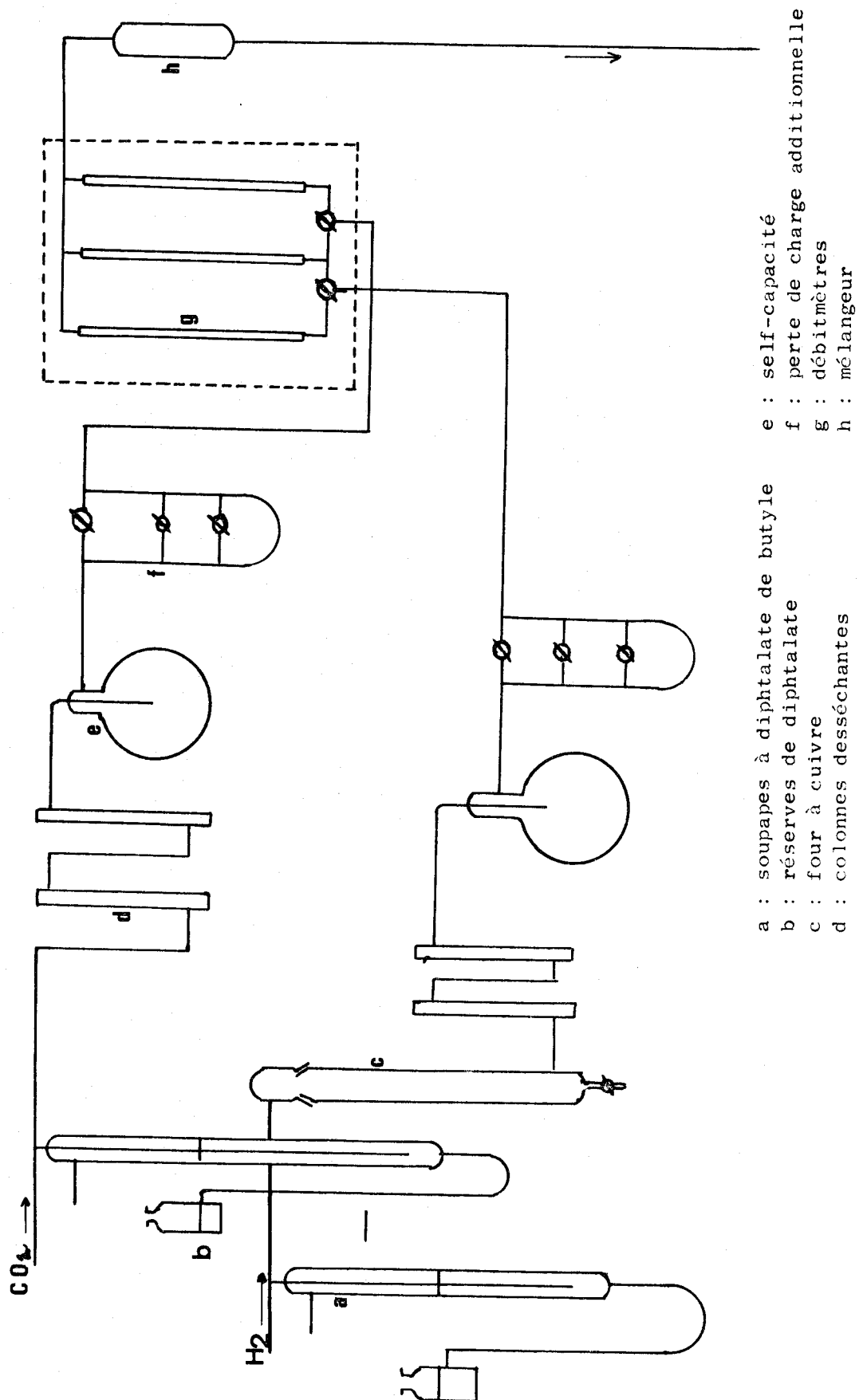
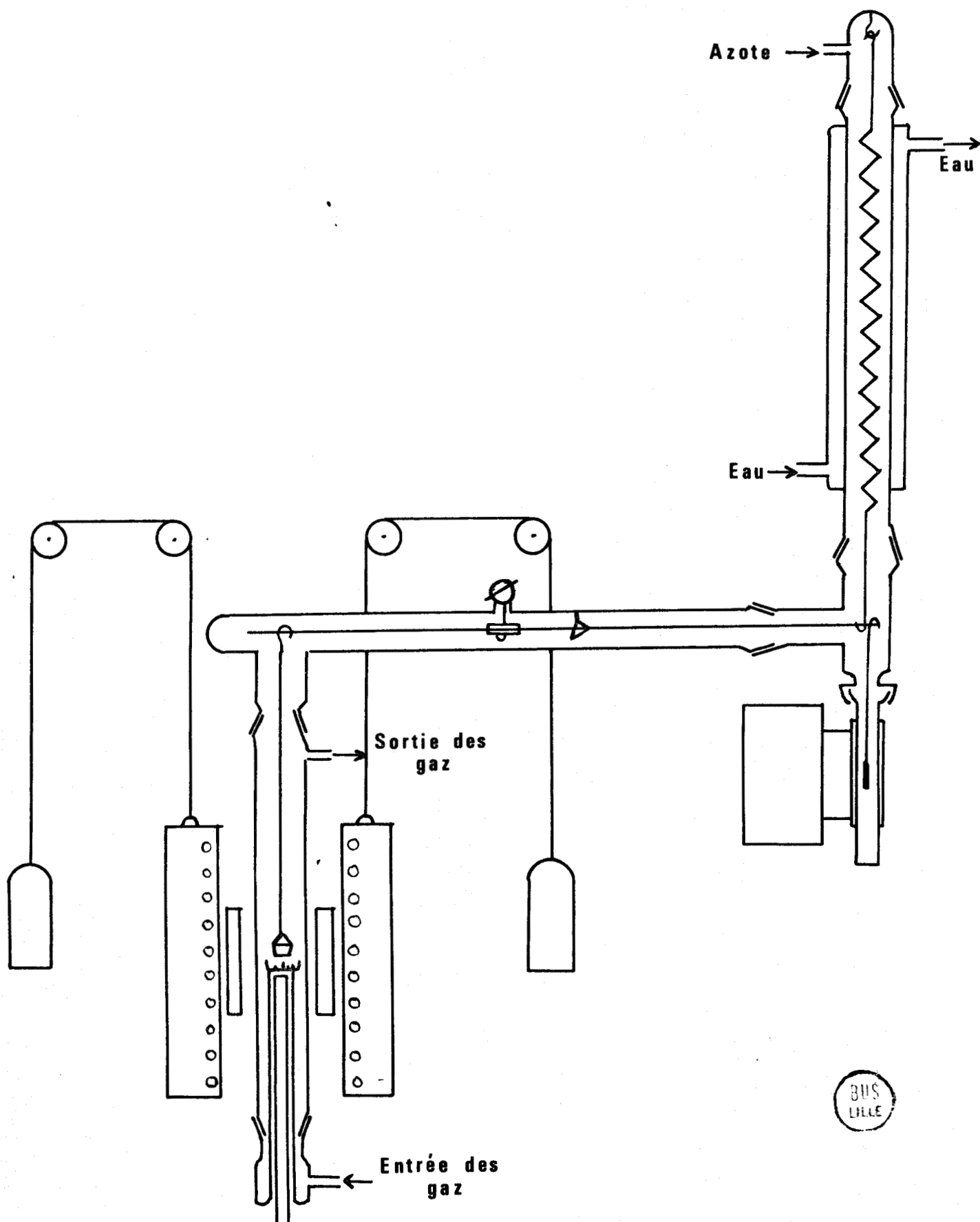


Figure 1.



BUS
LILLE

Figure 2.

Cette disposition présente l'avantage d'éliminer totalement la diffusion thermique et permet l'utilisation de débits élevés. Le bruit de fond observé est très faible.

La tension du ressort est maintenue constante par l'intermédiaire d'un fléau qui relie la nacelle au système de mesure. Celui-ci reposant sur un système de couteaux, est maintenu en équilibre grâce à une masselotte reliée par deux fils de nylon à un double système de robinets, ce qui permet un réglage précis du zéro quelle que soit la charge initiale. Le poids de la prise d'essai n'intervient pas.

Système d'enregistrement

Un noyau de ferroxcube solidaire d'un fléau se trouve placé à l'intérieur d'un solénoïde.

Le ferroxcube est un ferrite doux: oxydes doubles de fer et d'un autre métal de formule générale MFe_2O_4 (M: métal bivalent). C'est un matériau homogène de perméabilité initiale élevée (100 à 5000) et de résistivité élevée. De plus, le coefficient de température est négligeable de même que les pertes par hystérésis.

Le principe est fondé sur la mesure du déphasage dans un circuit self résistance (Fig 3)

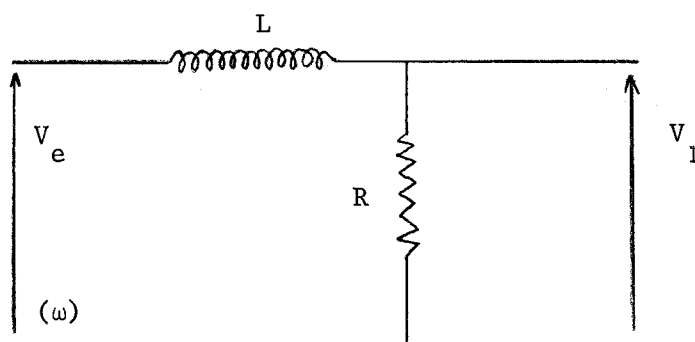


FIGURE 3

$$V_1 = \frac{V_e R}{R + iL\omega}$$

$$\frac{V_1}{V_e} = \frac{R}{R + iL\omega}$$

$$\phi_V - \phi_{V_e} = \text{Arc tg } \frac{L\omega}{R}$$

La courbe $\text{Arc tg } \frac{L\omega}{R}$ en fonction de L est représentée sur la figure 4

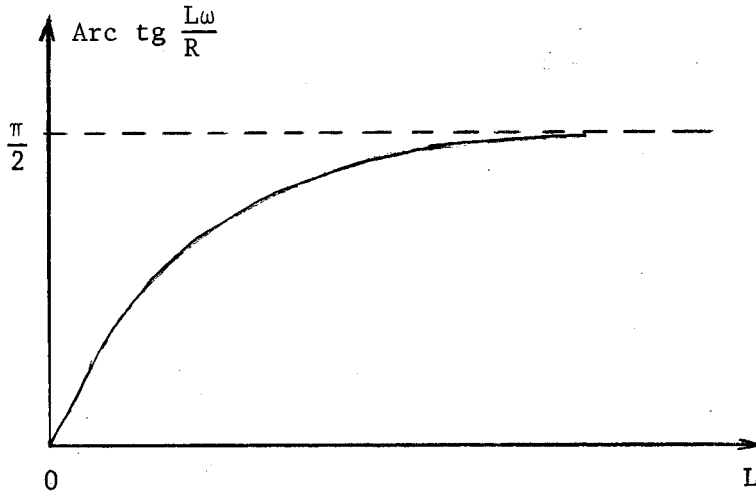


FIGURE 4

On assimile $\text{Arc tg } \frac{L\omega}{R}$ à une droite dans l'intervalle $0 - \frac{\pi}{6}$

Montage électrique (Fig 5)

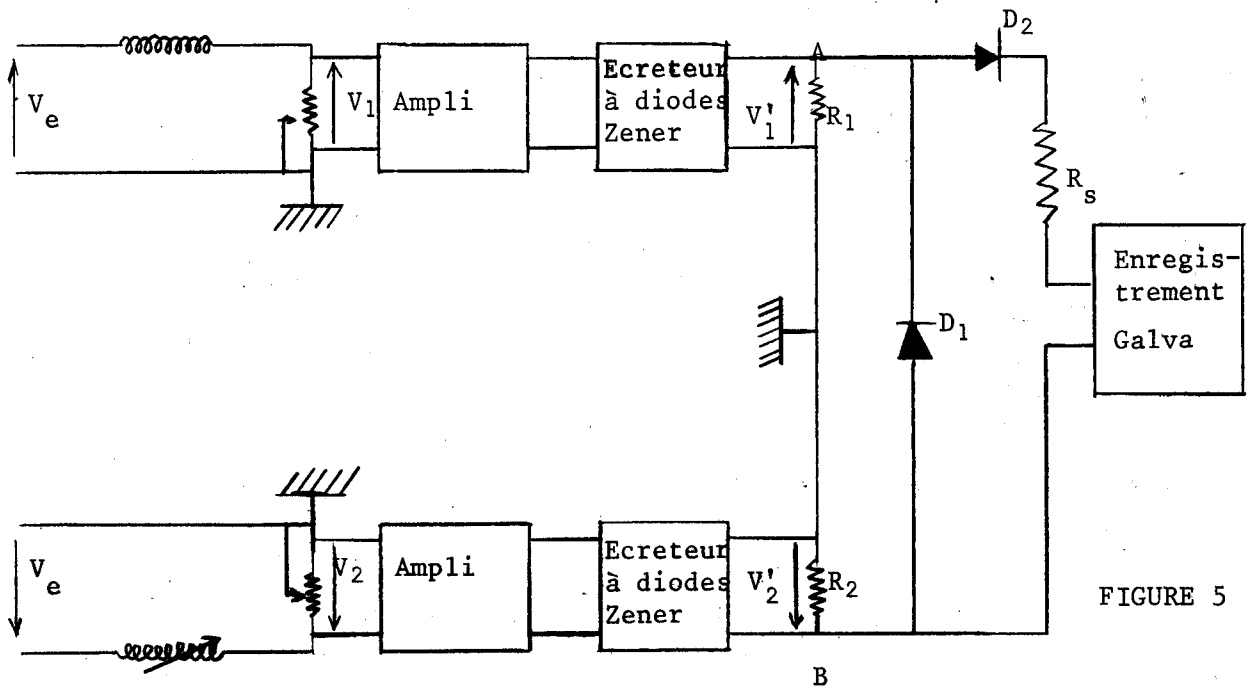


FIGURE 5

La fréquence d'alimentation du système est choisie de telle façon que le déplacement maximum du noyau, c'est à dire l'augmentation correspondante de L , permette une variation de la phase d'environ $\pi/6$ et ainsi de conserver à l'ensemble toute sa linéarité. La fréquence devra également être choisie de telle sorte

qu'elle n'apporte aucun déphasage supplémentaire dans la chaîne des mesures.

A l'équilibre de la balance, les tensions d'entrée des 2 chaînes de mesure sont égales. Lors de la mesure, le déplacement du noyau de ferroxcube augmente de manière linéaire la valeur de la self et ainsi, celle du déphasage entre la self L et la résistance R (dans le domaine de linéarité défini ci-dessus).

Les tensions d'entrée une fois amplifiées sont transformées en ondes rectangulaires par écrêtage.

Le mécanisme de la mesure est le suivant: les tensions V_1 et V_2 donnent, après amplification et passages dans des écrêteurs identiques, des ondes V'_1 et V'_2 de même amplitude, présentant le même déphasage que V_1 et V_2 . Les sorties des écrêteurs V'_1 et V'_2 sont mises en série par des résistances égales R_1 et R_2 . Entre A et B on recueille donc la différence des tensions écrêtées. Grâce aux diodes D_1 et D_2 seules les parties positives sont transmises à l'enregistreur.

La surface hachurée qui subsiste et dont la hauteur est constante, est directement proportionnelle à la phase (Fig 6).

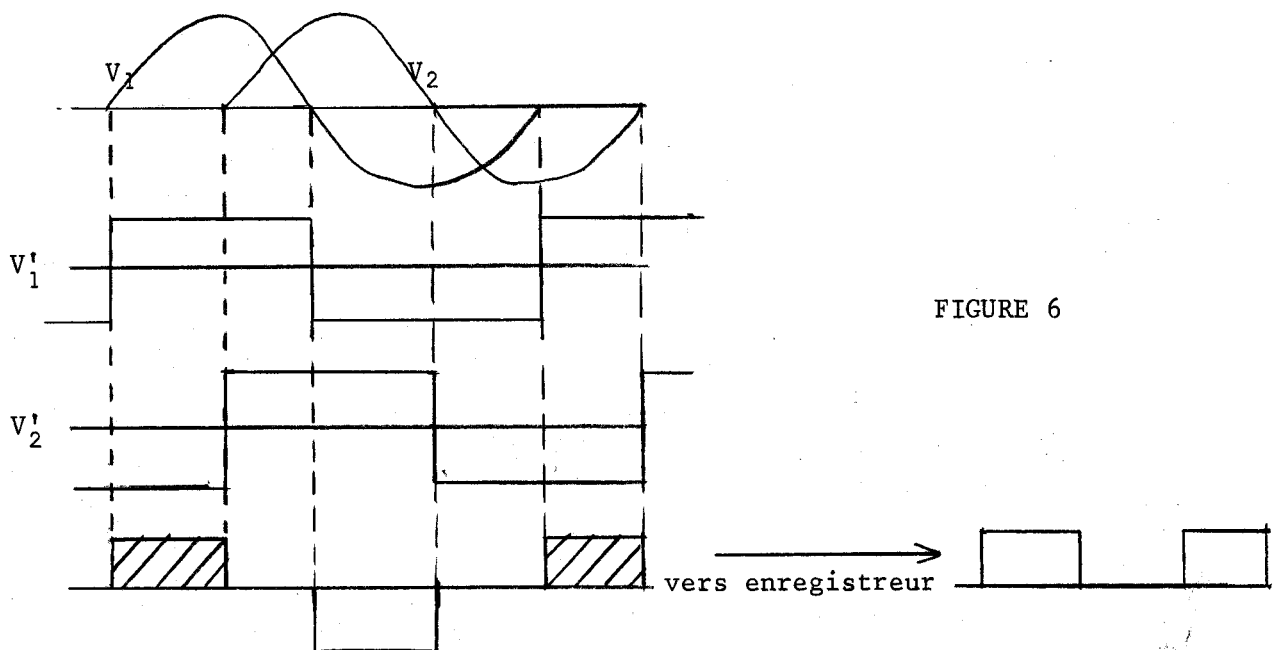


FIGURE 6

B - PILES GALVANIQUES

RAPPELS THEORIQUES

Il est possible d'accéder directement à l'enthalpie libre d'une réaction chimique quelconque en mesurant la force électromotrice d'une pile réversible à l'intérieur de laquelle s'effectue la réaction.

Par exemple, la force électromotrice E de la pile

A / électrolyte / X, Pt

dans laquelle A représente un métal et X un halogène, fournit l'enthalpie libre de formation de l'halogénure AX à partir de ses éléments

$$\Delta G_f (AX) = -nFE$$

Cette expression est très générale et suppose seulement que le nombre de transport ionique de l'électrolyte soit égal à l'unité, autrement dit que l'électrolyte présente une conductibilité exclusivement ionique. n représente le nombre d'électrons transportés (n = 1 dans l'exemple choisi) et F la constante de Faraday (F = 23080 lorsque E est exprimé en volts et G en calories). Le signe - vient de la convention de signe faite: les forces électromotrices sont comptées positivement lorsque la réaction dans la pile s'effectue dans le sens dans lequel elle est écrite. E et ΔG sont donc de signe contraire.

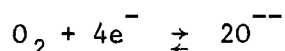
Il n'est pas toujours facile de constituer une pile dont la réaction soit justement la réaction de formation d'un composé à partir de ses éléments. Il est cependant possible de constituer des "piles de concentration" basées sur le schéma:

A, A (0) / électrolyte / B, B (0)

dans lesquelles A (0) et B (0) représentent les oxydes des métaux A et B.

Au dessus de chaque électrode règne une pression d'oxygène $(p_{O_2})_A$ et $(p_{O_2})_B$ qui est la pression d'oxygène à l'équilibre $A - A(O)$ ou $B - B(O)$. Si le potentiel chimique de l'oxygène n'est pas le même à chaque électrode, il y a déséquilibre et l'on observe un transfert d'oxygène vers l'électrode où la pression d'oxygène est la plus faible. Ce transfert se fait par l'intermédiaire d'ions O^{--} à travers l'électrolyte. La conductibilité de l'électrolyte doit être purement ionique et assurée par les ions oxygène.

Soit, par exemple $(p_{O_2})_A > (p_{O_2})_B$ (Fig. 7). Le transfert d'oxygène se fait de A en B. La réaction à l'électrode A est la suivante:

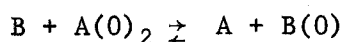


A l'électrode B, les ions O^{--} se déchargent et l'on observe la réaction inverse.

La force électromotrice de la pile est donnée par:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(p_{O_2})_A}{(p_{O_2})_B}$$

En effet, ΔG représente l'enthalpie libre de la réaction globale qui s'effectue dans la pile:



Cette réaction peut être considérée comme la somme de deux demi-réactions:



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = + RT \text{Log} \frac{(p_{O_2})_B}{(p_{O_2})_A}$$

$n = 4$ puisque la décharge d'une molécule d'oxygène met en jeu quatre électrons.

CONSTRUCTION D'UNE PILE

Une pile de concentration d'oxygène permet de mesurer le potentiel oxygène d'un système A - A(O) connaissant celui d'un système B - B(O) pris comme référence.

Il est possible, au lieu d'utiliser un système métal - oxyde comme référence, de construire une électrode à oxygène, ce qui permet d'imposer à l'électrode B une pression d'oxygène dont la valeur absolue est connue (par exemple 1 atm.)

Les piles utilisées ont été construites sur ce principe (Fig 8). L'électrode indicatrice est constituée par le plomb liquide en contact avec le laitier étudié à base de PbO. La prise de potentiel se fait au moyen d'un fil de fer isolé du laitier par une gaine en alumine. L'électrode de référence est constituée par un fil de platine en contact avec le laitier d'une part, et l'oxygène gazeux qui barbotte dans le laitier d'autre part. La nécessité d'assurer un contact triple platine - oxygène - laitier rend délicate la mise en place de l'électrode qui doit affleurer à la sortie de l'oxygène par le trou de la gaine d'alumine. Une mauvaise position de l'électrode crée une force électromotrice oscillant avec la même période que celle du dégagement des bulles d'oxygène.

Les matériaux en contact avec l'oxyde de plomb doivent être en alumine frittée. Les creusets et gaines en mullite ou en sillimanite sont rapidement détruits par dissolution de la silice dans PbO. Les essais faits avec la zircone stabilisée à la chaux et avec la magnésie ont montré également une attaque rapide par PbO. Les creusets en alumine peuvent être récupérés après chaque expérience si l'on prend la précaution de les vider alors que le plomb et le laitier sont encore liquides. Dans de telles conditions, chaque creuset peut être utilisé pendant une dizaine d'expériences.

