

THÈSE

50376
1972
76

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

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

Mention Chimie Structurale

par

Carnot SABY

Maître ès Sciences



APPLICATION DES PILES A ELECTROLYTE SOLIDE A L'ETUDE DES PROPRIETES

THERMODYNAMIQUES DANS LE SYSTEME SiO_2 - Fe - Zn - O.

Soutenu le 28 Septembre 1972, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT,	Président
P. GOURMAND	
P. PERROT	Examineurs
SINDZINGRE	Membre Invité



030 026246 0

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie marine,
Directeur de l'Institut de Biologie
maritime et régionale de Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-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
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle - Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité - Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale Amiens
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée

M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN René	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Mlle LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Mlle MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MANBRINI Jean	Biologie
M. MERIAUX Emile	Sciences de la terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
M. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique

Me RENVERSEZ Françoise
M. ROUSSEAU Jean-Paul
M. SALMER Georges
M. SEGUIER Guy
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SMET Pierre
M. SOMME Jean
M^le SPIK Geneviève
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WATERLOT Michel

Sciences Economiques et Sociales
Physiologie Animale
Radio Electricité Electronique
Electronique
Psychologie
Chimie
Physique
Géographie
Chimie Biologique
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique
Géologie

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur TRIDOT

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

A MES PARENTS

A MA FEMME

ET TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

TEMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur P. FERROT, 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 sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans ses laboratoires et de s'être intéressé à notre travail. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir et nous l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. GOUDMAND de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie de notre Jury. Nous le prions de croire à notre profond respect.

Nous remercions très sincèrement Monsieur P. FERROT, Maître de Conférences, pour toute la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée. Sa constante attention, ses conseils et ses encouragements nous ont permis de résoudre nos difficultés et de réaliser ce travail. Nous l'assurons de nos sentiments respectueux.

Monsieur SINDZINGRE, Directeur des recherches à la Société "Le Nickel", nous a fait l'honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous n'oublierons pas nos camarades du Laboratoire qui trouveront ici mention de l'immense plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

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

Nous exprimons au personnel technique nos remerciements pour l'aide efficace qu'il nous a apportée dans la réalisation de nos problèmes pratiques.

Le présent travail apporte une contribution aux recherches effectuées au Laboratoire sur les propriétés thermodynamiques de systèmes d'intérêt métallurgique pouvant entrer dans la composition des agglomérés et des scories. Il est essentiellement consacré aux oxydes mixtes à base de fer et de zinc et a pour but d'obtenir des informations permettant d'évaluer leur réactivité ou leur réductibilité.

Les techniques mises en oeuvre sont basées sur les mesures d'équilibres, l'analyse thermogravimétrique sous atmosphères contrôlées $H_2 - H_2O$ ou $CO - CO_2$ et sur les mesures de forces électromotrices de piles à électrolyte solide.

Les matériaux plus particulièrement étudiés appartiennent au système quaternaire $SiO_2 - Fe - Zn - O$: solutions solides fayalite (Fe_2SiO_4) - willemite (Zn_2SiO_4) et ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) - magnétite (Fe_3O_4).

Les atmosphères oxydo-réductrices