La lecture des forces électromotrices est faite à l'aide d'un millivoltmètre TACUSSEL dont l'impédance d'entrée est 1 MΩ; la précision obtenue est $\pm 0,5$ mV. Les mesures doivent être corrigées de la force électromotrice parasite due à la présence du couple platine - fer. En effet, le platine étant soluble dans le plomb liquide, il n'est pas possible d'utiliser deux électrodes en platine. Il n'est pas non plus possible d'utiliser deux métaux non nobles en raison des risques d'oxydation de l'électrode à oxygène. De plus, l'oxygène

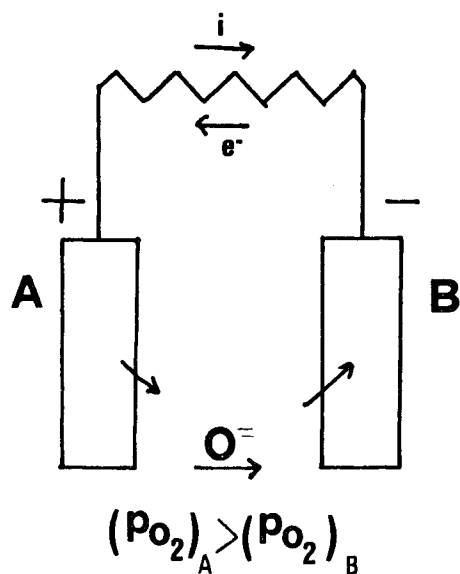


FIGURE 7

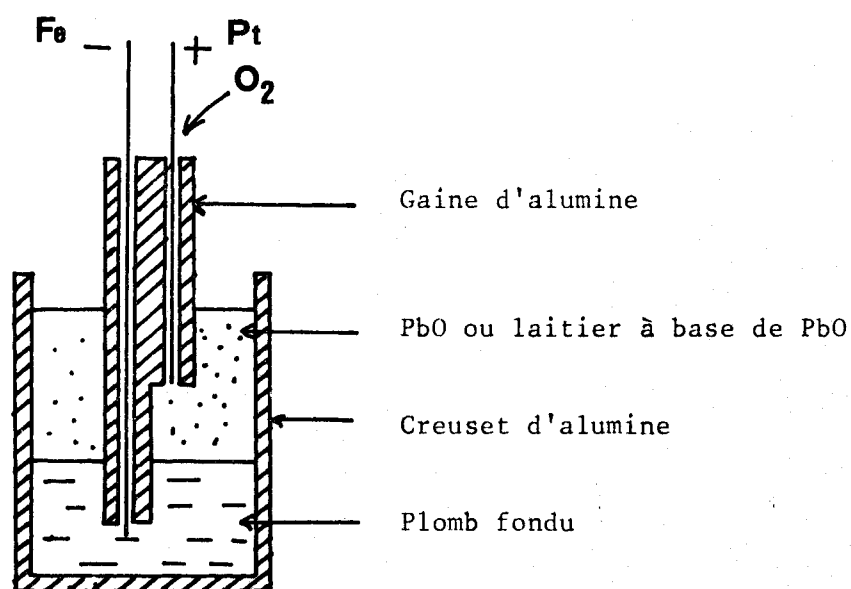


FIGURE 8



s'adsorbe sur le platine plus facilement que sur d'autres métaux classiques (Ni, Co, W, Mo) ce qui facilite l'établissement du contact triple.

La figure 9 donne, en fonction de la température, la force électromotrice du couple platine - fer. Le platine est le pôle négatif.

Les forces électromotrices mesurées sont indépendantes, dans un large domaine, du débit d'oxygène utilisé; les débits moyens sont de l'ordre de 2 l/h. L'équilibre électrochimique est très rapidement atteint et les phénomènes observés sont parfaitement réversibles. Les courbes obtenues en augmentant ou en diminuant la température sont les mêmes.

PRECISION DES RESULTATS

La relation $\Delta G = -nFE$ montre que pour une pile de concentration à oxygène, faisant intervenir 4 électrons, une erreur de 1 mV sur la lecture d'une force électromotrice se traduit sur ΔG par une erreur inférieure à 100 calories. La précision obtenue est donc comparable à celle que fournissent les méthodes d'équilibre sous atmosphères contrôlées dans les meilleures conditions.

Lorsque les forces électromotrices mesurées sont petites, on peut espérer obtenir sur E une précision de $\pm 0,1$ mV et de ce fait, une précision sur ΔG de 10 calories. Cela se produit lorsque l'on compare deux systèmes voisins, par exemple lorsque l'on mesure des activités.

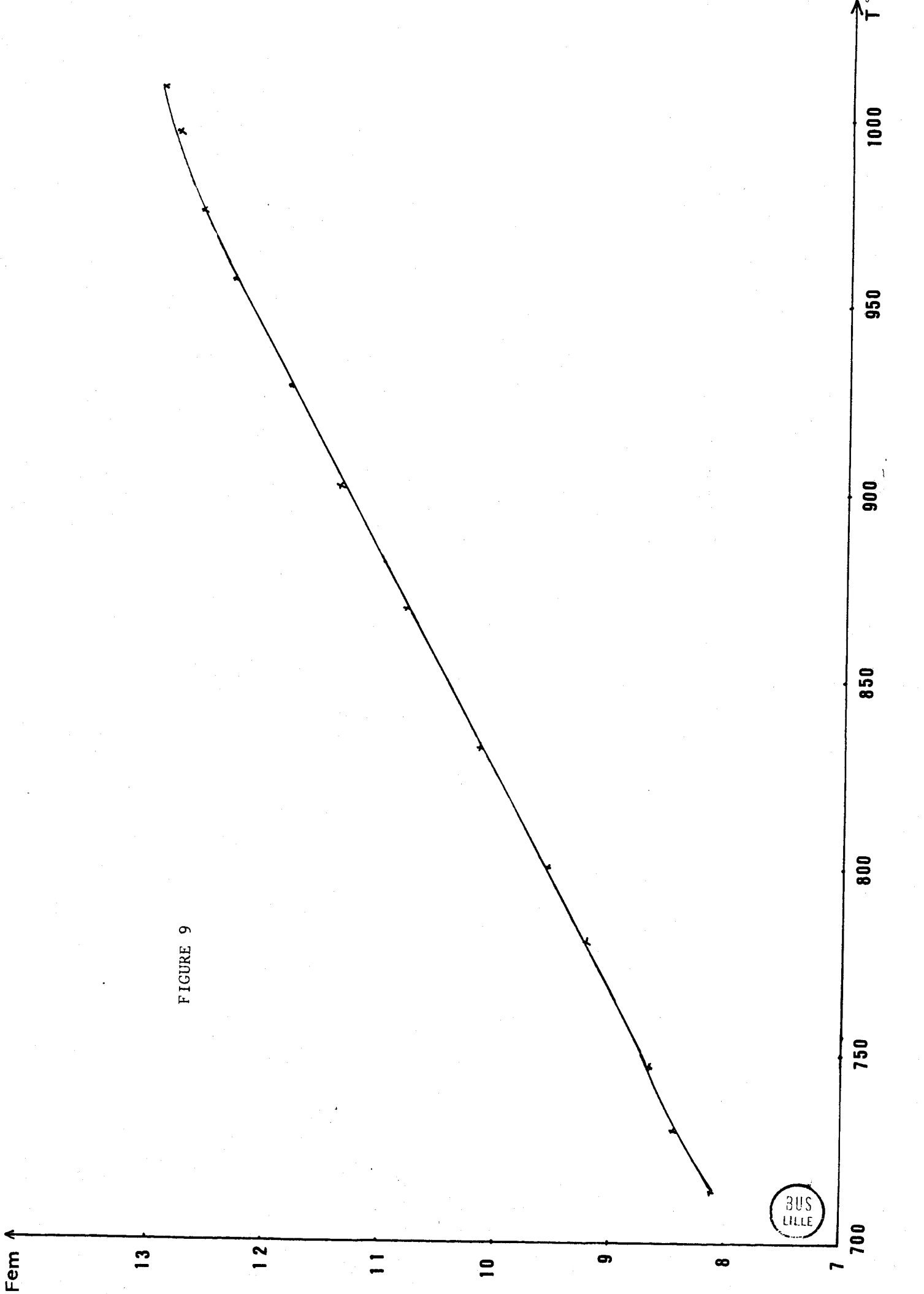


FIGURE 9

CHAPITRE II

LE SYSTEME $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques du système ternaire $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, il est nécessaire de connaître l'équilibre des phases à l'intérieur du diagramme. A cet effet, la meilleure technique est l'analyse radiocristallographique qui permet une caractérisation des phases solides en présence. Les transitions solide - liquide sont, par suite, mises en évidence par analyse thermique différentielle.

Il est alors possible d'examiner, en fonction de la température, la cinétique de départ de PbO seul ou en solution dans le système binaire $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ou dans le système ternaire. Dans une dernière partie, on étudie les équilibres de réduction sous atmosphère $\text{H}_2 - \text{CO}_2$.

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LE SYSTEME PbO - SiO₂

L'étude du système PbO - SiO₂ a déjà fait l'objet d'un nombre important de travaux. Les divergences nombreuses dues sans doute à la complexité du diagramme portent non seulement sur la composition des différentes phases mais également sur leur nombre et sur la nature des transformations polymorphiques de certaines d'entre elles.

L'une des premières études du diagramme fut celle de GELLER, CREAMER et BUNTING (5) qui, en 1934, mettent en évidence les phases 4PbO - SiO₂, 2PbO - SiO₂ et PbO - SiO₂ dont l'existence est aujourd'hui uniformément admise.

BEREZKINA et CHIZIKOV (6) et BILLHARDT (7) signalent en outre l'existence de la phase 3PbO - 2SiO₂ dont la structure est celle de la barysilite, minéral de formule Pb₅X(Si₂O₇)₃ où X = Mn. Enfin, en 1970, OTT et MAC LAREN (8) retrouvent, par analyse thermique différentielle et radiocristallographique les 4 silicates précédents. La barysilite (3PbO - 2SiO₂) serait instable au-dessous de 585 ± 15°C et l'alamosite (PbO - SiO₂) au-dessous de 525 ± 15°C. Enfin, il existerait au-dessous de 430°C un nouveau silicate qui aurait pour formule 3PbO - SiO₂.

La structure cristalline de certains silicates de plomb a été établie récemment:

- BORDEAUX et LAJZEROWICZ (9) donnent la structure et le spectre de diffraction de la barysilite Pb₃Si₂O₇: groupe d'espace R_{3c}⁻ (Hexagonal) ayant pour paramètres:

$$a = 10,204 \text{ \AA} \quad c = 38,977 \text{ \AA} \quad Z = 18$$

- BOUCHER et PEACOR (10) donnent la structure cristalline de l'alamosite PbSiO₃ orthorhombique avec comme paramètres:

$$a = 11,23 \text{ \AA} \quad b = 7,08 \text{ \AA} \quad c = 12,26 \text{ \AA}$$

- SMIRNOVA (11) par mesure d'absorption infra-rouge a confirmé l'existence de $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ et $2\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

- SHERSTOBITOV (12) par mesures de densité et volume molaire des mélanges fondus, concluent à l'existence d'un ordre à 1000°C dans le liquide pour des compositions voisines de $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ et $2\text{PbO} - \text{SiO}_2$. NEMILOV (13) aboutit à une conclusion analogue en mesurant la viscosité des laitiers. Enfin OESTVOLD et KLEPPA (14) par mesures calorimétriques sur des mélanges $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ effectuées à 900°C trouvent, vers 35% en moles de SiO_2 , une discontinuité dans l'enthalpie molaire partielle de mélange qu'ils attribuent à la formation de l'anion SiO_4^{4-} rejetant tout autre sorte d'anion silicate.

LE SYSTEME $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

CARON (15) a repris les nombreux travaux antérieurs relatifs au diagramme $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. L'existence de trois composés définis: $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} - 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO} - 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ semble définitivement admise. Ce dernier composé, ferromagnétique, cristallise dans le système hexagonal: c'est la magnétoplombite naturelle isomorphe de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

GLASSER (1) a proposé une représentation du diagramme $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à 700°C (Fig 10). Celui-ci met en évidence un composé $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ dont le cliché RX est identique à celui du minéral connu sous le nom de mélano-tékite et qui peut coexister avec sept autres composés: SiO_2 , PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , PbO , PbFe_4O_7 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 . Il cristallise dans le système orthorhombique la maille ayant pour paramètres:

$$a = 6,97 \text{ \AA} \quad b = 11 \text{ \AA} \quad c = 9,93 \text{ \AA}$$

Il existe également dans ce diagramme un deuxième composé ternaire, caractérisé par son spectre de diffraction X et dont la formule est approximativement $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$. Ce composé aurait une pseudo-maille quadratique de paramètres:

$$a = 3,83 \text{ \AA} \quad c = 4,82 \text{ \AA}$$

Cette structure est analogue à celle du PbO rouge qui cristallise dans le système quadratique avec pour paramètres:

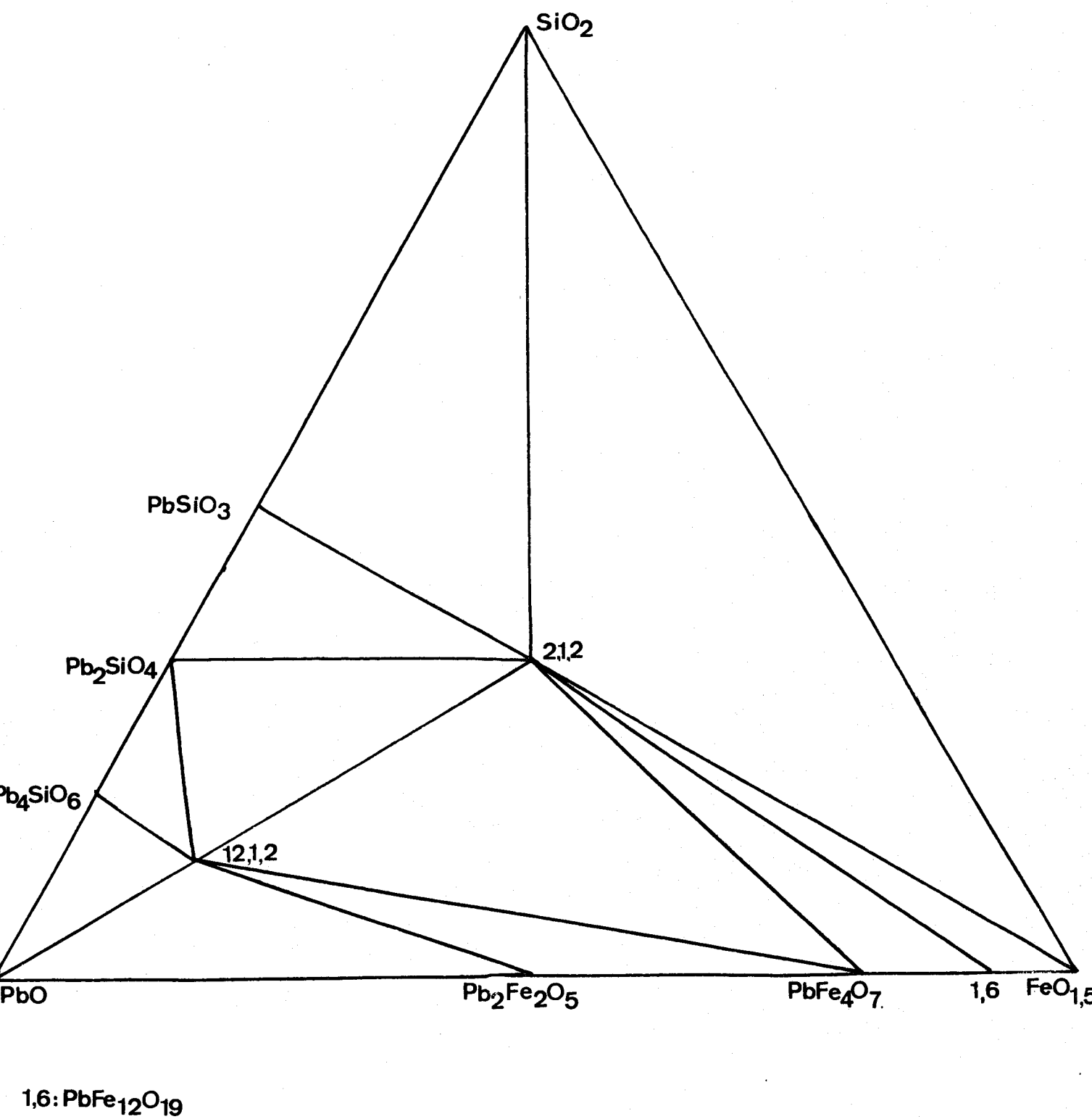


FIGURE 10



$$a = 3,97 \text{ \AA} \quad c = 5,02 \text{ \AA}$$

La figure 11 montre, en effet, qu'il y a une analogie entre les deux clichés Seeman - Bohling.

B - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le travail de GLASSER a été repris dans le but d'étudier la réductibilité des oxydes mixtes. Les composés $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ et $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, synthétisés par chauffage à 700°C sous atmosphère inerte d'un mélange d'oxydes pris dans les proportions voulues conduisent à des clichés RX identiques à ceux de GLASSER (1). A 1000°C , ces composés donnent des verres au refroidissement et recristallisent très difficilement, même après recuit prolongé, (plusieurs jours à 600°C).

Une étude particulière a été faite sur la ligne la plus intéressante de ce diagramme: $\text{PbO} - \text{Mélanotékite}$. Des mélanges de composition $n\text{PbO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$ ($2 < n < 18$) ont été chauffés à 800°C pendant une heure. Il apparaît qu'à cette température les mélanges $n = 2$ et $n = 3$ ne sont pas fondus alors que pour $n \geq 4$ on a fusion.

Les clichés de diffraction des rayons X montrent que la structure de la mélanotékite se conserve jusqu'à $n = 4$. Aucune raie nouvelle n'apparaît. Pour la composition $5\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, on observe la présence de deux phases: mélanotékite et PbO rouge. Lorsque $n \geq 6$ seule la phase du type PbO rouge existe. Pour $n \geq 13$, le déplacement des raies du "composé" $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{19}$ devient très net et l'on tend vers les paramètres du PbO rouge. La figure 12 montre l'évolution des diagrammes de poudre des différents mélanges $n\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$.

En conclusion, il semble que l'on se trouve en présence d'une solution solide en toutes proportions entre PbO rouge et $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ et qu'il existe une solubilité réciproque très importante entre $\text{Pb}_{12}\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{19}$ et $\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_9$.

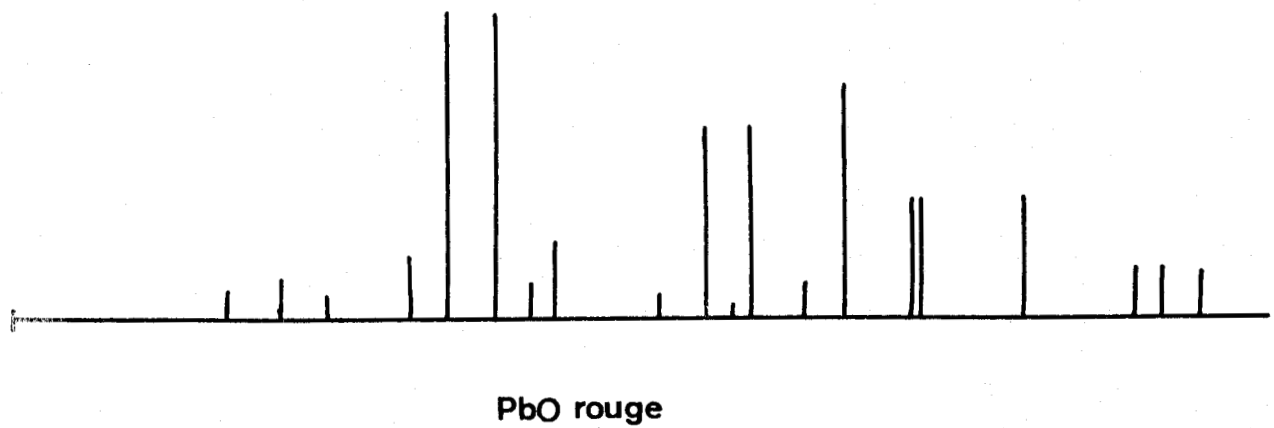
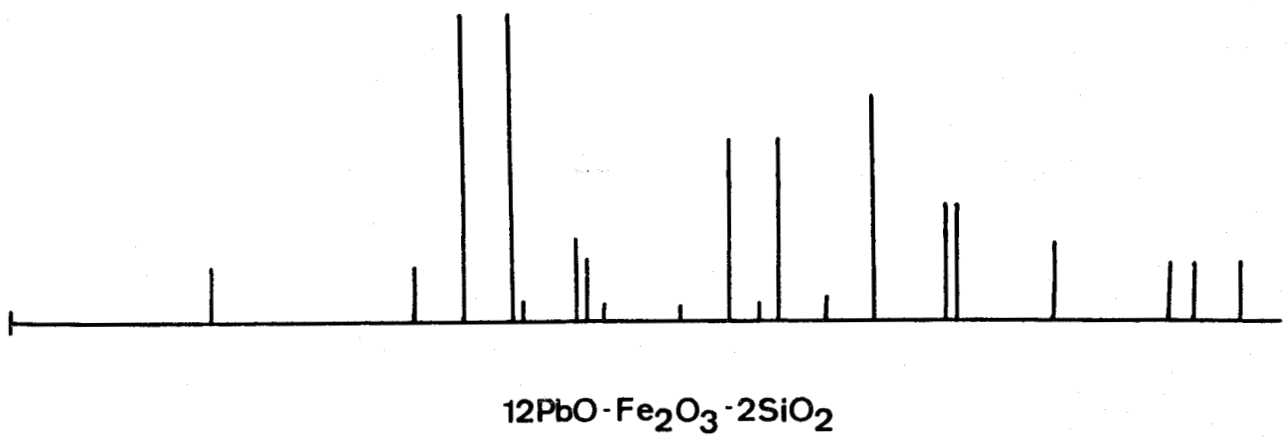
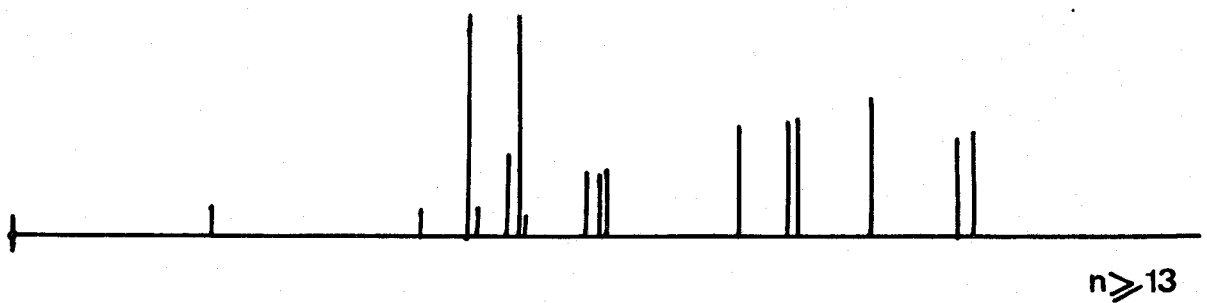
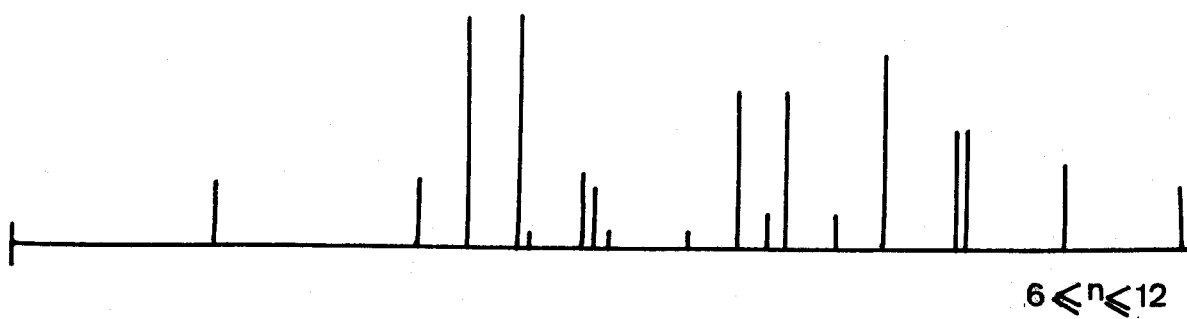
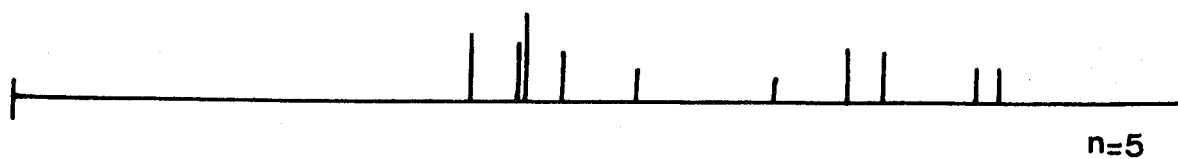
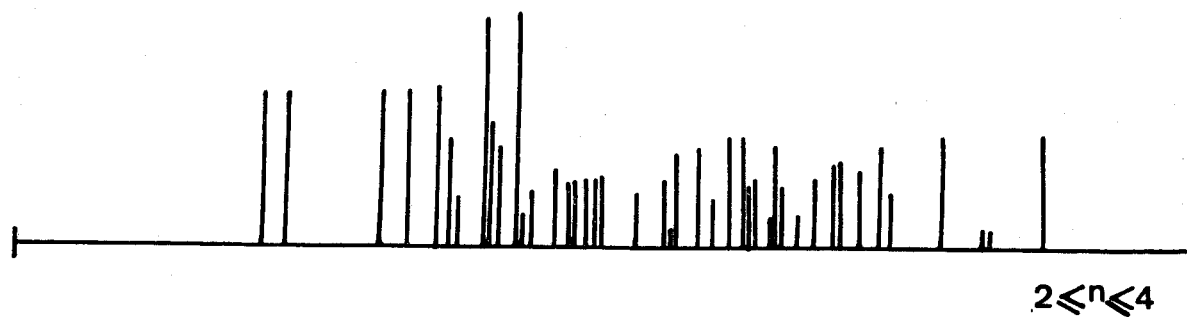


FIGURE 11



melanges $n\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

FIGURE 12



C - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

La figure 13 représente les diagrammes d'analyse thermique différentielle de divers mélanges $n\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ se situant sur la droite $\text{PbO} - \text{mélano-tékite}$. Cette droite de conjugaison est, en effet, la plus intéressante du diagramme, puisque GLASSER y signale l'existence du composé défini dont la formule est approximativement $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ et la structure rappelle celle du PbO rouge.

La mélano-tékite présente une fusion congruente à $916^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

Les mélanges $3\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ et $4\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ présentent un pic réversible aux températures respectives de 645°C et 600°C . Ce pic ne peut être dû qu'à une transition de phases, puisqu'au-delà de cette température, les mélanges correspondants ne sont pas fondus. Les pics dûs à la fusion ne sont pas visibles.

Lorsque n varie de 6 à 12, l'allure générale des diagrammes ne varie guère: ils présentent trois pics très proches au voisinage de la fusion.

Le mélange $14\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ ne présente qu'un pic principal à 710°C possédant un épaulement à 725°C . Ce pic correspond à la fusion du mélange.

Ces résultats ne permettent pas d'en tirer le diagramme de fusion du système binaire $\text{PbO} - \text{mélano-tékite}$. Ils méritent d'être approfondis dans une étude ultérieure.

D - CINETIQUE DE VOLATILISATION DE PbO

Les pertes de poids observées lors des études de réduction de mélanges à base d'oxyde de plomb sont dues à l'addition de deux phénomènes:

- le départ d'oxygène dû à la réduction proprement dite de l'échantillon.
- le départ de PbO dû à sa volatilité.

Il est difficile de séparer les deux contributions; en effet, si l'on étudie la volatilisation de PbO dans ces mélanges sous atmosphères trop oxydantes (par exemple sous air ou sous oxygène), la vitesse de départ observée est très différente de celle qu'elle serait sous atmosphères réductrices. Pour cette raison, nous avons été amenés à étudier la volatilisation de PbO sous atmosphère de CO₂ pur, ce qui correspond, à 1000°C, à une pression partielle de $10^{-4,8}$ atm d'oxygène; la pression d'oxygène correspondant à l'équilibre Pb - PbO est de $10^{-7,7}$ atm.

Le départ de PbO se fait avec une vitesse appréciable à 1000°C. C'est donc à cette température que furent effectuées la plupart des expériences.

Les prises d'essai, placées dans des nacelles d'alumine frittée sont de l'ordre de 150 mg répartis, lorsque le produit est fondu, sur 2 ou 3 mm d'épaisseur.

VOLATILISATION DE PbO DANS LES SILICATES FONDUS

Dans le cas de PbO pur, à 1000°C, on observe une période d'induction importante, d'environ 10 heures. La perte de poids varie ensuite linéairement avec le temps.

Des essais ont été effectués avec des mélanges fondus PbO - SiO₂ dont la composition, à une exception près, correspond à celle de silicates définis à l'état solide.

La cinétique de volatilisation est représentée sur la figure 14. Le

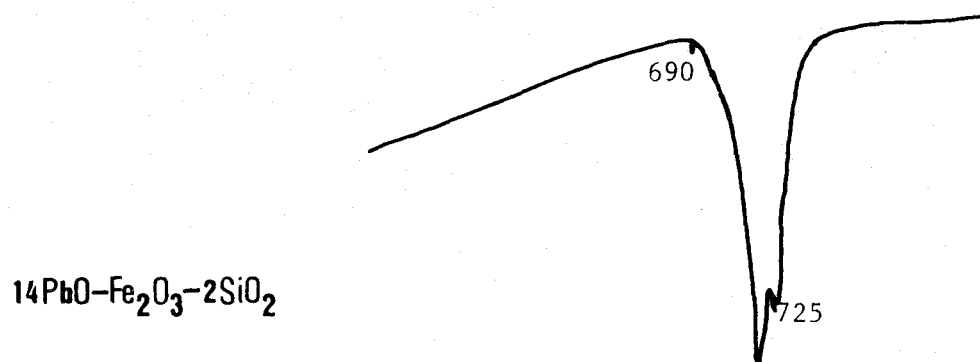
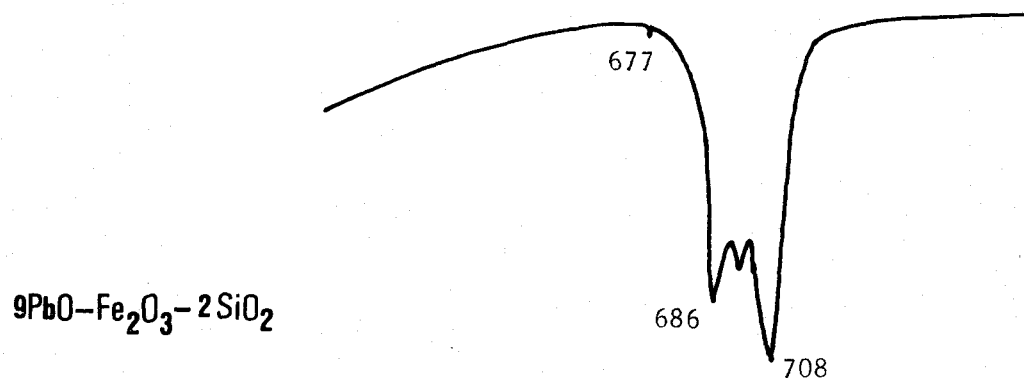
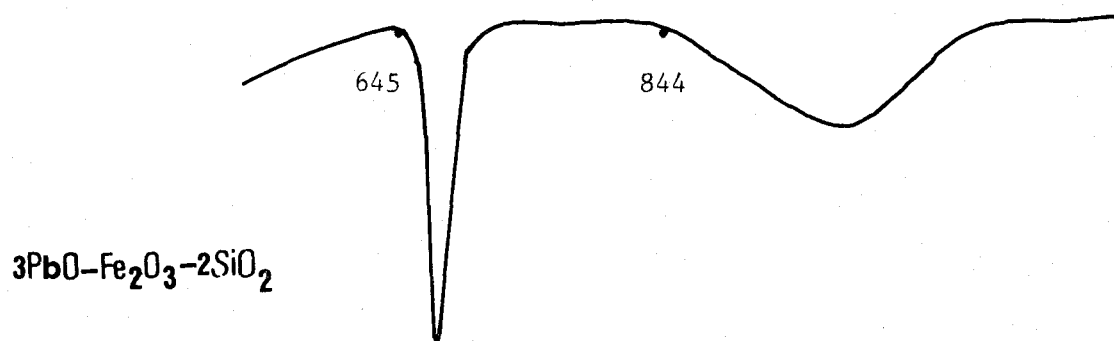
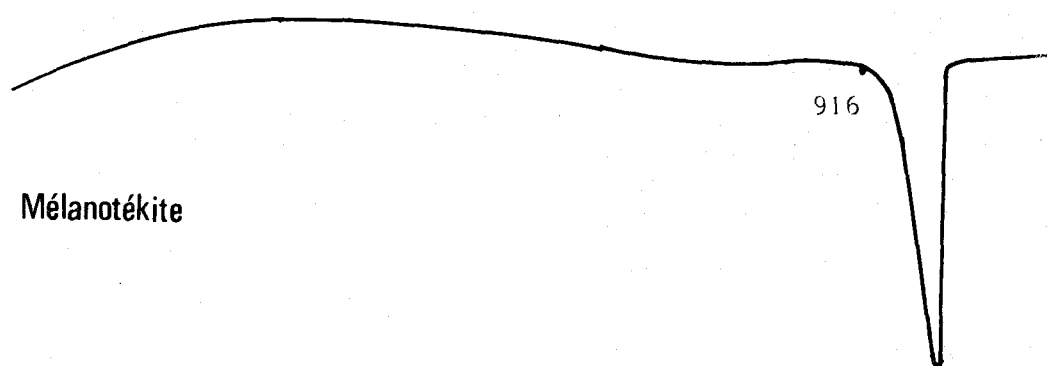


FIGURE 13



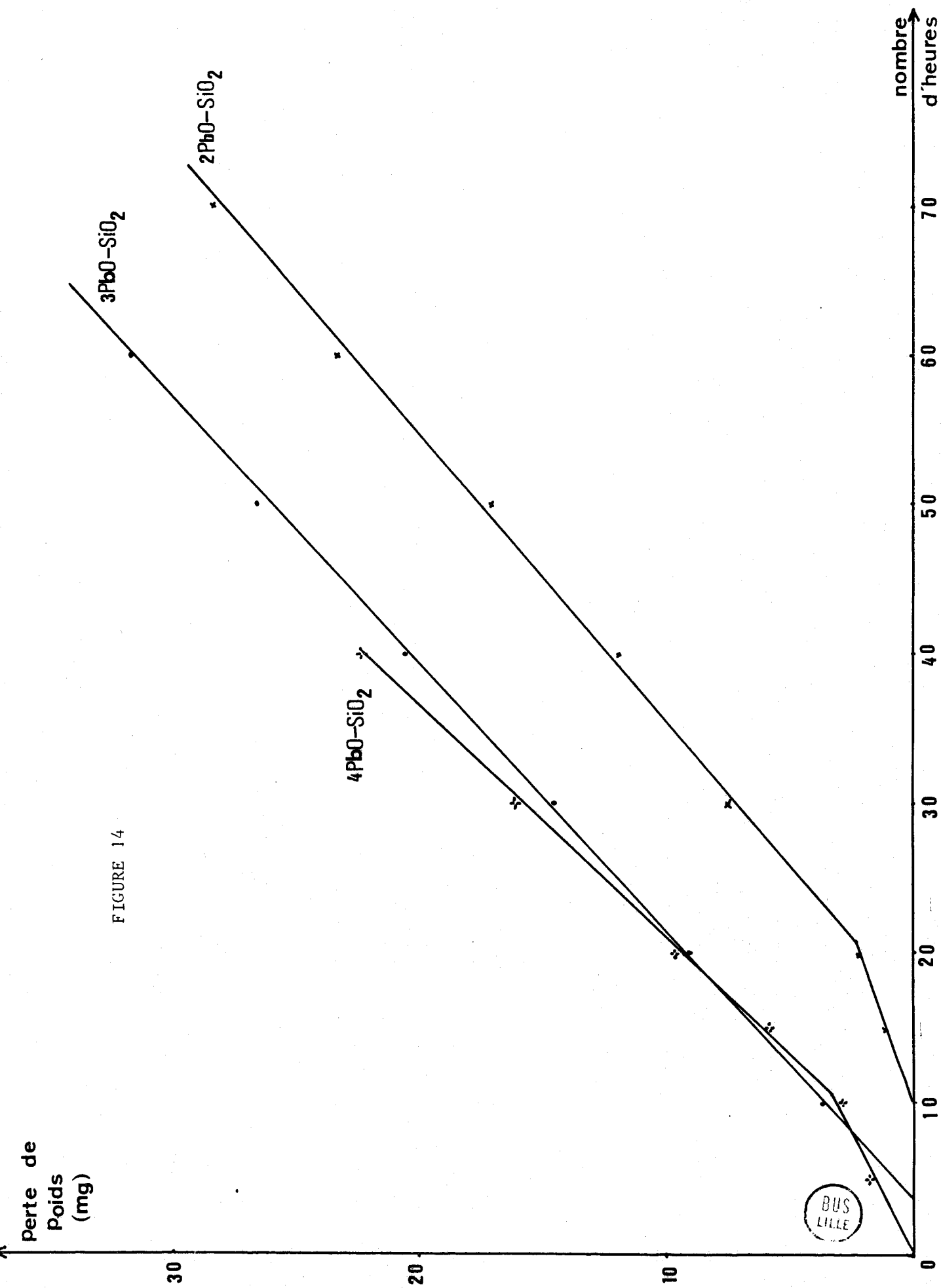


FIGURE 14

BUS
LILLE

tableau I donne la vitesse de départ de PbO dans la partie linéaire des courbes correspondantes.

Composition	PbO - SiO ₂	2PbO - SiO ₂	3PbO - SiO ₂	4PbO - SiO ₂	PbO
v (mg/heure)	0	0,51	0,65	0,62	0,71

TABLEAU I

De cette étude, il ressort que PbO se volatilise moins vite lorsqu'il est en solution dans SiO₂. Il est logique de s'attendre à un tel résultat, la vitesse de volatilisation étant directement liée à la pression de vapeur au-dessus du mélange; par ailleurs, la pression de vapeur de PbO au-dessus de la solution croît avec son activité thermodynamique, **donc avec sa concentration**.

D'autre part, l'examen du tableau fait apparaître une anomalie pour la vitesse de vaporisation de PbO dans le mélange 3PbO - SiO₂. Il ne faut pas attacher une trop grande importance à ce phénomène en raison des vitesses relativement proches observées: de 0,51 mg/heure pour 2PbO - SiO₂ à 0,71 mg/heure pour PbO pur, et des multiples causes d'incertitude qui entachent toute mesure cinétique. La valeur aberrante observée pour le mélange 3PbO - SiO₂ ne s'écarte de la courbe que de 0,05 mg/heure; il est vraisemblable qu'elle provient d'une erreur d'expérience, et peut ne pas être prise en considération.

Il est, par contre, remarquable d'observer une perte de poids nulle pour le mélange fondu PbO - SiO₂. En effet, si l'on suppose que la vitesse de vaporisation de PbO dans le mélange est proportionnelle à sa concentration, on devrait trouver une vitesse de 0,35 mg/heure. En réalité, la vitesse de vaporisation de PbO doit être proportionnelle à son activité dans le mélange, ce qui est bien vérifié sur la figure 15 pour des compositions comprises entre PbO et 2PbO - SiO₂. L'extrapolation pour PbO - SiO₂ devrait alors conduire à une vitesse d'évaporation de 0,45 mg/heure.

La figure 16 représente la vitesse d'évaporation de PbO en fonction de sa concentration, et la figure 15 en fonction de son activité. L'activité de

PbO dans les silicates fondus a été déterminée en fonction de sa composition par mesures de forces électromotrices (voir chapitre III ,figure 26).

Cette discontinuité dans la vitesse d'évaporation de PbO pour le mélange $2\text{PbO} - \text{SiO}_2$ est à rapprocher de celle observée par OESTVOLD et KLEPPA (14) pour la même composition, sur les enthalpies molaires partielles de mélanges. On peut l'attribuer à la formation d'un ion SiO_4^{4-} dans le liquide, mais les phénomènes semblent plus complexes. Nous verrons, en effet, que les mesures d'activité ne présentent pas cette discontinuité. Une vitesse d'évaporation de PbO nulle dans $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ devrait entraîner une activité de PbO nulle. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

VOLATILISATION DE PbO DANS LES MELANGES TERNAIRES

Les essais ont été effectués aux températures de 950°C et 1000°C sur divers mélanges de composition $n\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$.

A 950°C , le départ de PbO est très lent et se fait par paliers successifs. Chaque palier ne correspond pas à un composé défini. La figure 17 donne les isothermes de volatilisation pour divers mélanges.

A 1000°C , toutes les isothermes présentent les mêmes caractéristiques. Après une période d'induction de quelques heures, beaucoup plus courte que dans les silicates, on observe une perte de poids variant linéairement en fonction du temps. La courbe présente une cassure au bout d'un temps d'autant plus long que la teneur en plomb du mélange initial est plus faible. L'examen du produit final montre que l'on se trouve en présence d'un verre contenant du plomb métallique et de la magnétite.

La cinétique de volatilisation de PbO dans les mélanges $n\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ est représentée sur la figure 18. Le tableau II donne la vitesse de départ de PbO dans la partie linéaire des courbes correspondantes, mesurée après la période d'induction.

Remarques

1) Les mélanges les moins riches en plomb (mélanothékite et $3\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$) sont stables sous CO_2 et ne perdent pas de poids. Lorsque l'on augmente la teneur en plomb, la vitesse d'évaporation de PbO croît, ce qui, exception faite d'une singularité que l'on observe pour la composition $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$,

FIGURE 16

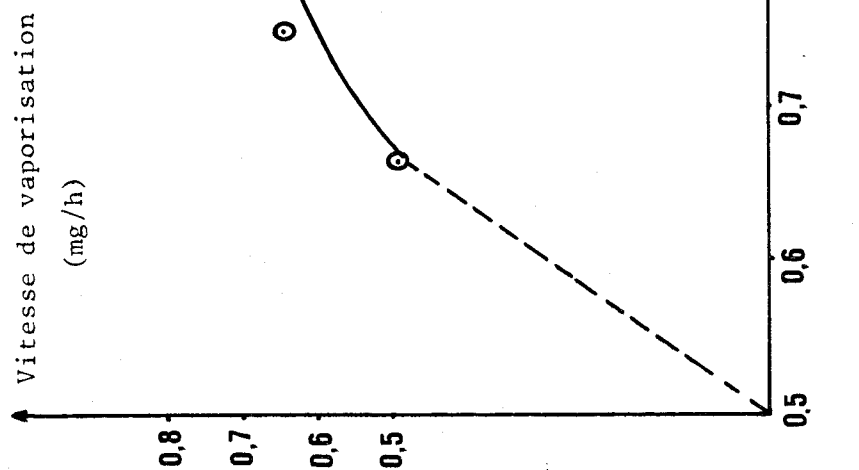
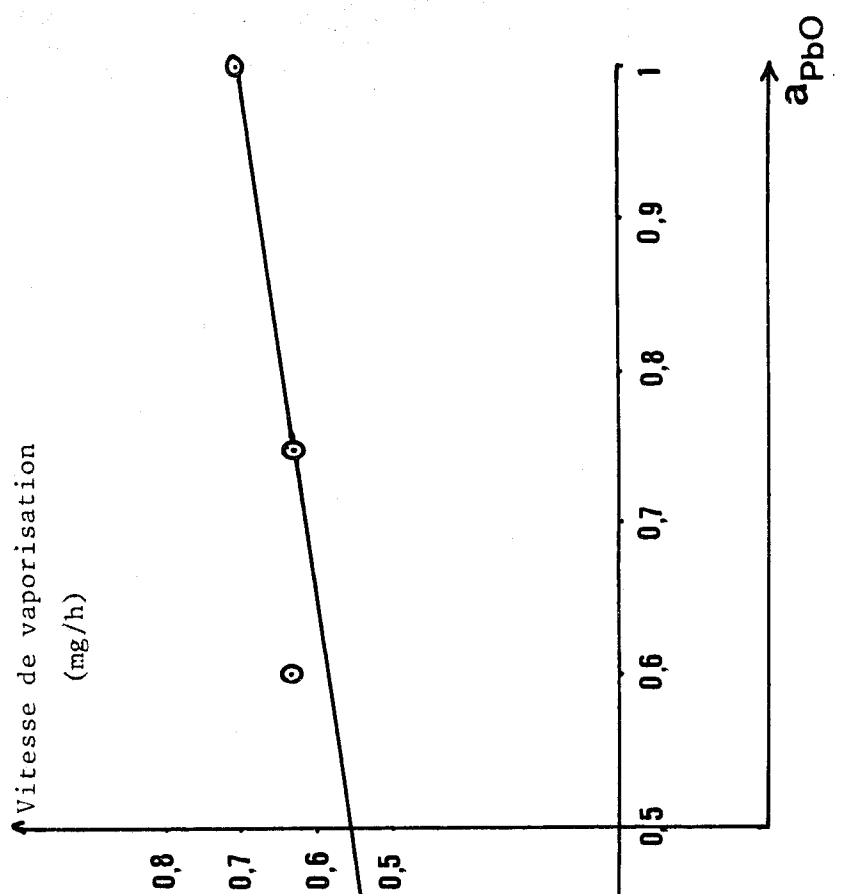
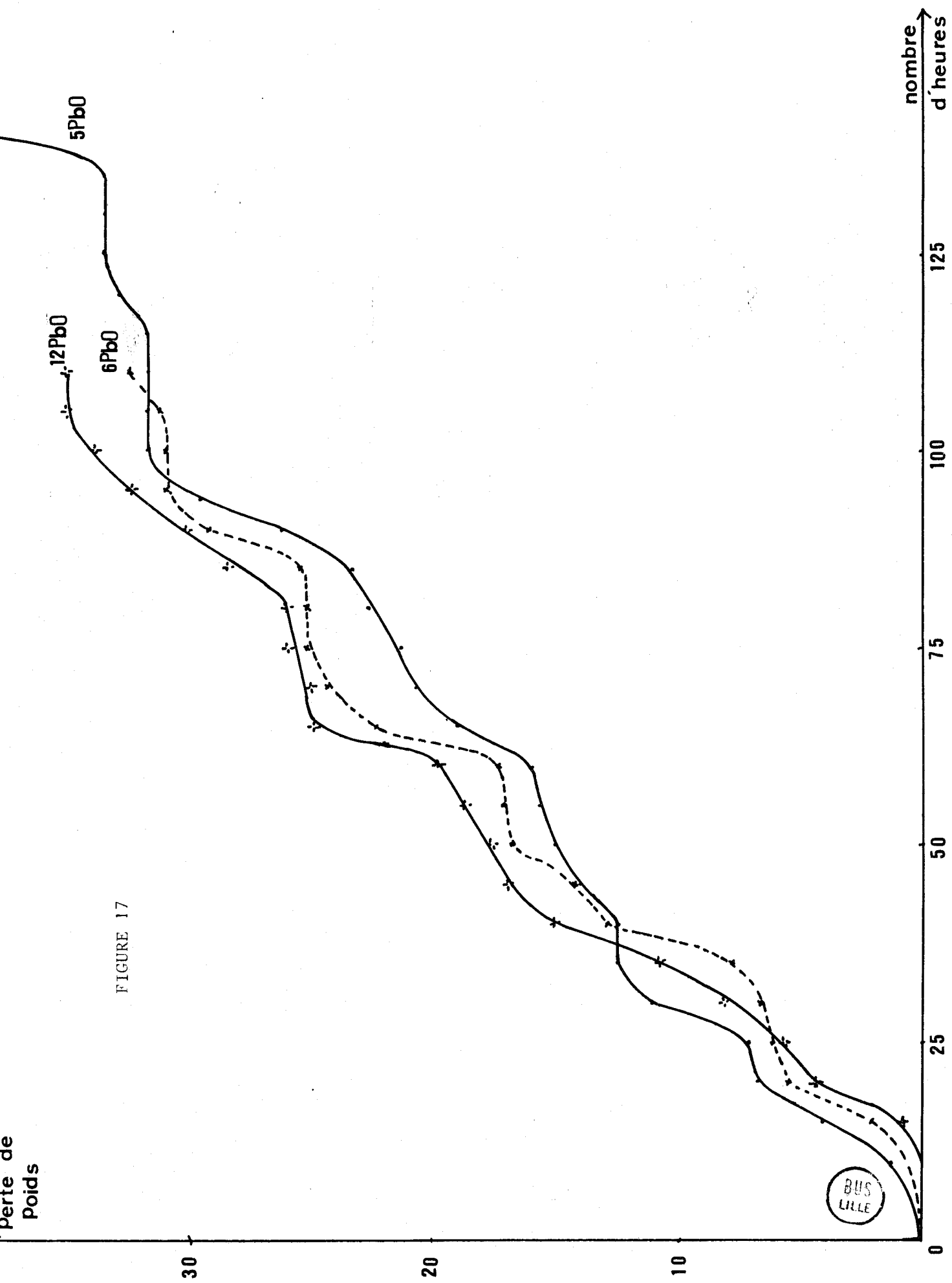


FIGURE 15





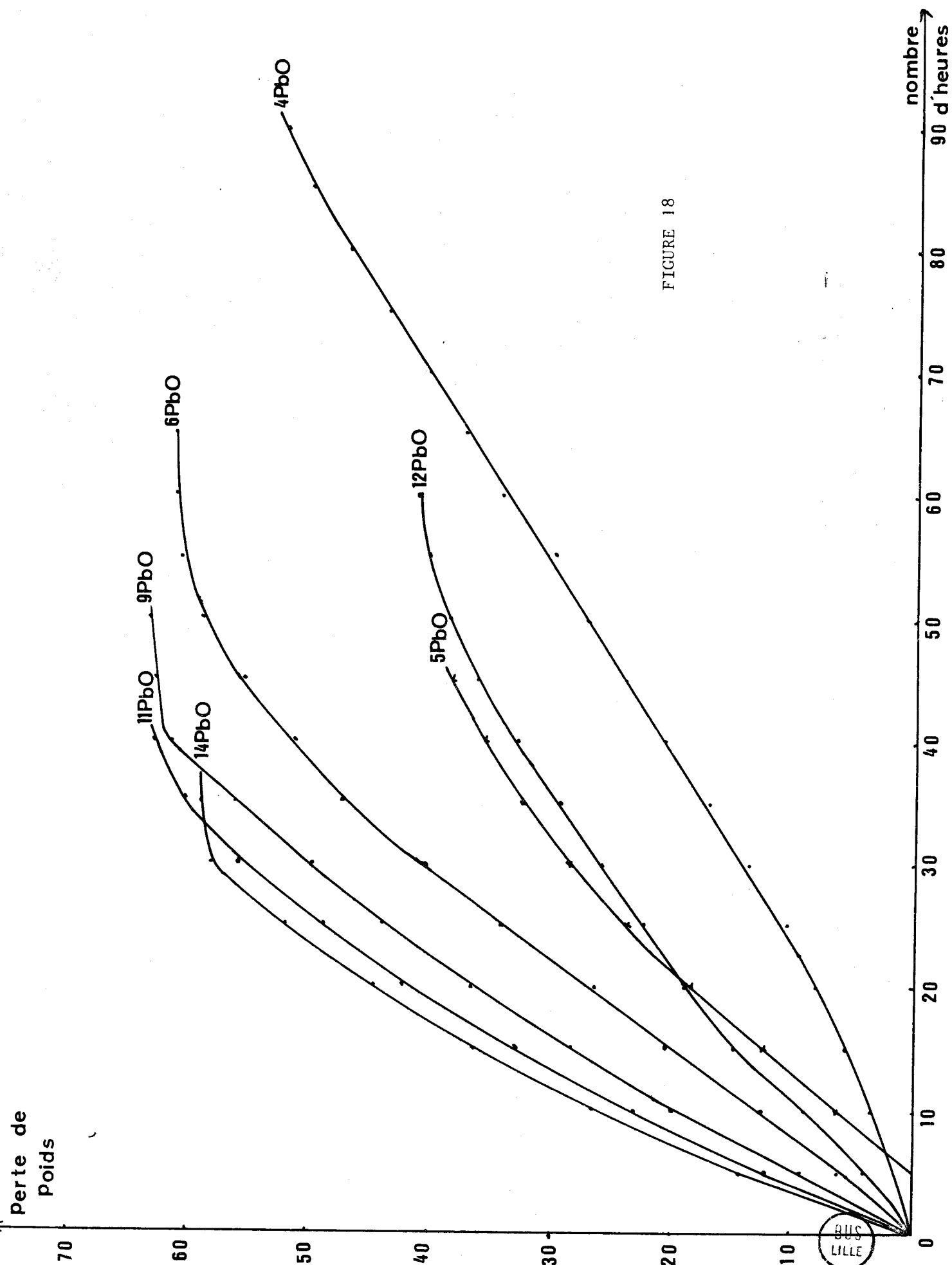


FIGURE 18

Composition (n)	2	3	4	5	6	9	11	12	14	PbO
v (mg/heure)	0	0	0,58	1,07	1,16	1,62	1,82	0,82	2,55	0,71
Réduction par CO_2	non	non	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui

TABLEAU II

est normal. Cette composition singulière correspond au composé défini mis en évidence par GLASSER (1).

2) Lorsque $n > 5$, la vitesse d'évaporation de PbO dans le mélange ternaire est supérieure à la vitesse d'évaporation de PbO pur. Cela semblerait signifier que la pression de vapeur de PbO est plus grande au-dessus des mélanges fondus PbO - mélanotékite qu'au-dessus de PbO pur, autrement dit, l'activité de PbO dans ces mélanges serait supérieure à l'unité. Nous verrons que les mesures de forces électromotrices ne semblent pas confirmer cette hypothèse, mais il est également possible d'avancer d'autres explications.

3) Lorsque $n > 4$, on observe une réduction par le gaz carbonique, du mélange fondu, en plomb métal et magnétite. Comme PbO seul n'est pas réduit par CO_2 pur, ce qui est conforme au fait que la pression d'oxygène à l'équilibre Pb - PbO est inférieure à celle qui est imposée par une atmosphère de CO_2 , il s'ensuit que la pression d'oxygène à l'équilibre Pb - mélange fondu est, dans ce cas, supérieure à celle de CO_2 pur ($10^{-4,8}$ atm.), donc supérieure à celle de l'équilibre Pb - PbO ($10^{-7,7}$ atm.). L'entrée en solution de PbO dans la mélanotékite aurait pour effet de diminuer son domaine d'existence et de ce fait d'augmenter son activité qui prendrait alors des valeurs supérieures à l'unité. Cette hypothèse, confirmée par les mesures de volatilisation de PbO, ne l'est pas par les mesures de forces électromotrices.

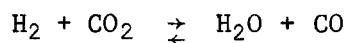
Il serait donc aisé d'interpréter l'allure générale des isothermes de vaporisation, la perte de poids due à la réduction de PbO ajoutant alors ses effets à celle due à la volatilisation.

E - EQUILIBRES DE REDUCTION

Tous les mélanges à base d'oxyde de plomb, soumis à des atmosphères $H_2 - CO_2$ ou $CO - CO_2$, conduisent à une phase métallique en raison de l'extrême facilité avec laquelle l'oxyde de plomb se réduit, même lorsque le mélange est très riche en CO_2 et que l'activité thermodynamique de PbO est diminuée. Or, l'utilisation de H_2 pur dans la préparation des atmosphères oxydo-réductrices permet de descendre seulement jusqu'à des compositions de l'ordre de 3% H_2 . En deça, la précision n'est plus acceptable. Il a donc été nécessaire de remplacer l'hydrogène pur par un mélange $H_2 - N_2$ à 2% H_2 , ce qui permet de descendre jusqu'à des teneurs de l'ordre de 0,1% H_2 dans CO_2 et d'approcher ainsi les conditions d'équilibre. Nous verrons que les atmosphères ainsi mises en jeu sont tellement peu réductrices que la cinétique de réduction devient très lente. La réduction de PbO dans ses mélanges est gouvernée par la cinétique et non plus par la thermodynamique.

CALCUL DES PRESSIONS D'OXYGENE IMPOSEES

Il est nécessaire, pour toute température, de connaître les pressions d'oxygène correspondant à l'atmosphère $H_2 - CO_2$ initiale. Pour cela, il faut relier le rapport H_2/CO_2 au rapport H_2/H_2O au moyen de l'équilibre du gaz à l'eau:



La constante de cet équilibre s'écrit:

$$K = \frac{|H_2O| |CO|}{|H_2| |CO_2|}$$

$$\text{Or } |H_2O| = |CO|$$

$$K = \frac{\frac{|H_2O|}{|H_2|} \cdot \frac{\frac{|CO|}{|H_2|}}{\frac{|CO_2|}{|H_2|}}}{\frac{|H_2O|}{|H_2|} \cdot \frac{|H_2|}{|CO_2|}} = \frac{\frac{|H_2O|}{|H_2|} \cdot \frac{|H_2|}{|CO_2|}}{\frac{|H_2O|}{|H_2|} \cdot \frac{|H_2|}{|CO_2|}}$$

$$K \cdot \frac{|CO_2|}{|H_2|} = \frac{|H_2O|^2}{|H_2|^2}$$

$$\frac{|H_2|}{|CO_2|} = K \cdot \frac{|H_2|}{|H_2O|}^2$$

On passe ensuite aisément aux pressions d'oxygène à l'équilibre, par l'équilibre de dissociation de l'eau.

La bonne marche de l'appareil se vérifie à l'aide des équilibres connus du système Fe - O. Que l'on utilise des atmosphères H₂ - CO₂ ou CO - CO₂, les pressions d'oxygène obtenues sont les mêmes, ce qui montre qu'à l'intérieur du four, l'équilibre du gaz à l'eau est atteint.

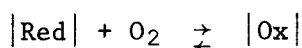
Le tableau III donne, pour des températures comprises entre 700 et 1100°C, la constante d'équilibre K du gaz à l'eau ainsi que les rapports H₂/H₂O et H₂/CO₂ correspondant aux équilibres monovariants Fe/Fe_(1-x)O et Fe_(1-x)O/Fe₃O₄. Ces derniers résultats sont également représentés sur la figure 19.

T°C		700	800	900	1000	1100
K		1,5705	1,044	0,7541	0,5818	0,4684
Fe/Fe _(1-x) O	H ₂ /H ₂ O	2,333	1,898	1,606	1,500	1,353
	H ₂ /CO ₂	8,5505	3,763	2,095	1,309	0,859
Fe _(1-x) O/Fe ₃ O ₄	H ₂ /H ₂ O	0,852	0,4285	0,242	0,1365	0,081
	H ₂ /CO ₂	1,139	0,1896	0,0443	0,0108	0,0031

TABLEAU III

PRESENTATION DES RESULTATS

Les mesures d'équilibre sous atmosphères contrôlées, ainsi que les mesures de forces électromotrices permettent le calcul des pressions d'oxygène relatives aux équilibres du type:



Les courbes tracées (P_{O_2} en fonction de T), partagent le plan en deux régions: le domaine de stabilité de la forme $|\text{Red}|$, généralement le métal, et celui de la forme $|\text{Ox}|$. Il est toutefois préférable, suivant la suggestion d'Ellingham, de représenter l'expression $RT \log P_{\text{O}_2}$ en fonction de T . En prenant comme état standard ($a = 1$), les formes $|\text{Ox}|$ et $|\text{Red}|$ pures, la courbe tracée représente l'enthalpie libre de la réaction; lorsque l'activité de l'un des constituants diminue, elle se déplace dans le sens qui fait augmenter le domaine d'existence de ce constituant.

La figure 20 représente le diagramme d'Ellingham relatif à quelques oxydes de référence: Fe_2O_3 , PbO , NiO . Ces oxydes, facilement réductibles, ont donc des pressions d'oxygène à l'équilibre relativement élevées et peuvent servir de points de repère dans l'évaluation qualitative de la réductibilité des silicates. Nous avons également représenté sur ce diagramme la pression d'oxygène en équilibre avec le CO_2 pur et avec diverses atmosphères $\text{CO} - \text{CO}_2$. A l'intérieur du rectangle se trouve la partie du diagramme représentée sur les figures 28, 31 et 37.

CINETIQUE DE REDUCTION DE $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$

Cette étude cinétique a été entreprise à 1000°C sous diverses atmosphères $\text{H}_2 - \text{CO}_2$. Malgré la température relativement élevée, les réactions s'effectuent avec une extrême lenteur en raison du faible pouvoir réducteur des atmosphères utilisées.

Par exemple, l'oxyde de plomb pur sous atmosphère $\text{H}_2(2\%) - \text{N}_2(98\%)$ se réduit en plomb métallique avec une période d'induction de 10 heures. Il est toutefois remarquable de constater que la période d'induction est nulle pour le mélange $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$. Les atmosphères ont été choisies aussi voisines

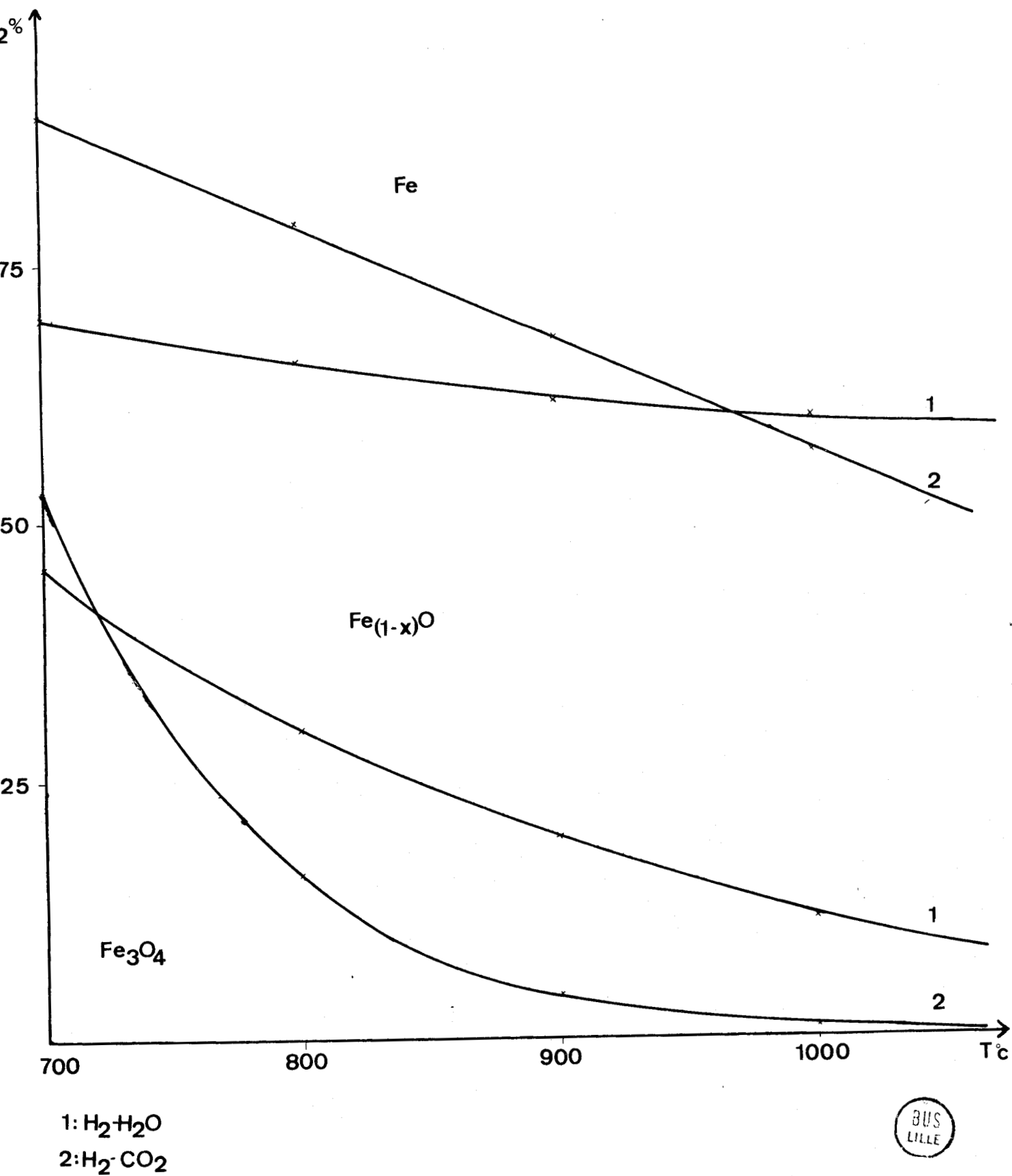


FIGURE 19

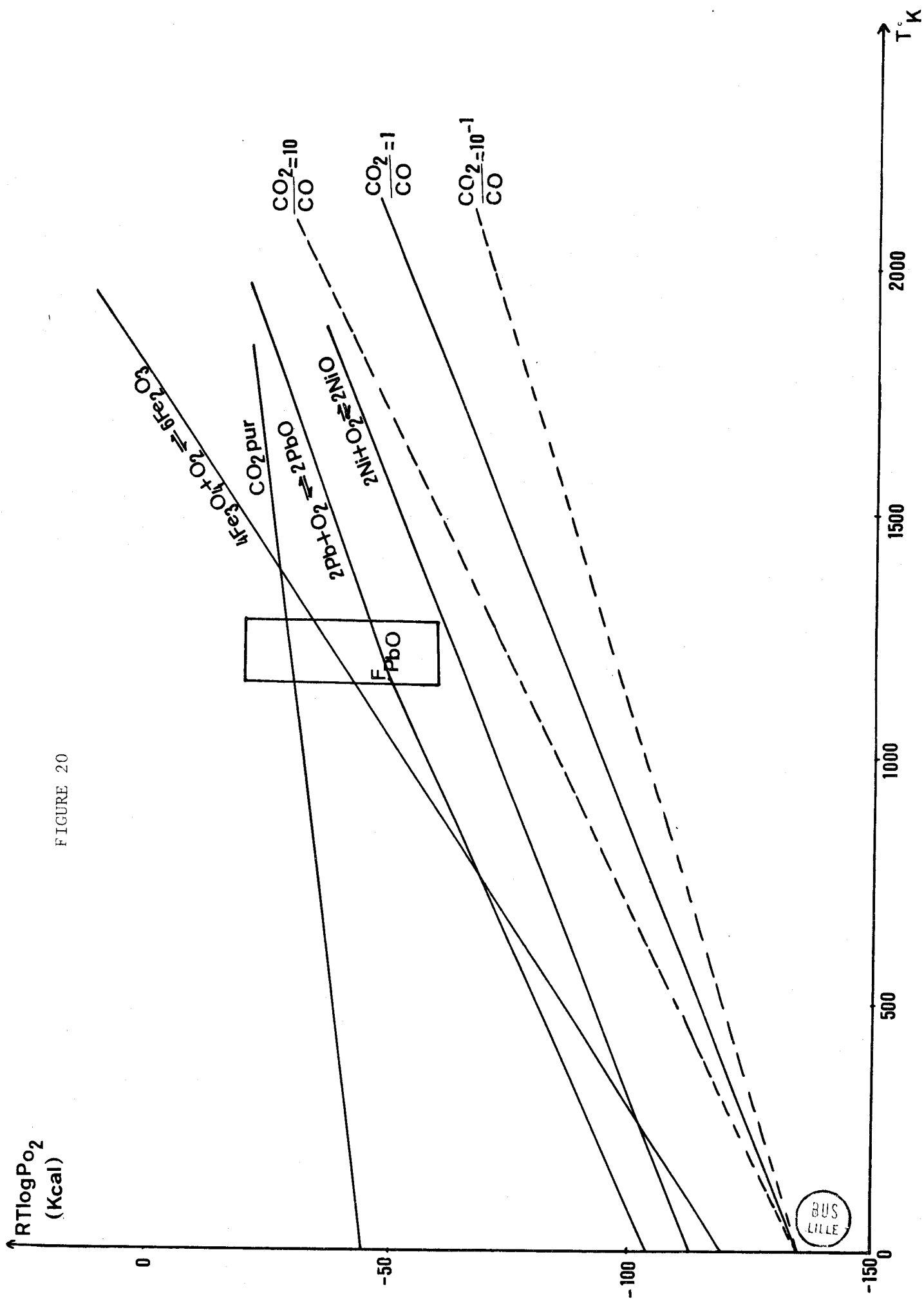


FIGURE 20

que possible de l'équilibre de réduction de la mélanotékite. La figure 21 représente la cinétique de réduction de $2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ sous des atmosphères comprises entre 0,20 et 0,30% en hydrogène. La cinétique de réduction est d'autant plus rapide que la teneur en hydrogène du mélange $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ est grande, ce qui est normal puisque l'on s'éloigne ainsi des conditions d'équilibre.

CINETIQUE DE REDUCTION DE $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$

Cette cinétique ne pouvait être étudiée qu'à température relativement basse en raison de la volatilisation appréciable de PbO que l'on observe au dessus de 900°C . La température a donc été fixée à 750°C . Le mélange, dans ces conditions, se réduit sans aucune période d'induction sous atmosphère $\text{H}_2 - \text{N}_2$.

D'autre part, la perte de poids obtenue est beaucoup plus grande que la perte théorique prévue. En effet, pour une prise d'essai d'environ 180mg, la perte correspondant à la réduction du PbO en Pb et du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 doit être d'environ 12mg. Or la perte observée est de 25mg. On peut donc en conclure que le phénomène de réduction est beaucoup plus complexe. La réduction proprement dite doit s'accompagner d'une volatilisation du PbO d'autant plus importante que l'atmosphère est plus réductrice.

En diminuant la teneur en hydrogène de l'atmosphère, on s'approche de la ligne d'équilibre de réduction de $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, mais sans jamais pénétrer dans le domaine d'existence du mélange, en raison de sa trop grande réductibilité. La figure 22 montre qu'à 750°C , le mélange ne se réduit plus lorsque la teneur en hydrogène de l'atmosphère descend en dessous de 0,8%. Cette limite ne correspond toutefois pas à un équilibre de réduction, car la pression d'oxygène correspondante est encore trop faible. Le palier observé correspond à la réduction de PbO en Pb .

La figure 23 permet de comparer la cinétique de réduction de $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ sous atmosphères $\text{H}_2 - \text{N}_2$ (2% H_2) et $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ (0,8% H_2).

CONCLUSION

La réductibilité de l'oxyde de plomb, même en solution, est trop élevée pour que les équilibres de réduction puissent être atteints sous atmosphères

H_2 - CO_2 , même très riches en CO_2 . Le tracé des cinétiques de réduction a toutefois permis de montrer qualitativement que la vitesse de réduction de l'oxyde de plomb diminue au fur et à mesure que l'atmosphère devient plus oxydante et s'annule bien avant que les conditions d'équilibres soient atteintes.

Les courbes cinétiques montrent également que le phénomène de réduction s'accompagne d'une volatilisation de PbO qui ne se produit pas à la température étudiée ($750^\circ C$), sous atmosphère oxydante (par exemple sous CO_2 pur).

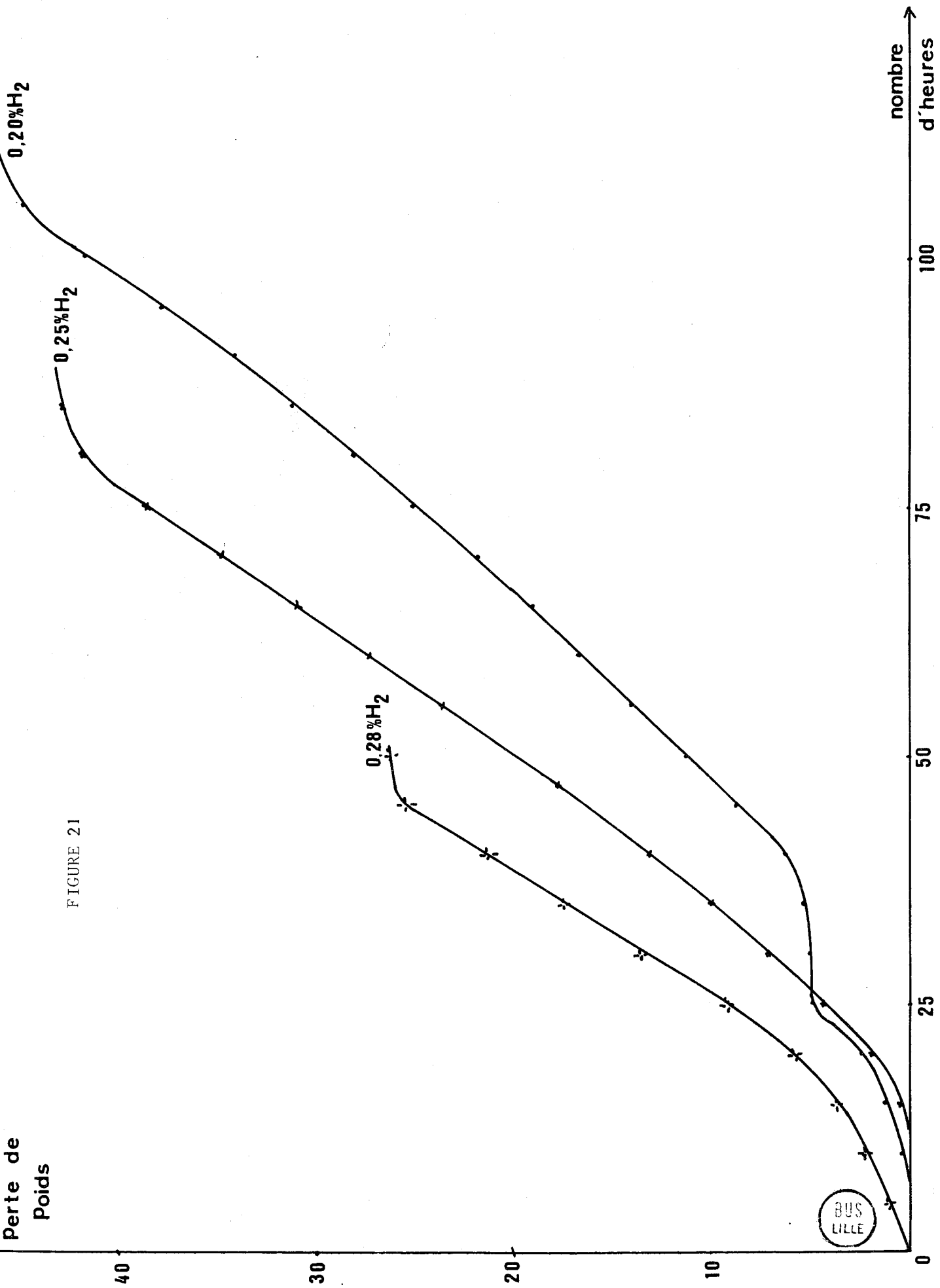
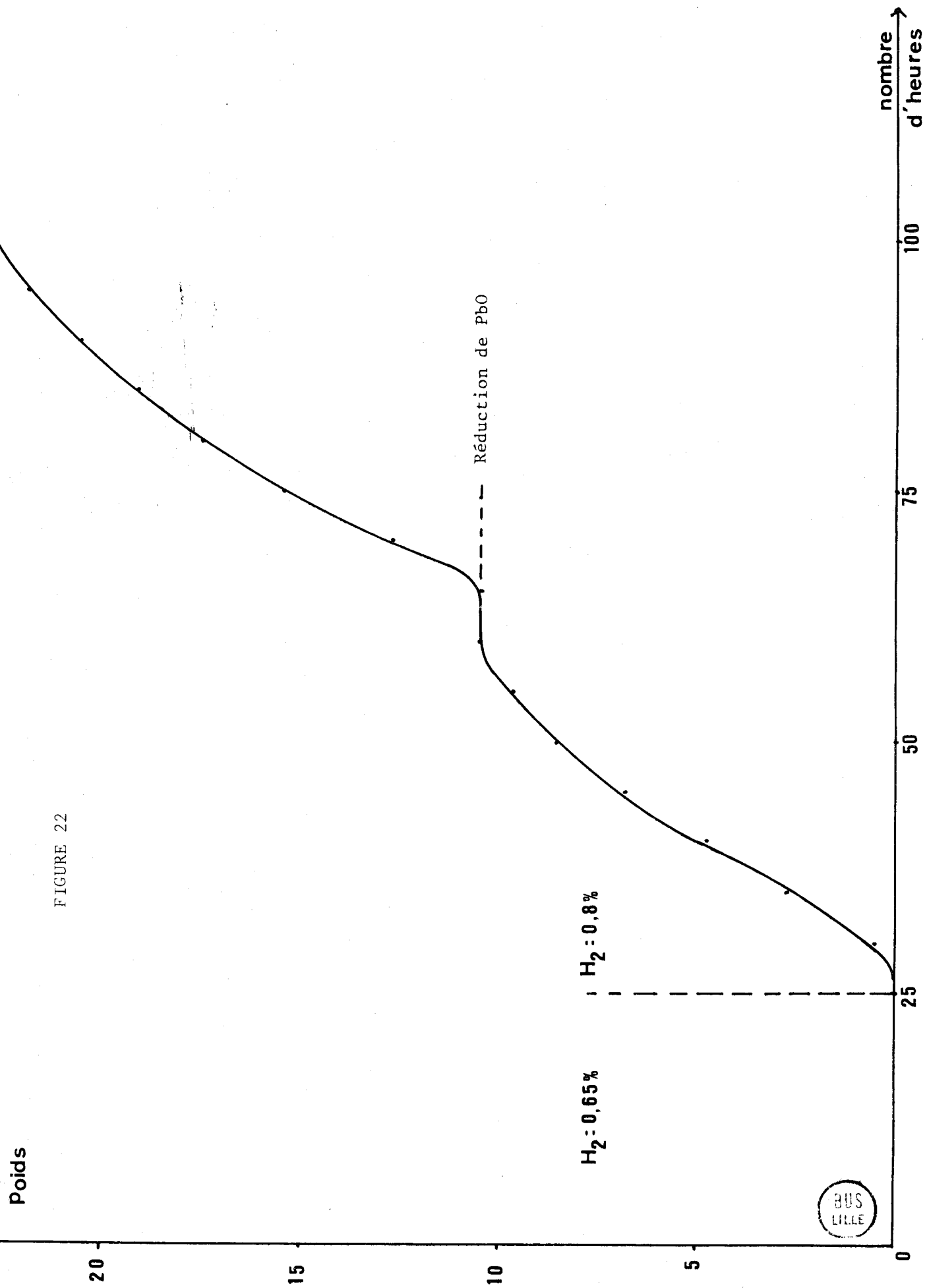


FIGURE 21



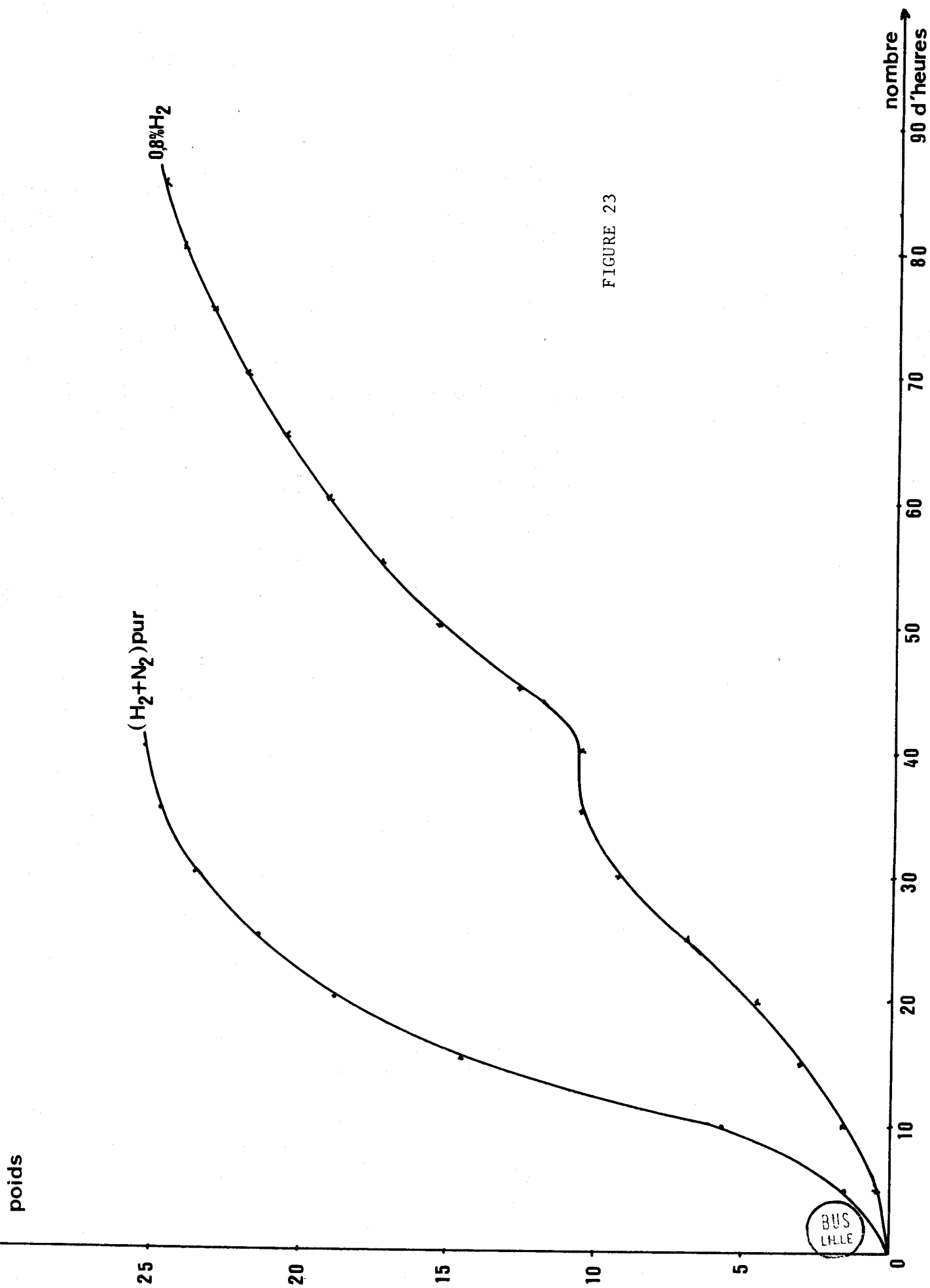


FIGURE 23

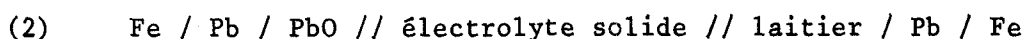
CHAPITRE III

MESURES DES FORCES ELECTROMOTRICES

L'étude du système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ par mesure de forces électromotrices constitue une méthode intéressante d'accès aux propriétés thermodynamiques.

En effet, ces composés fondent facilement (aux environs de 700 - 800°C) et les solubilités réciproques du métal et du laitier sont très faibles. En outre, ces mélanges fondus étant essentiellement composés d'ions (SiO_4^{4-} , O^{2-} , Pb^{++} , Fe^{++} , Fe^{+++}), la conductibilité électrique du laitier est uniquement ionique. Ceci a été confirmé par BOCKRIS et MELLORS (16) qui ont montré que le nombre de transport ionique, c'est à dire le rapport de la conductibilité électronique à la conductibilité totale, de PbO liquide dans les mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ est $1,00 \pm 0,02$.

Les piles utilisées dans la détermination électrochimique des propriétés thermodynamiques de PbO sont de deux types:



L'électrolyte solide utilisé dans les piles du type (2) est, en général, la zircone stabilisée à la chaux. La zircone stabilisée constitue le meilleur conducteur des ions O^{2-} que l'on connaisse, mais elle présente l'inconvénient de pas être insensible à l'attaque par PbO et par les laitiers à base de PbO . Dans cette étude, la pile employée est celle du type (1), décrite dans le chapitre I.

A - BIBLIOGRAPHIE

En raison de l'intérêt métallurgique présenté par les systèmes à base de silicates de plomb, les relations activité - composition dans les mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ont fait l'objet de nombreuses déterminations, mais les études se limitent toutes au système binaire $\text{PbO} - \text{SiO}_2$, les systèmes ternaires n'ayant pratiquement jamais été examinés.

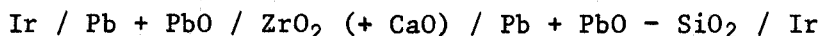
Parmi les rares études, on peut citer celle de ESIN et Coll. (29) sur les mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

TSVETKOV et Coll. (30), (31) étudient la réductibilité des mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ en utilisant une méthode d'équilibre sous atmosphère statique $\text{CO} - \text{CO}_2$.

La première mesure de l'activité de PbO dans un mélange fondu par une autre méthode que celle des équilibres de réduction est due à RICHARDSON et WEBB (25). Ces derniers, en 1955, déterminent la solubilité limite de l'oxygène dans du plomb fondu dans un domaine de températures s'étendant de 327 à 1300°C.

La technique la plus couramment utilisée a été celle des piles galvaniques: DIDTSCHENKO et ROCHOW (17), MINENKO et IVANOVA (18), ITO et YANAGASE (19) et SRIDHAR et JEFFES (20) utilisent les piles à oxygène, le silicate fondu servant d'électrolyte. Les piles à électrolyte solide ont été utilisées pour déterminer les pressions d'oxygène dans la solution solide $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ par MATSUSHITA et GOTO (21), KOZUKA et SAMIS (22).

BENZ et SCHMALZRIED (23) mesurent l'activité de PbO à l'aide de la chaîne:



Cette activité de PbO est encore calculée par CHARETT et FLENGAS (24).

KUYATKOVSKII et Coll. (32) utilisent MgO comme électrolyte solide mais les résultats obtenus diffèrent nettement de ceux des auteurs précédents.

TOOP et SAMIS (24) calculent l'activité des divers ions dans les silicates fondus, alors que SASABE, GOTO et SOMENO (27) étudient la vitesse de variation du potentiel chimique de l'oxygène dans les mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

Enfin KAPOOR et FROHBERG (28) étudient l'application d'un modèle de mélange idéal aux systèmes binaires d'oxydes et de silicates fondus.

Le but de la présente étude est d'appliquer les mesures de forces électromotrices au système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Il est toutefois nécessaire de reprendre, au préalable, l'étude du système binaire $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ et de comparer nos résultats avec ceux de la littérature.

Afin de déterminer l'activité de l'oxyde de plomb dans le binaire $\text{PbO} - \text{SiO}_2$, il est nécessaire de connaître l'énergie libre de formation de PbO liquide, l'accord entre les différents auteurs n'étant pas parfait.

L'activité de PbO dans le binaire $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ a été calculée à partir de la relation:

$$-\text{Log } a_{\text{PbO}} = \frac{2F(E_2 - E_1)}{RT}$$

ou

$$-\log a_{\text{PbO}} = \frac{2F(E_2 - E_1)}{RT} = 1,008.10^4 \frac{(E_2 - E_1)}{T}$$

E_1 : force électromotrice de la pile fonctionnant avec PbO pur

E_2 : force électromotrice de la pile fonctionnant avec le mélange fondu étudié.

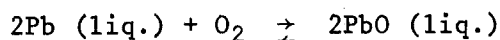
B - ΔG DE FORMATION DE PbO LIQUIDE

La force électromotrice de la pile:

Fe / Pb / PbO Pt, O₂ (g) / Pt

a été mesurée entre 900 et 1050°C. Pour cela, on place la pile dans le four vertical, celui-ci étant aux environs de 600°C.

Lorsque PbO reste solide, la force électromotrice de la pile est mesurée en l'absence de tout débit d'oxygène. La valeur ainsi obtenue n'a pas grande signification physique puisque la force électromotrice d'une des deux électrodes n'est pas définie. On observe toutefois toujours le même phénomène: une augmentation de la différence de potentiel lue, le maximum étant atteint à la fusion. Lorsque PbO est fondu, on établit le barbotage d'oxygène dont le débit est simplement contrôlé par un compte-bulles (2 l/h). Entre chaque température, on attend que l'équilibre s'établisse, celui-ci étant très rapide. Le débit d'oxygène n'influe pas sur les mesures dans un large domaine. Les forces électromotrices en fonction de la température permettent d'accéder à l'enthalpie libre de formation de PbO liquide.



$$\Delta G = +RT \log P_{\text{O}_2} = -49030 + 21,86 T \quad \text{cal/mole PbO}$$

Les valeurs de ΔG trouvées ont été comparées à celles de la littérature (Fig 24). Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux de MINENKO et IVANOVA (18) de même qu'avec ceux de SRIDHAR et JEFFES (20) obtenus à l'aide de dispositifs analogues. Les pressions d'oxygène mesurées sont toutes sensiblement supérieures à celles communément admises dans les tables de données thermodynamiques (4), (33).

C - LE SYSTEME PbO - SiO₂

DETERMINATION DES ACTIVITES

Dans la pile, l'oxyde de plomb est remplacé par un mélange PbO - SiO₂, les teneurs en silice variant de 0 à 50% en moles. Le tableau IV donne les résultats expérimentaux:

T°C		829	866	904	942	966	1005
E (mV)	0,8PbO - 0,2SiO ₂	541	526	510	495	484	470
	0,7PbO - 0,3SiO ₂	582	566	546	530	517	498
	0,6PbO - 0,4SiO ₂	615	600	580	570	556	540
	0,5PbO - 0,5SiO ₂	638	617	601	584	568	552

TABLEAU IV

Pour chaque composition, les forces électromotrices mesurées en fonction de la température sont représentées sur la figure 25. Elles permettent le calcul de l'activité de PbO dans les mélanges binaires PbO - SiO₂.

$$- \log a_{\text{PbO}} = 1,008 \cdot 10^4 \frac{(E_2 - E_1)}{T}$$

L'activité de SiO₂ dans les mélanges binaires est obtenue par intégration graphique de l'équation de Gibbs-Duhem.

$$x_1 d\log \gamma_1 + x_2 d\log \gamma_2 = 0$$

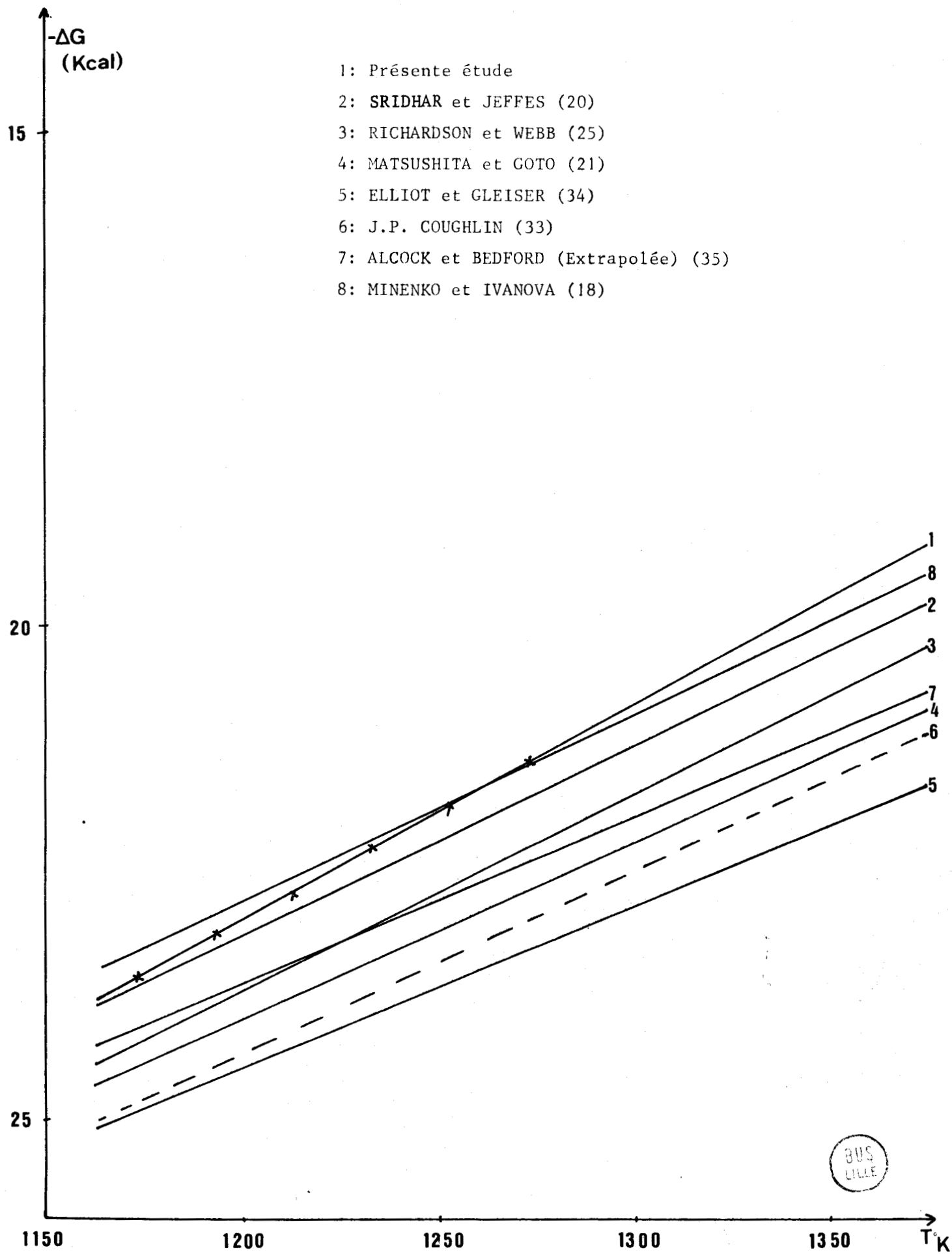
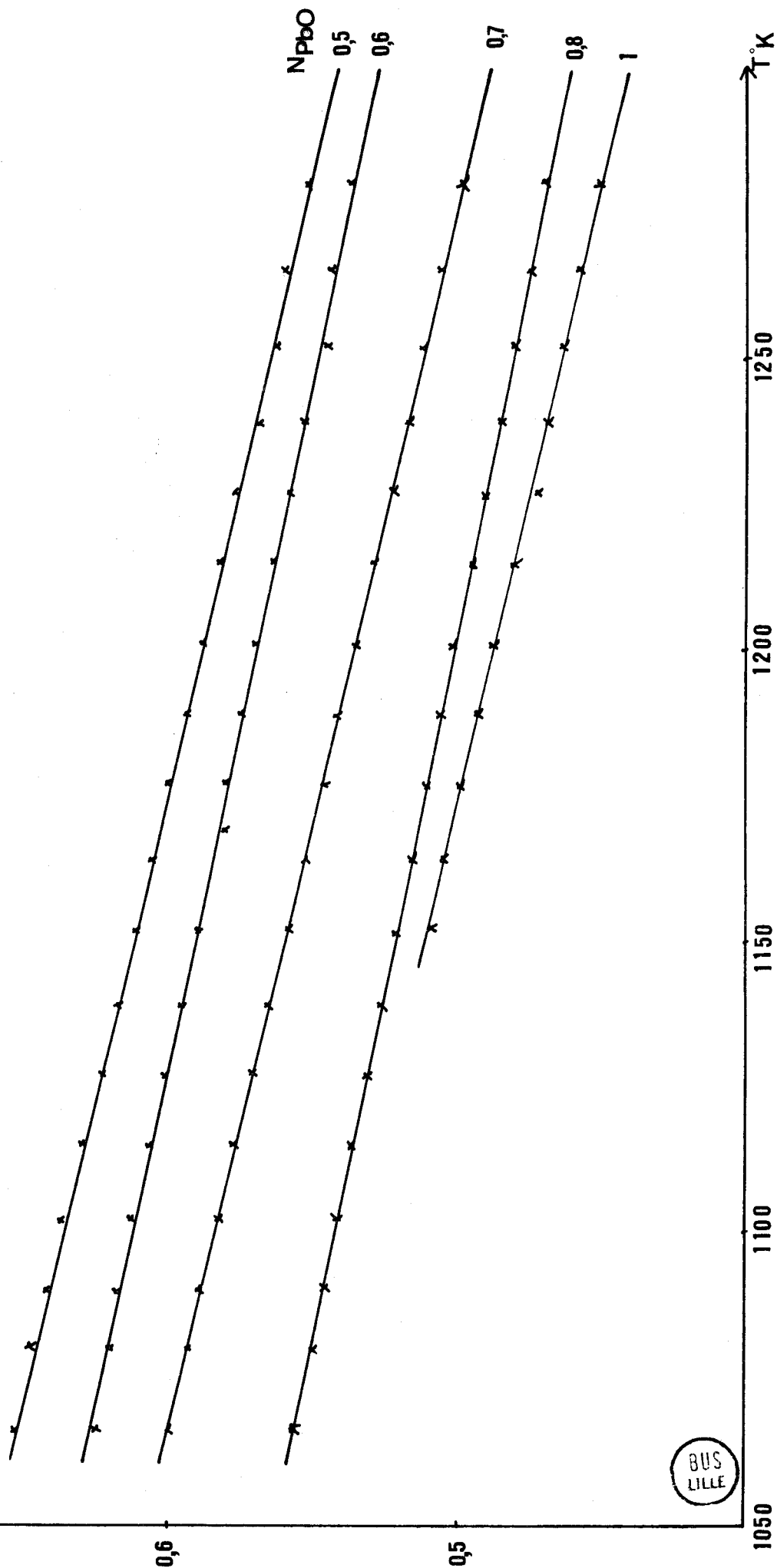


FIGURE 24

Fem
(V)

FIGURE 25



BUS
LILLE

γ_1 : coefficient d'activité de PbO

γ_2 : coefficient d'activité de SiO₂.

$$\int_{x_2^s}^{x_2} d\text{Log}\gamma_2 = - \int_{x_1^s}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\text{Log}\gamma_1$$

L'exposant s est relatif au laitier saturé en silice, c'est à dire au mélange fondu en équilibre avec SiO₂ solide.

En prenant comme état de référence pour la silice, la silice à l'état solide à la température considérée, son activité dans le laitier saturé peut être prise égale à l'unité: $a_2^s = 1$

$$\text{Log}\gamma_2 - \text{Log}\gamma_2^s = - \int_{x_1^s}^{x_1} \frac{x_1}{x_2} d\text{Log}\gamma_1$$

avec

$$\gamma_2^s = \frac{a_2^s}{x_2^s} = \frac{1}{x_2^s}$$

Log γ_1 étant connu expérimentalement en fonction de la composition du laitier, Log γ_2 peut être déterminé graphiquement. Il suffit, pour cela, de tracer x_1/x_2 en fonction de Log γ_1 . La mesure de l'aire comprise entre la courbe et l'axe des abscisses fournit γ_2 .

Les activités de PbO et SiO₂ dans les systèmes binaires PbO - SiO₂ à 900, 950 et 1000°C sont représentées sur la figure 26. La valeur des activités de PbO à 1000°C a été comparée avec celle d'autres auteurs (Fig 27). Les courbes ne sont pas tracées jusqu'à $x_2 = 1$ puisque le laitier est saturé en silice au voisinage de 55% moles de SiO₂. Pour $x_2 > 0,55$, on devrait mesurer une activité de PbO constante, mais il n'est malheureusement pas possible d'utiliser cette propriété avec les silicates de plomb pour obtenir le liquidus. En effet, pour une composition globale du laitier de 60% SiO₂, c'est à dire ne contenant qu'un léger excès de silice, les mesures de forces électromotrices ne deviennent plus possibles en raison de la trop grande viscosité des mélanges.

Le coefficient d'activité de PbO tend vers 1 au voisinage de PbO pur. Lorsque la teneur en PbO diminue, les laitiers présentent un écart négatif à l'idéalité. Les solutions ne peuvent pas être considérées comme régulières, Log γ_1 n'étant pas proportionnel à $(1 - x_1)^2$.

REDUCTIBILITE DES SILICATES DE PLOMB FONDUS

Les activités, reliées aux forces électromotrices mesurées, sont également fonction de la pression d'oxygène à l'équilibre plomb - silicate de plomb. La figure 28 représente la variation de $RT \log P_{O_2}$ en fonction de la température pour des mélanges $PbO - SiO_2$ contenant 50 à 100% PbO en moles. Un mélange donné est caractérisé par une droite dont la position est d'autant plus basse sur le diagramme que l'oxyde de plomb y est plus difficile à réduire.

La réductibilité des mélanges contenant plus de 80% PbO est pratiquement identique à celle de PbO pur.

Sur cette courbe ont également été représentées les pressions d'oxygène existant à l'équilibre sous diverses atmosphères CO_2 / CO . Elles permettent de montrer, par exemple, qu'à 1200°K, PbO ou un silicate très riche en oxyde de plomb peut être réduit sous une atmosphère contenant 6000 CO_2 pour 1 CO . Pour réduire un laitier contenant 50% PbO , le rapport CO_2 / CO devra être inférieur à 600. On peut remarquer que la pression d'oxygène à l'équilibre métal - laitier ne décroît pas indéfiniment avec la teneur en PbO du mélange puisque la solution liquide n'existe pas dans tout le domaine de composition. En tout état de cause, une diminution de la teneur en PbO aurait pour effet de saturer le laitier en silice tout en maintenant son activité constante (et voisine de 0,2) aux températures considérées.

FIGURE 26

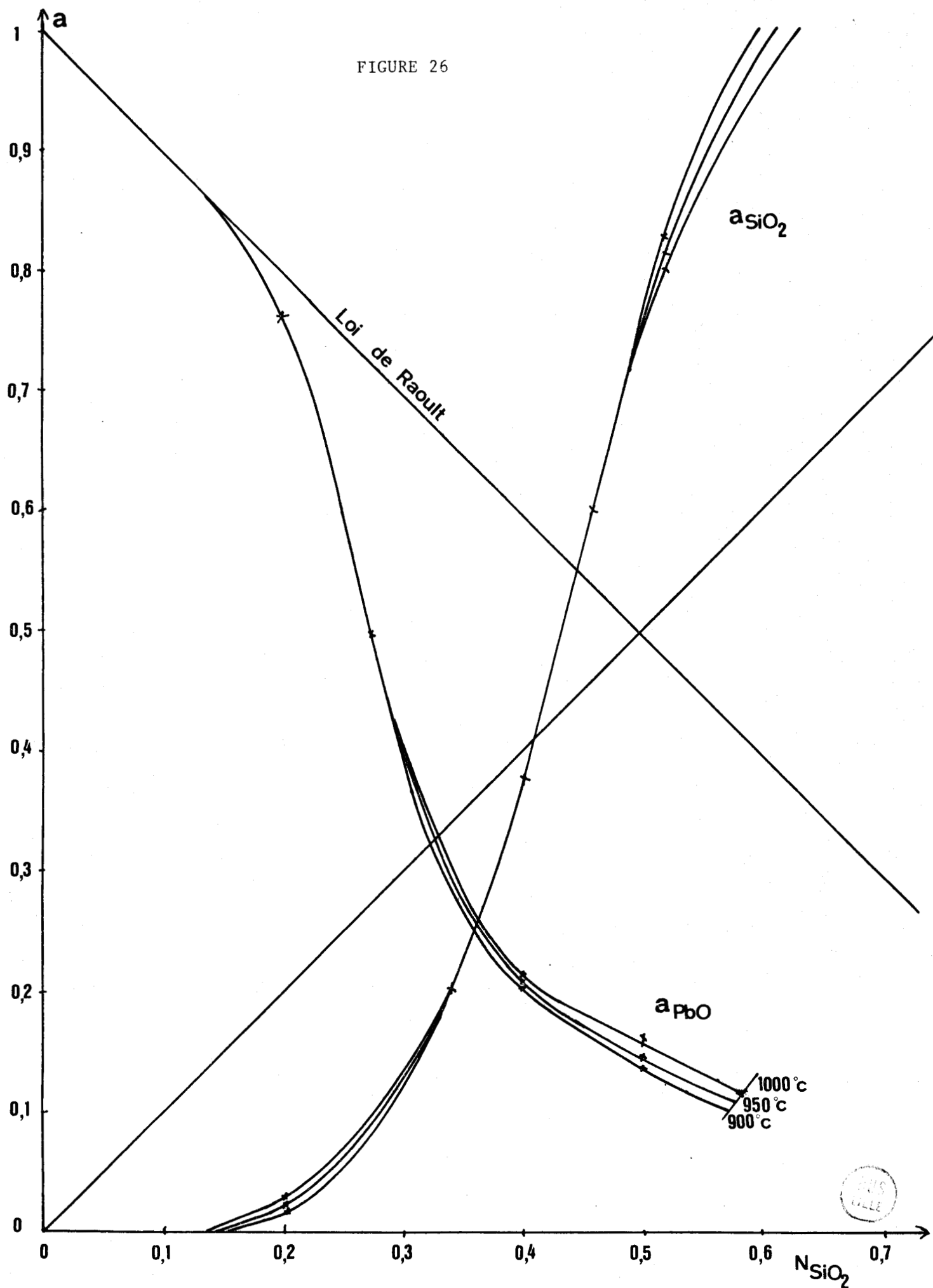
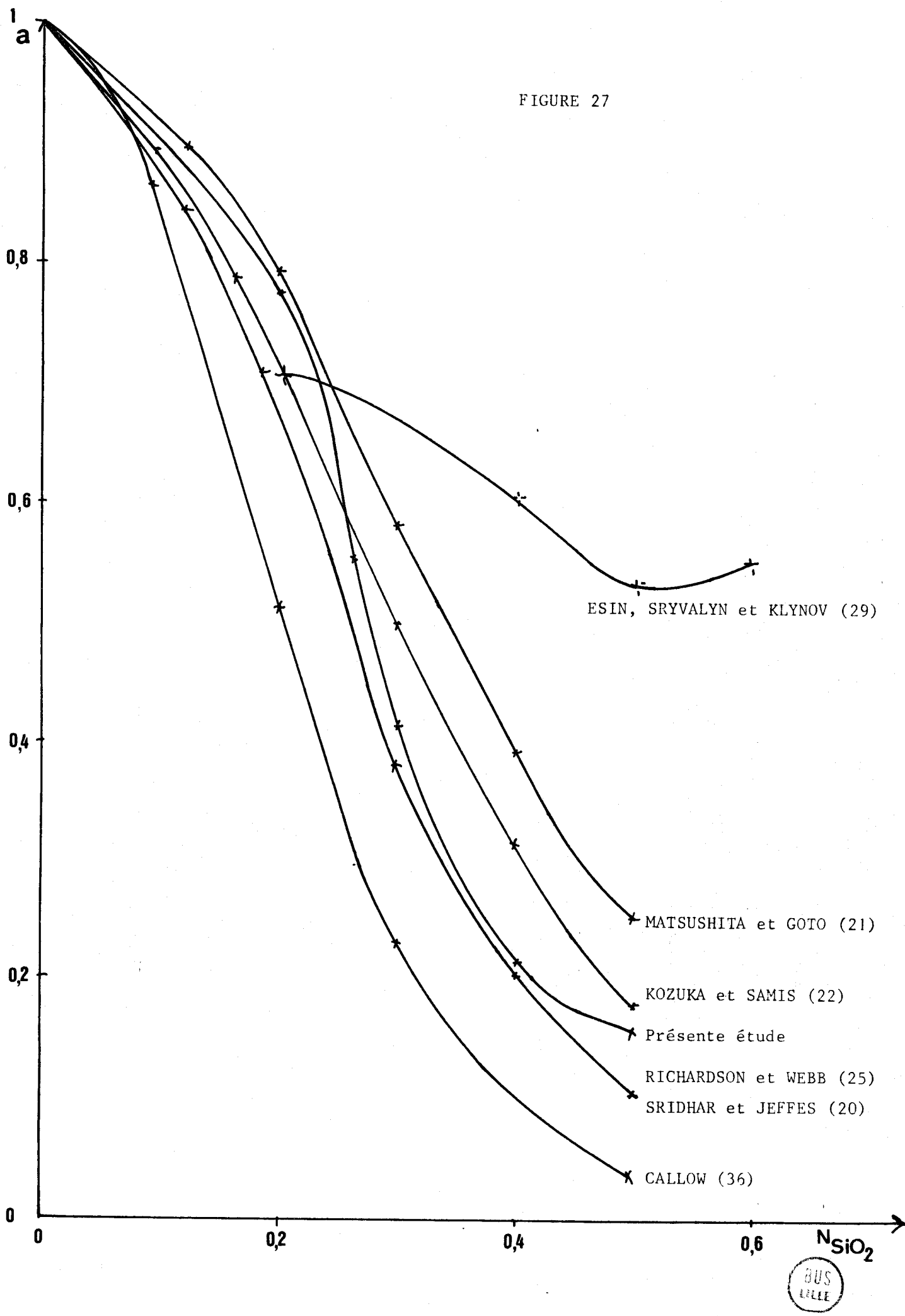


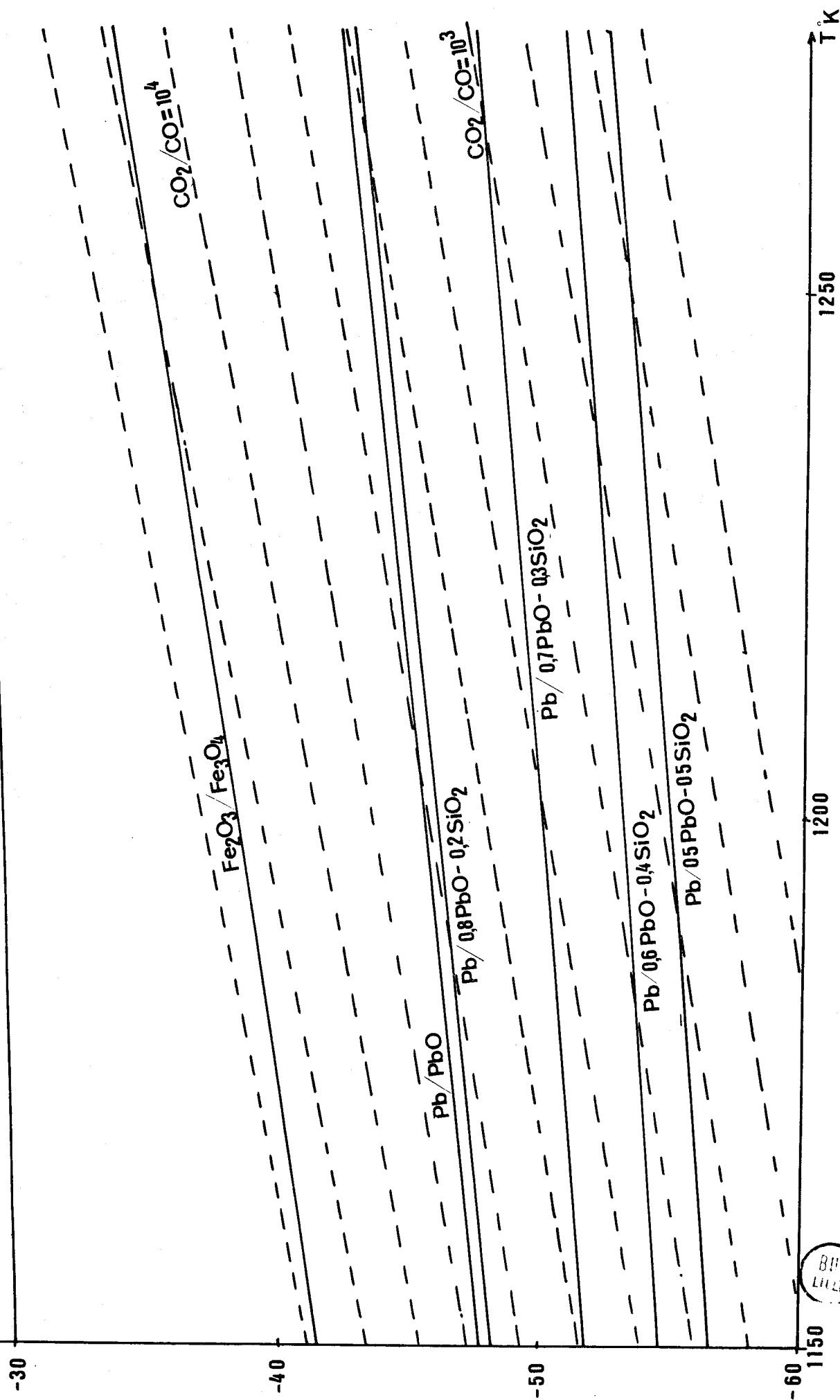
FIGURE 27



RTlogP_{O2}

FIGURE 28

CO₂ pur



BUS
LILLE

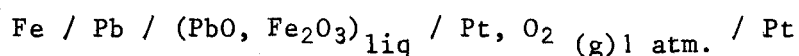
D - LE SYSTEME PbO - Fe₂O₃

Le système binaire PbO - Fe₂O₃ a été étudié de façon identique au système PbO - SiO₂, en phase liquide. Le domaine exploré se situe entre 70 et 100% en moles de PbO (soit $0,54 < \text{Pb}/\text{Pb} + \text{Fe} < 1$), les températures de fusion des mélanges binaires au dessous de cette composition limite étant supérieures à 1000°C. Dans la région étudiée, le diagramme PbO - Fe₂O₃ présente un eutectique au voisinage de 750°C et 90% en moles de PbO. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau V

T°C		928	942	954	979	1005
E _(mV)	0,95PbO - 0,05Fe ₂ O ₃	500	490	480	470	454
	0,90PbO - 0,10Fe ₂ O ₃	452	448	440	420	413
	0,85PbO - 0,15Fe ₂ O ₃	428	421	412	400	383
	0,80PbO - 0,20Fe ₂ O ₃	442	434	430	420	410
	0,75PbO - 0,25Fe ₂ O ₃	454	448	442	432	410
	0,70PbO - 0,30Fe ₂ O ₃	452	448	441	432	422

TABLEAU V

La figure 29 représente en fonction de la température, et pour diverses compositions du bain fondu, la force électromotrice de la pile:



La fraction molaire de PbO dans les piles étudiées varie par incrément de 0,05. Les forces électromotrices mesurées sont réversibles et parfaitement reproductibles. Elles présentent la particularité, à l'exception de celle relative au mélange (0,95 PbO - 0,05 Fe₂O₃), d'être inférieures à celle de la pile à PbO pur, ce qui tendrait à attribuer à l'oxyde de plomb dans le mélange fondu une activité supérieure à 1.

L'activité de PbO calculée d'après l'expression:

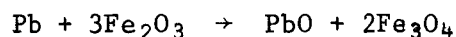
$$- \log a_{\text{PbO}} = 1,008.10^4 \frac{(E_2 - E_1)}{T}$$

est représentée sur la figure 30. Elle passe par un maximum à 85% de PbO où elle prend une valeur supérieure à 3 puis décroît lorsque la teneur en PbO dans le mélange fondu diminue, mais reste nettement supérieure à l'unité. La figure 31 représente les pressions d'oxygène à l'équilibre relatif à divers mélanges fondus PbO - Fe₂O₃. Ces pressions d'oxygène se situent entre les équilibres Pb/PbO et Fe₃O₄/Fe₂O₃.

Remarques

Il peut sembler étrange que l'activité de PbO dans les mélanges PbO - Fe₂O₃ puisse être supérieure à l'unité. A ce phénomène, deux explications peuvent être avancées:

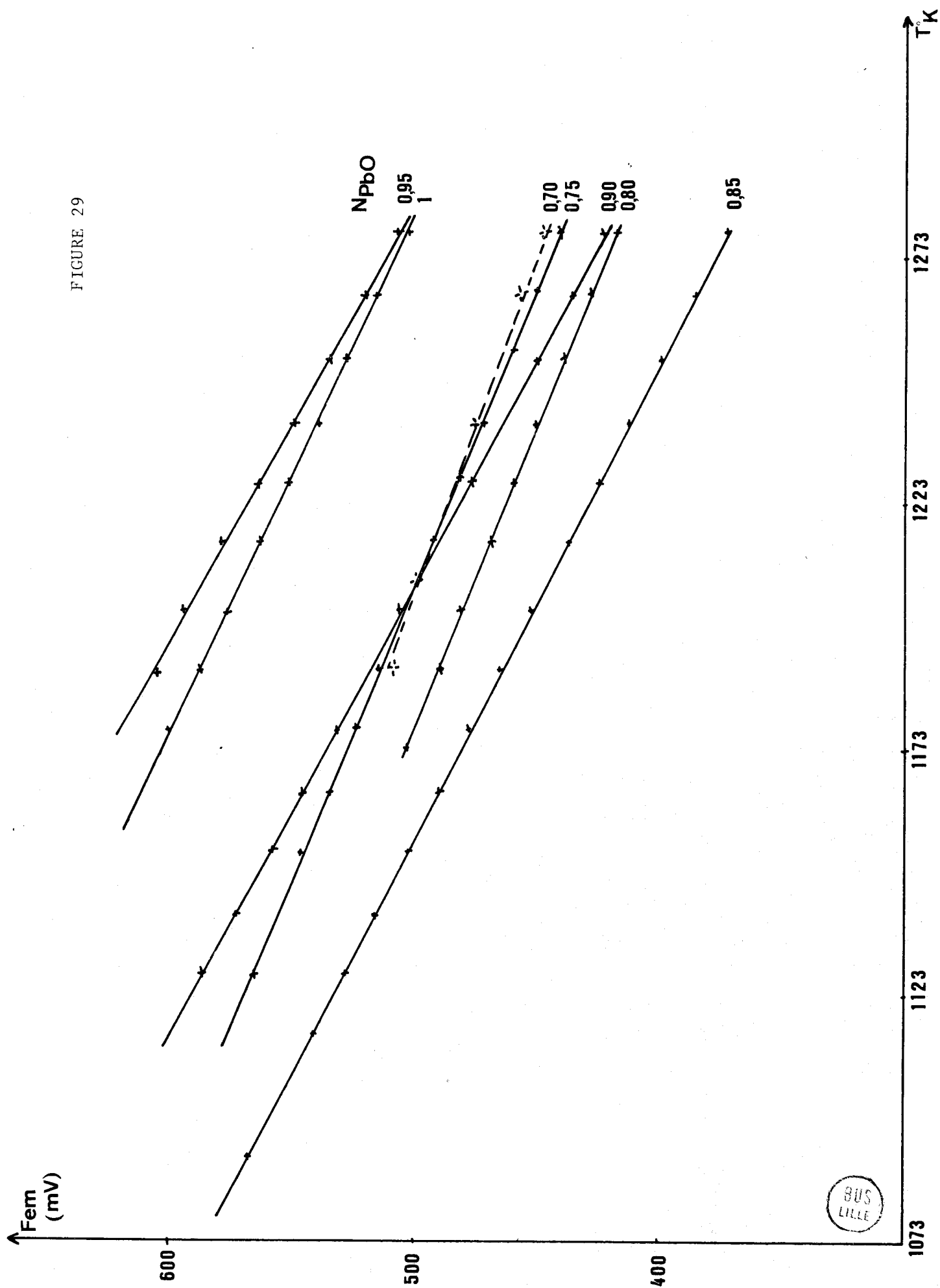
1°) Existence d'une réaction entre le plomb métal et le laitier. En effet, la pression d'oxygène à l'équilibre Fe₂O₃/Fe₃O₄ étant supérieure à la pression d'oxygène à l'équilibre Pb/PbO, le plomb doit réagir sur Fe₂O₃ suivant la réaction:



Mais cette réaction n'est susceptible de se produire qu'à l'interface plomb - laitier, et cette hypothèse n'explique pas l'existence d'un maximum de l'activité de PbO au voisinage de $x_{\text{PbO}} = 0,85$. L'activité de Fe₂O₃, calculée dans ces conditions, est inférieure à l'unité, mais présente évidemment le même maximum pour $x_{\text{PbO}} = 0,85$ (Fig 32).

2°) Existence d'une solution liquide métastable. Cette hypothèse serait confirmée par la vitesse de volatilisation de PbO dans les mélanges

FIGURE 29



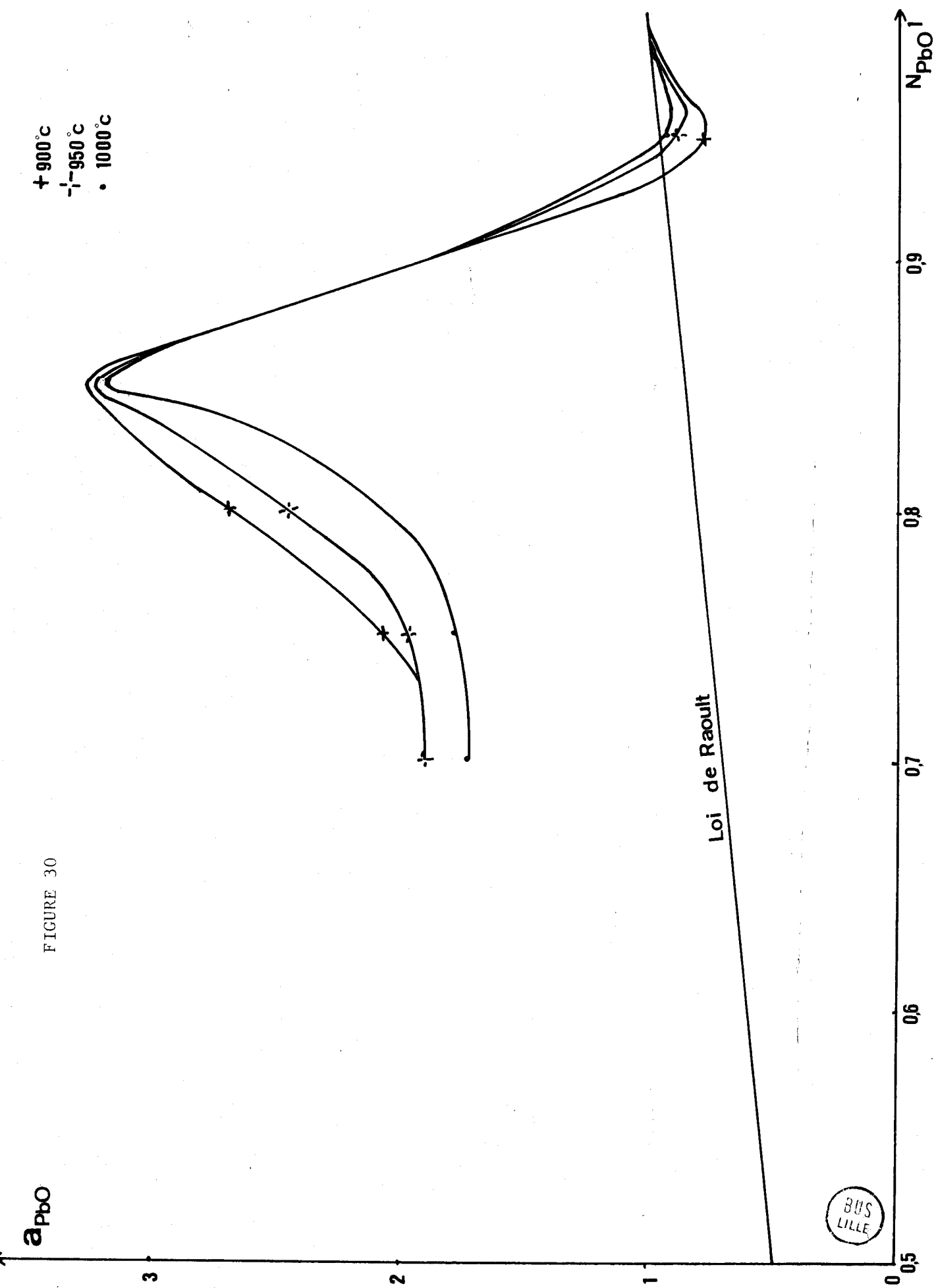
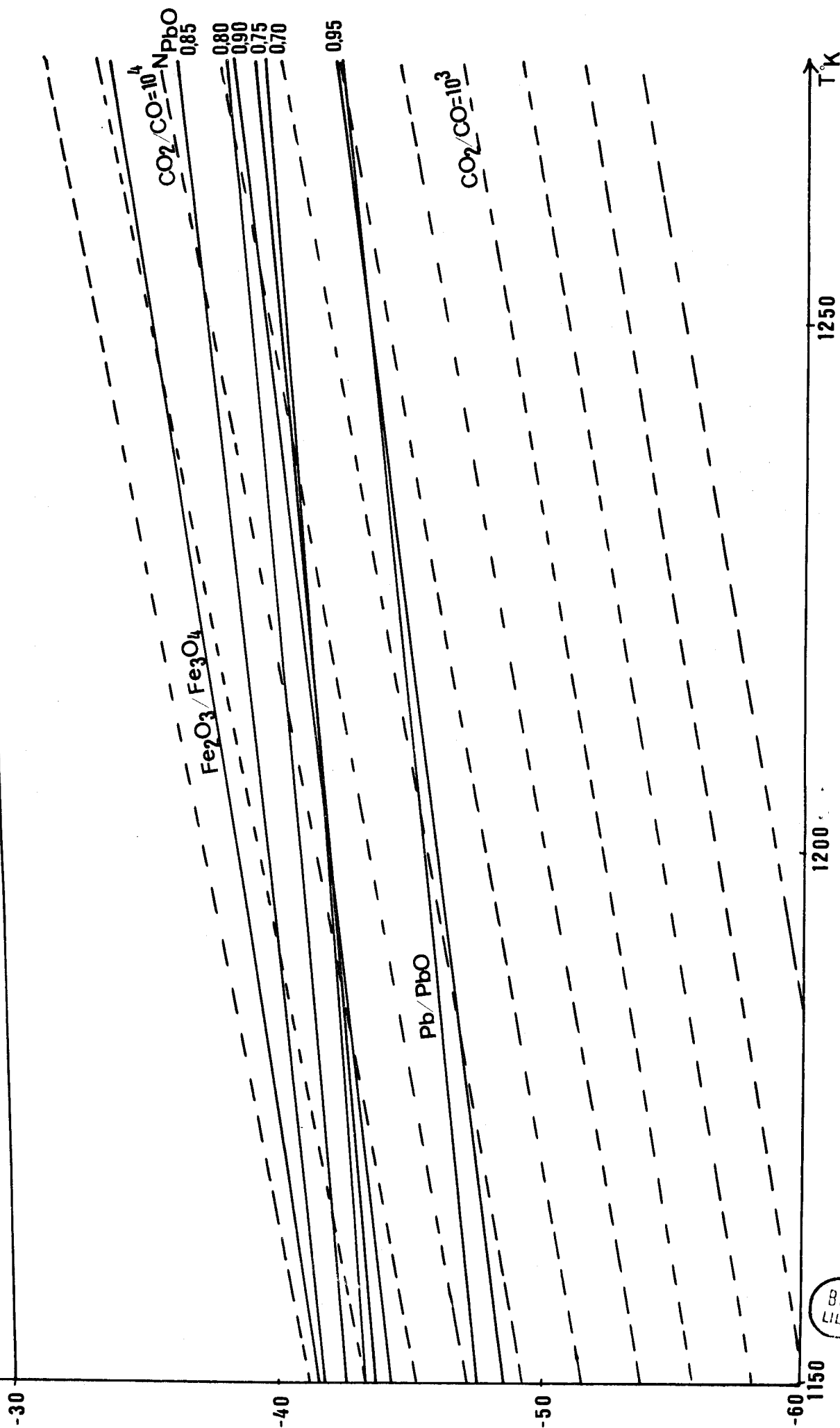


FIGURE 30

Rt log P_{O2}

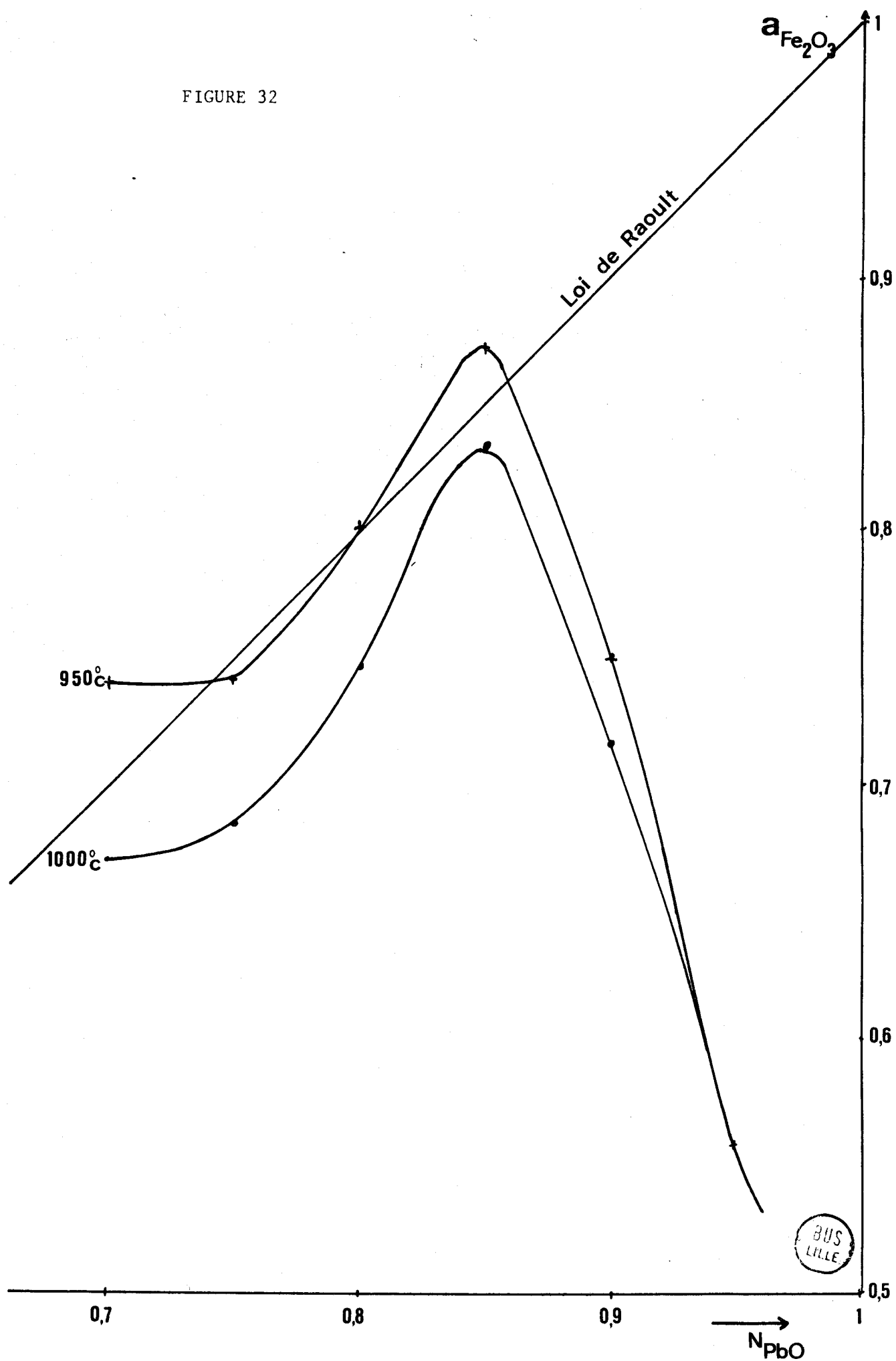
FIGURE 31

CO₂ pur



BUS
LILLE

FIGURE 32



$\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, mais il serait nécessaire d'effectuer des mesures analogues sur les bains fondus $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

CONCLUSION

Les mesures de forces électromotrices effectuées sur le système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ont montré que l'oxyde ferrique a pour effet de diminuer le domaine de stabilité du protoxyde de plomb, mais les phénomènes observés sont compliqués par le fait qu'il ne s'établit pas un véritable équilibre, exception faite des solutions les plus riches en PbO pour lesquelles $a_{\text{PbO}} < 1$. En effet, l'oxyde ferrique possède alors une activité trop faible pour être réduit en magnétite par le plomb métal.

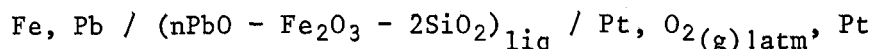
E - LE SYSTEME PbO - Fe₂O₃ - SiO₂

INTRODUCTION

L'interprétation des mesures de forces électromotrices effectuées à l'intérieur de ce système va se heurter aux mêmes difficultés que dans le cas des mélanges binaires PbO - Fe₂O₃ en raison de la réductibilité de l'hématite, supérieure à celle de l'oxyde de plomb. Néanmoins, l'étude des bains fondus PbO - mélanotékite va permettre de suivre l'évolution des propriétés des silicates de plomb fondus avec l'addition de Fe₂O₃.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 33 représente, en fonction de n et de la température la force électromotrice des piles



Les piles construites sur la base de mélanges pour lesquels $n = 2$ (mélanotékite) et $n = 3$ donnent des forces électromotrices qui ne sont pas reproductibles en raison de la trop grande viscosité des bains fondus. La température de fusion des mélanges est d'ailleurs supérieure à 900°C.

Lorsque $4 \leq n \leq 12$, la force électromotrice des piles est, à 5 mV près, indépendante de la composition du bain fondu; elle n'est fonction que de la température. L'activité de l'oxyde de plomb est donc constante dans cet intervalle, ce qui semblerait signifier que l'on se trouve en présence d'un système biphasé.

Pour $n > 12$ la force électromotrice observée décroît et tend vers celle que l'on obtient avec PbO pur.

La figure 34 représente l'activité de l'oxyde de plomb en fonction de la composition du mélange PbO - mélanotékite.

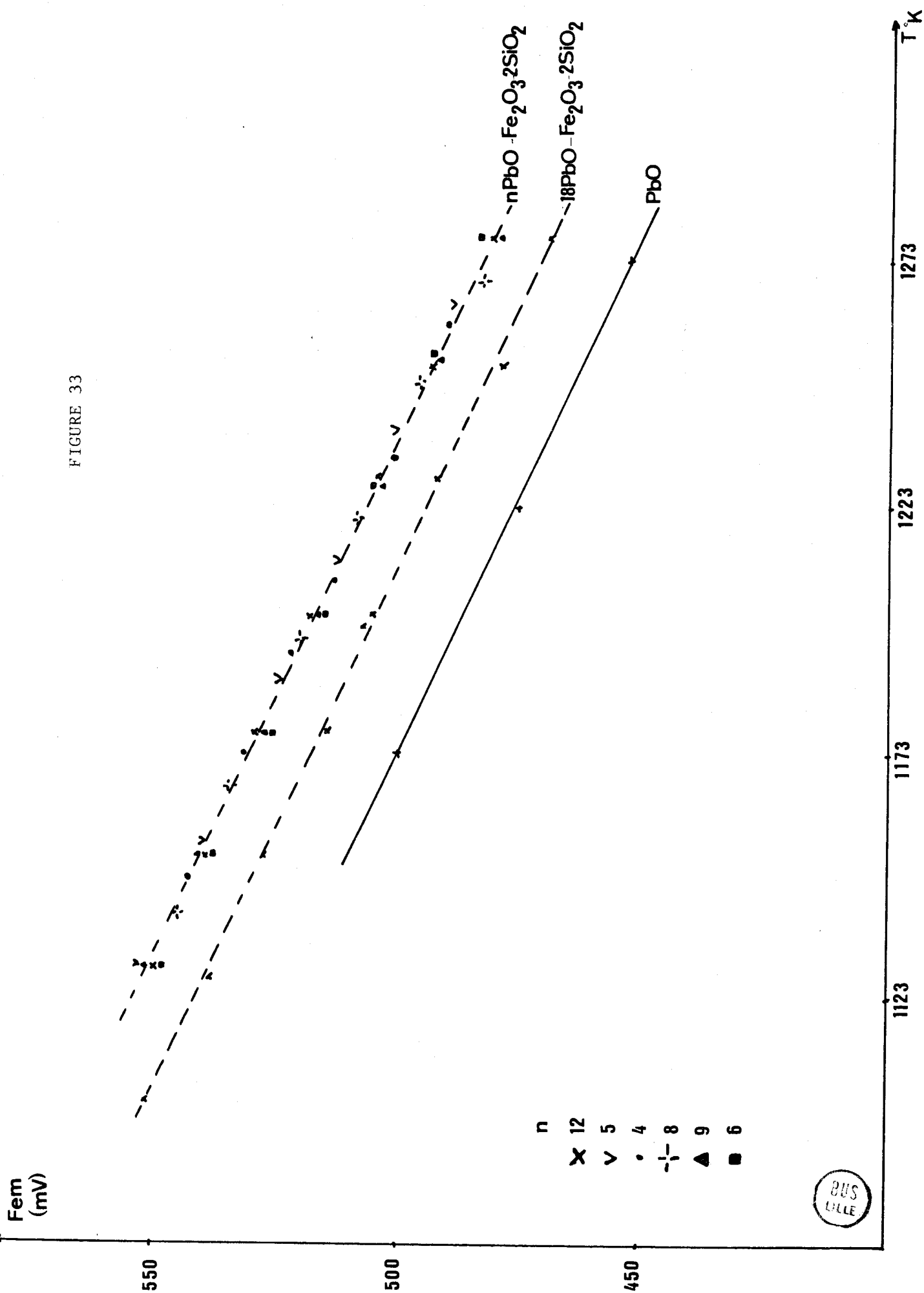
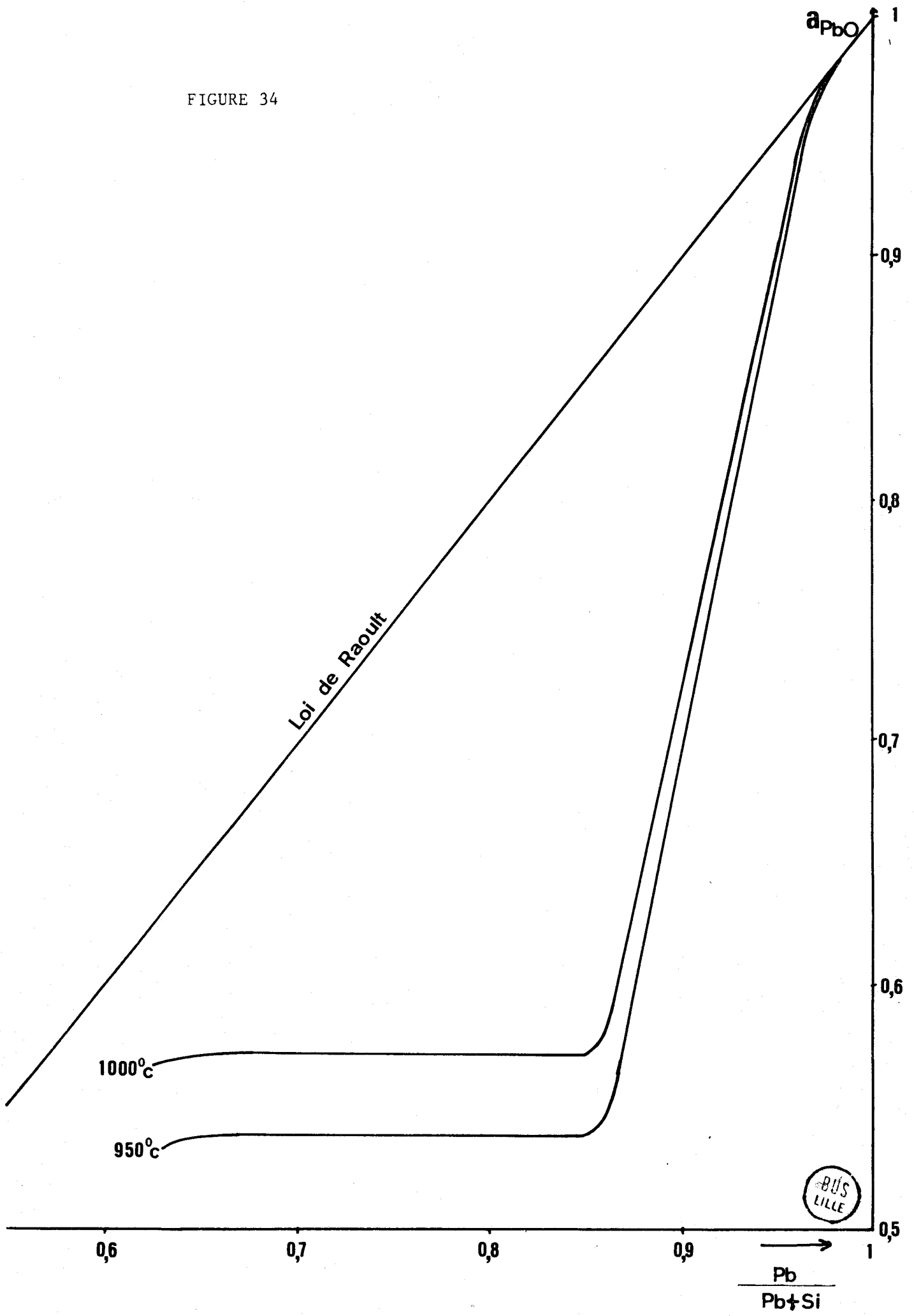


FIGURE 34



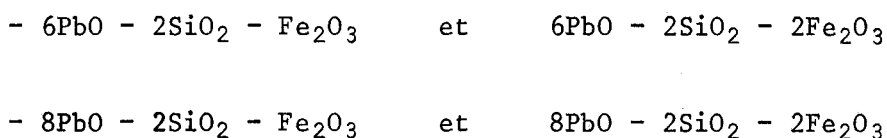
Elle est inférieure à l'unité, ce qui semble en contradiction avec les résultats expérimentaux décrits au chapitre II. Il ne faut toutefois pas perdre de vue le fait que, dans les piles étudiées, l'équilibre métal - laitier n'est pas réalisé. De plus, la démixion que laisse prévoir les résultats du chapitre II peuvent s'observer effectivement sous l'influence de barbotage d'oxygène.

ETUDE DES MELANGES $n\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Les mélanges se caractérisent par une teneur en hématite supérieure à ceux étudiés sur la ligne $\text{PbO} - \text{mélano-tékite}$.

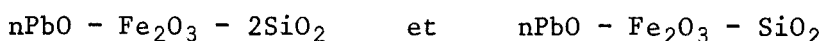
Comme dans le cas précédent, les forces électromotrices mesurées (Fig 35) sont supérieures à celles de la pile à PbO pur, ce qui signifie que l'activité du protoxyde de plomb dans ces bains est inférieure à l'unité. De même, la force électromotrice des mélanges correspondant à $n = 4, 5, 6$ n'est fonction que de la température: le système serait alors biphasé.

Sur la figure 36 sont comparées les forces électromotrices des piles construites sur les systèmes:



L'addition de Fe_2O_3 à un mélange donné du système binaire $\text{PbO} - \text{mélano-tékite}$ a pour effet de diminuer la force électromotrice de la pile, autrement dit d'augmenter l'activité de l'oxyde de plomb dans le bain fondu.

De même, la comparaison des forces électromotrices des piles construites sur les systèmes



montre que la diminution de la teneur en silice dans le mélange $\text{PbO} - \text{mélano-tékite}$ a le même effet.

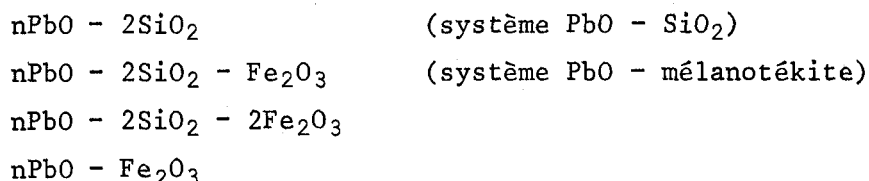
Cette observation est en bon accord avec le fait que l'activité de

PbO dans les mélanges fondus PbO - Fe₂O₃ mesurée par les piles, soit supérieure à l'unité.

REDUCTIBILITE DU PbO DANS LE SYSTEME PbO - Fe₂O₃ - SiO₂

La figure 37 donne, en fonction de la température, la pression d'oxygène à l'équilibre plomb métallique - laitier (PbO - mélanotékite). Les pressions d'oxygène sont relativement proches de celles de l'équilibre Pb - PbO, ce qui montre que la réductibilité des laitiers est analogue à celle de PbO pur.

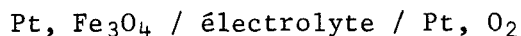
En comparant les pressions d'oxygène déduites des mesures de forces électromotrices relatives aux différents systèmes:



nous constatons que l'addition de Fe₂O₃ a pour effet d'augmenter la pression d'oxygène à l'équilibre Pb - laitier ou, ce qui revient au même, de diminuer l'écart à la loi de Raoult présenté par les bains fondus PbO - SiO₂.

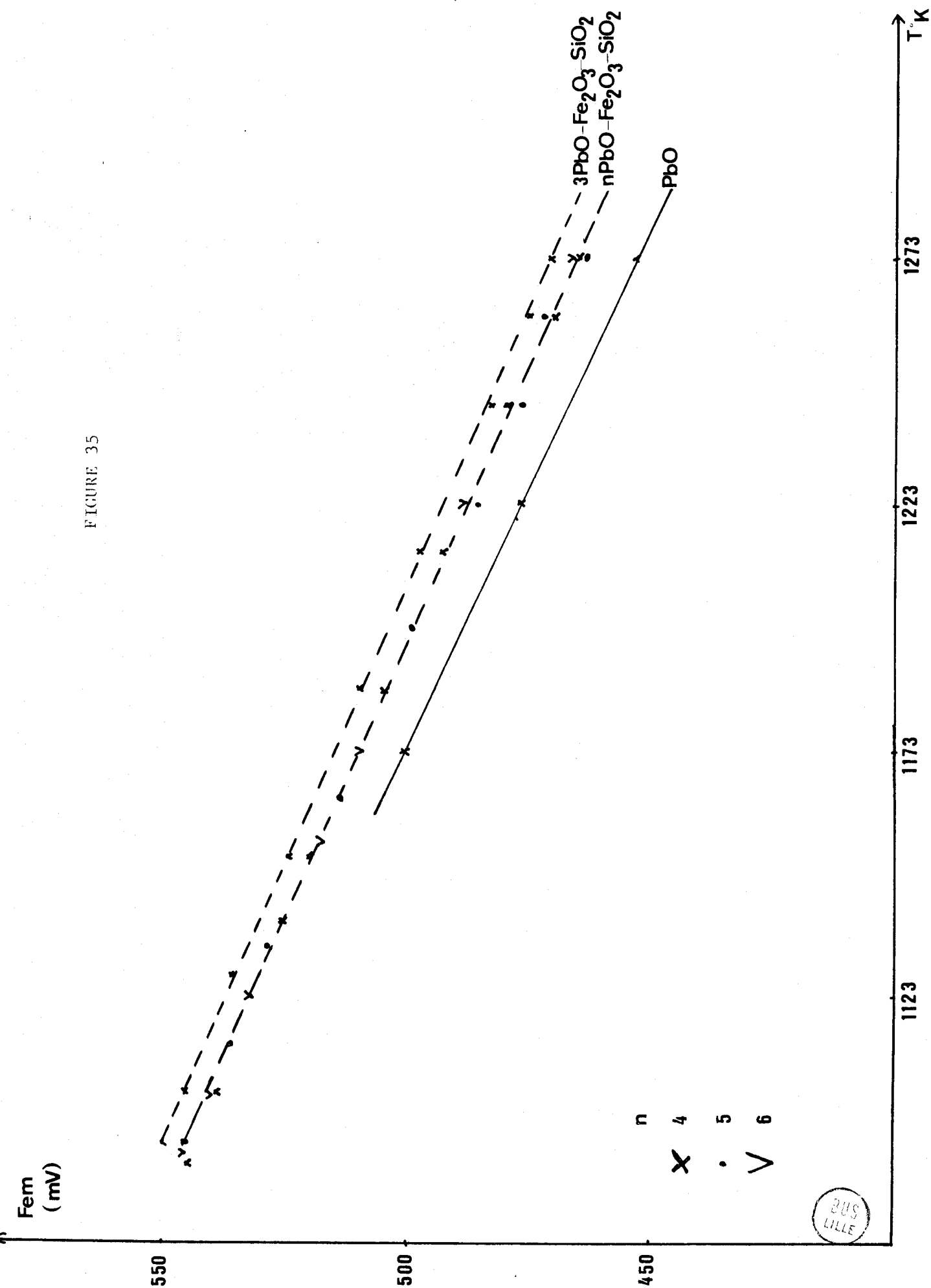
Le domaine d'existence de PbO dans les mélanges PbO - SiO₂ diminue avec l'addition d'hématite. Dans le cas des mélanges nPbO - 2Fe₂O₃ - 2SiO₂, ce domaine est presque identique à celui de PbO pur; à la limite, pour des mélanges PbO - Fe₂O₃, le domaine de PbO est plus restreint que celui de PbO pur: l'activité de PbO est alors supérieure à l'unité.

Plusieurs explications ont été avancées pour ce phénomène, mais des expériences complémentaires devront être effectuées. Par exemple, il sera nécessaire d'étudier la volatilisation de PbO par un grand nombre de mélanges situés dans le triangle PbO - Fe₂O₃ - SiO₂. Il sera également nécessaire de mesurer les forces électromotrices de piles telles que:



l'électrolyte étant à base de PbO, Fe₂O₃ et SiO₂. Une telle pile présente l'avantage de fournir des forces électromotrices relatives à un véritable équilibre,

FIGURE 35



BUS
LILLE

FIGURE 36

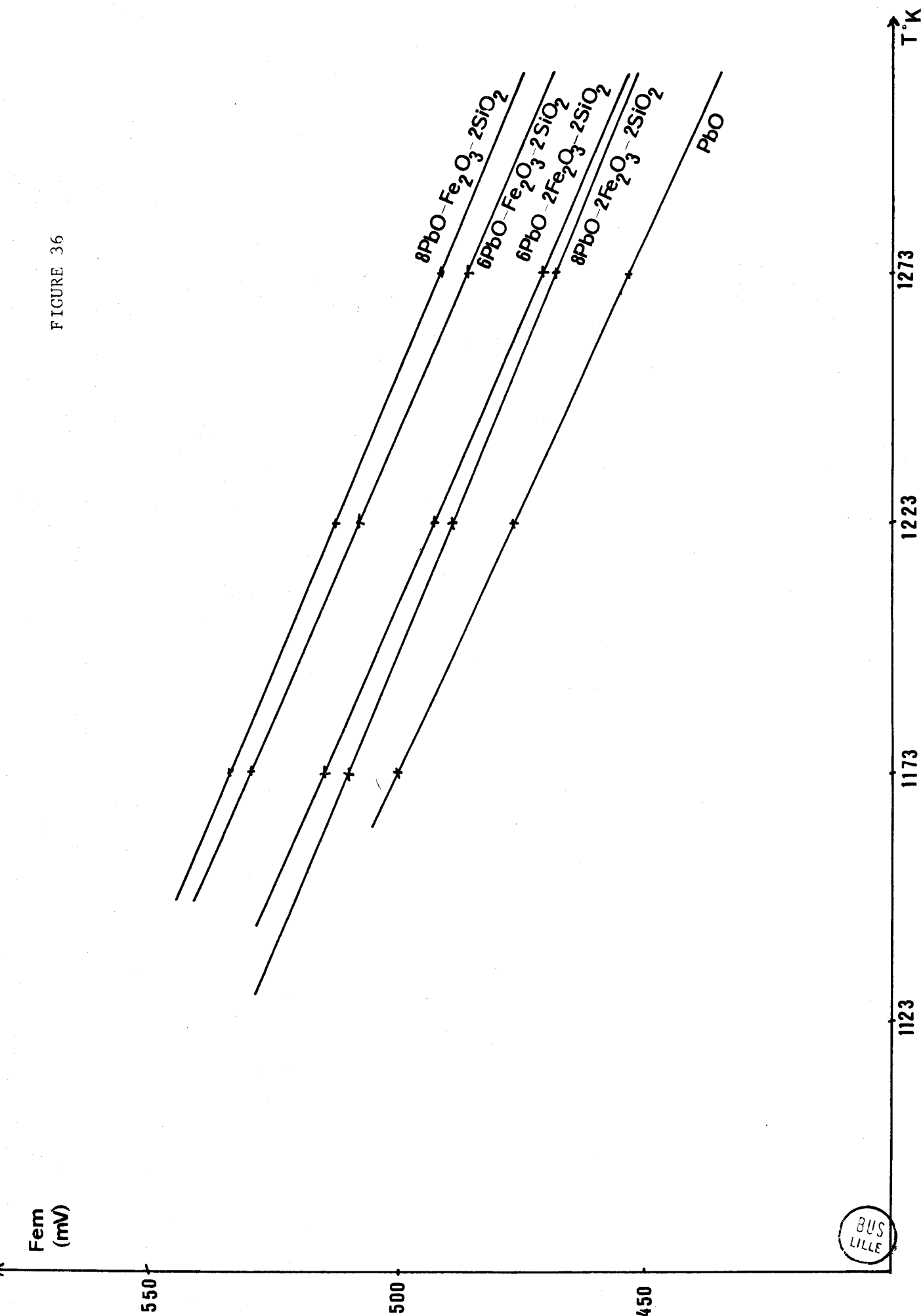
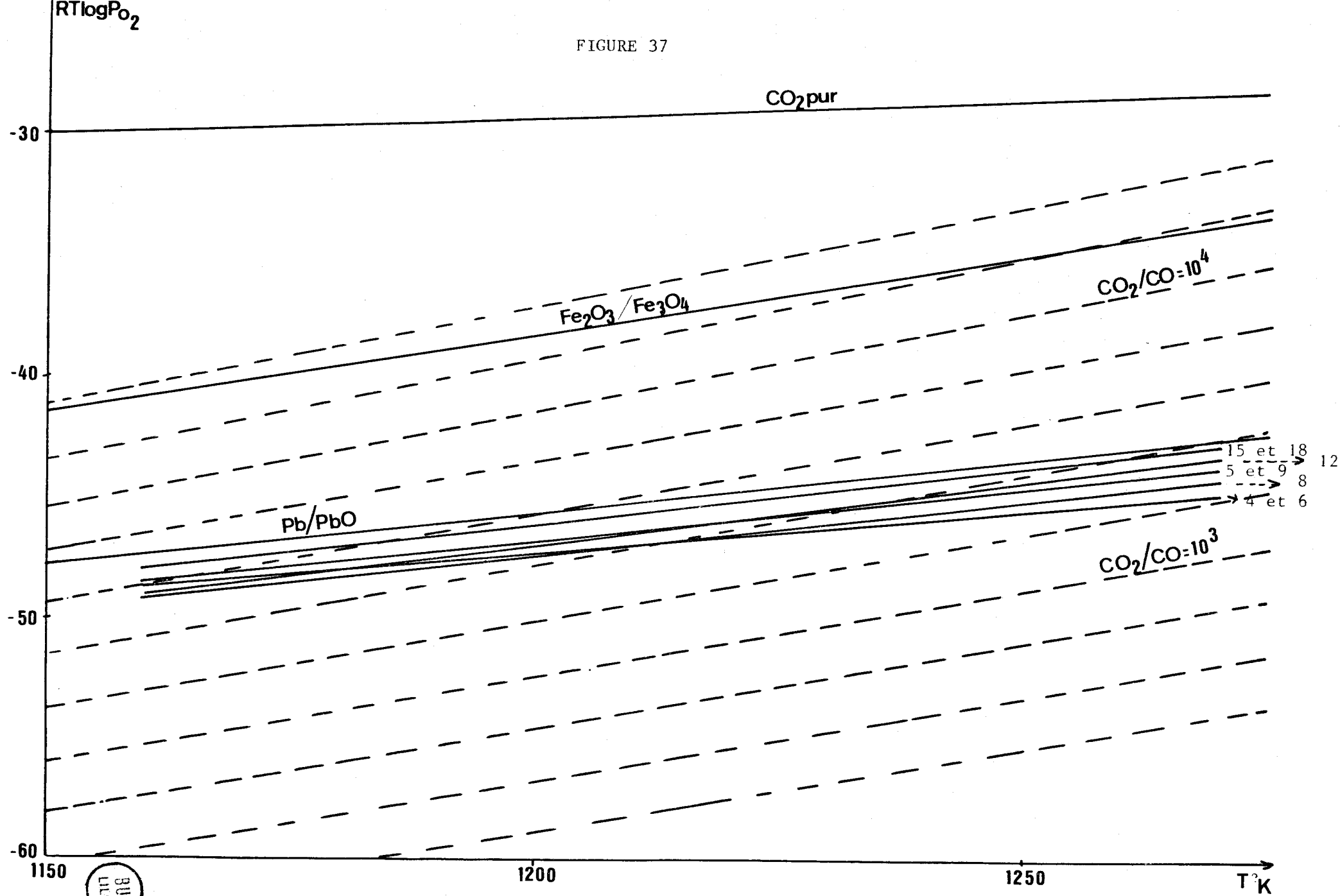


FIGURE 37



ce qui n'est pas le cas lorsqu'une électrode en plomb se trouve en contact avec un laitier à base de Fe_2O_3 . Mais la réalisation pratique de cette pile est plus délicate, puisqu'il faut alors séparer Fe_2O_3 de l'électrolyte par un conducteur d'ions O^{--} , par exemple la zircone stabilisée. Or ZrO_2 est très sensible à l'attaque de PbO .

RESUME ET CONCLUSIONS



Le présent travail, consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges fondus $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ et plus particulièrement à celles du système binaire $\text{PbO} - (2\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2)$ (mélanotékite) a permis de montrer l'influence stabilisante de la silice sur l'oxyde de plomb; l'oxyde ferrique, au contraire, a l'effet inverse.

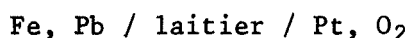
A l'état solide, le système $\text{PbO} - \text{mélanotékite}$ comprend un composé intermédiaire, de formule $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$, et dont la structure est voisine de celle du PbO rouge. Il existe une solution solide en toutes proportions entre PbO rouge et ce composé; entre ce composé et la mélanotékite, il existe une solubilité réciproque importante. Fe_2O_3 et SiO_2 stabilisent le PbO rouge.

A l'état solide, il semble exister deux phases dans un domaine de composition qui va de $12\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ à $4\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$. Dans cet intervalle, l'activité de PbO reste constante et inférieure à l'unité.

La vitesse de volatilisation de PbO est plus importante dans certains mélanges $\text{PbO} - \text{mélanotékite}$ que pour le PbO pur. Cette observation est en accord avec le départ d'oxygène et la précipitation de plomb métallique que donnent les mêmes mélanges soumis à une atmosphère de CO_2 pur, mais en désaccord avec les mesures d'activité de PbO par voie électrochimique qui fournissent des valeurs inférieures à l'unité.

Il n'est pas impossible que cette contradiction trouve son origine dans la nature du mélange étudié: les mesures de volatilisation de PbO s'effectueraient sur une solution liquide monophasée mais métastable; les mesures d'activité de PbO nécessitent un barbotage d'oxygène dans le bain fondu, ce qui aurait pour effet de provoquer la démixion du mélange et de ce fait, la solution liquide étudiée serait biphasée et stable.

L'activité de PbO dans les laitiers a été obtenue à partir des mesures de forces électromotrices de piles galvaniques:



Le laitier, à base de silicate de plomb fondu, conduit le courant à l'intérieur de la pile par l'intermédiaire d'ions O^{--} : le nombre de transfert ionique est pratiquement égal à l'unité.

Pour un laitier constitué seulement par PbO et SiO_2 , les forces électromotrices mesurées correspondent à un véritable équilibre. L'activité de PbO , déterminée dans le domaine d'existence du liquide monophasé (de 0 à 55% SiO_2 en moles), présente un écart négatif important à l'idéalité, ce qui est l'indice d'une tendance à l'association entre les composants du laitier. L'activité de SiO_2 a été calculée par intégration de l'équation de Gibbs - Duhem.

Lorsque le laitier contient de l'hématite, les forces électromotrices mesurées ne correspondent pas à un véritable équilibre puisque l'électrode en plomb est susceptible de réagir sur l'hématite pour la réduire en magnétite avec formation de PbO . Les activités de PbO mesurées dans ces conditions n'ont donc qu'une valeur relative et permettent simplement de comparer le comportement de divers laitiers. Ces forces électromotrices sont d'autant plus faibles que la teneur en hématite du laitier est élevée, ce qui, pratiquement, signifie que la réductibilité de l'oxyde de plomb dans un laitier croît avec sa teneur en Fe_2O_3 .

Les activités de PbO mesurées sont toujours inférieures à l'unité dans le système $PbO - Fe_2O_3 - SiO_2$; elles ne deviennent supérieures à l'unité, en phase liquide, qu'au voisinage de la ligne $PbO - Fe_2O_3$, lorsque la teneur en PbO du mélange est inférieure à 95% en moles. Pour des teneurs supérieures, l'activité de Fe_2O_3 est trop faible pour que l'hématite puisse être réduite par le plomb: les forces électromotrices mesurées correspondent alors à un véritable équilibre; elles montrent que le système présente un écart positif à la loi de Raoult.

En conclusion, cette étude présente quelques résultats expérimentaux relatifs aux laitiers $PbO - Fe_2O_3 - SiO_2$; elle laisse de nombreux phénomènes inexpliqués et devra donc être poursuivie dans deux directions différentes:

- D'une part, la vitesse de volatilisation de PbO devra être mesurée d'une manière systématique pour de nombreux mélanges; il pourrait même être envisagé avec profit de mesurer directement la pression de vapeur de PbO par une méthode de Knudsen.

- D'autre part, les mesures de forces électromotrices devront être effectuées sur des piles utilisant un électrolyte solide tel que la zircone stabilisée à la chaux; les valeurs absolues de l'activité ne peuvent en effet être obtenues que s'il existe, à chaque électrode, un véritable équilibre.

Ces deux types de mesures fournissent deux méthodes indépendantes pour évaluer la réductibilité d'un laitier; elles peuvent également permettre d'obtenir des informations précieuses sur le diagramme d'équilibre des phases dont la connaissance précise conditionne la marche des réacteurs dans l'élaboration du plomb.

BIBLIOGRAPHIE

1. F.P. GLASSER - Am. Miner. 52, 1967, p.1085
2. G. TRIDOT, P. PERROT, D. TURPIN - Bull. Soc. Chim. Fr. Min. 1970, p.4803
3. OLEINIKOV, DOBROVINSKII, BALAKIREV, MEN, TRETYAKOV, CHUFAROV -
Izvest. Ak. Nauk. SSSR, Neorg. Mat. 4, 1968, p.1382
4. KUBASCHEWSKI, EVANS - La thermochimie en métallurgie. Ed. Gauthier Villars,
Paris, 1964
5. GELLER, CREAMER, BUNTING - J. Research Nat. Bur. Standards 13,(2),1934,p.237
6. L.G. BEREZKINA, D.M. CHIZIKOV - Zh. Neorg. Khim. 7, 1962, p.856
7. H.W. BILLHARDT - Glastechn. Ber. 42, (12), 1969, p.498
8. W.R. OTT, M.G. MAC LAREN - J. Am. Ceram. Soc. 53, (7), 1969, p.374
9. D. BORDEAUX, J. LAJZEROWICZ - Bull. Soc. Fr. Miner. Cristall. 92, 1969, p.383
10. M.L. BOUCHER, D.R. PEACOR - Z. Kristall. 126, 1967, p.98
11. E.V. SMIRNOVA - Izv. Ak. Nauk. SSSR, Neorg. Mat. 4, (7), 1968, p.1124
12. M.A. SHERSTOBITOV - Zh. Prikl. Khim. 42, (11), 1969, p.2595
13. S.V. NEMILOV - Izv. Ak. Nauk. SSSR, Neorg. Mat. 4, (6), 1968, p.952
14. T. OESTVOLD, O.J. KLEPPA - Inorg. Chem. 8, (1), 1969, p.78
15. J.L. CARON - Thèse 3ème cycle, Lille, 1968
16. J.OM. BOCKRIS, G.W. MELLORS - J. Phys. Chem. 60, 1956, p.1321
17. R. DIDTSCHENKO, E.G. ROCHOW - J. Am. Chem. Soc. 76, 1954, p.3291
18. V.I. MINENKO, N.S. IVANOVA - Ukr. Khim. Zh. 29, 1963, p.1160
19. H. ITO, T. YANAGASE - Trans. Japan Inst. Metals 1, 1960, p.115
20. R. SRIDHAR, J.H.E. JEFFES - Trans. Inst. Min. Met. 76, 1967, p.44
21. Y. MATSUSHITA, K. GOTO - J. Fac. Engng. Tokyo Univ. 27, 1964, p.217
22. Z. KOZUKA, C.S. SAMIS - Trans. TMS-AIME 1, 1970, p.871
23. H. BENZ, H. SCHMALZRIED - Z. Phys. Chem. Frankf. Ausg. 29, 1961, p.77
24. G.G. CHARETT, S.N. FLENGAS - Can. Met. Quart. 7, 1969, p.191
25. F.D. RICHARDSON, L.E. WEBB - Trans. Instn. Min. Metall. 64, 1955, p.529
26. G.W. TOOP, C.S. SAMIS - Trans. TMS-AIME 224, 1962, p.878
27. M. SASABE; K. GOTO, M. SOMENO - Trans. TMS-AIME 1, 1970, p.811
28. M.L. KAPOOR, M.G. FROHBERG - Arch. Eisenhüttenw 41, (11), 1970, p.1035
29. O.A. ESIN, I.T. SRYVALYN, V.V. KHLYNOV - Zh. Neorg. Khim. 2, 1957, p.2429

30. Yu.V. TSVETKOV, T.E. NESTEROVA, I.K. TAGIROV - Met. Tsvet. Ak. Nauk. SSSR
Inst. Met. 1967, p.40
31. Yu. V. TSVETKOV, T.E. NESTEROVA, I.Ya. BASIEVA - Met. Tsvet. Ak. Nauk. SSSR
Inst. Met. 1967, p.44
32. A.N. KUYATKOVSKII, O.A. ESIN, M.A. ABDEEV, O.A. KHAN -
Vestn. Ak. Nauk. Kaz. SSSR 16, (2), 1960, p.19
33. J.P. COUGHLIN - U.S. Bur. of Mines, Bull. 542, 1954
34. J.F. ELLIOT, M. GLEISER - Thermochemistry for Steelmaking
(Oxford, Pergamon Press, 1960)
35. C.B. ALCOCK, T.N. BEDFORD - Trans. Far. Soc. 60, 1964, p.822
36. R.J. CALLOW - Trans. Far. Soc. 37, 1951, p.370

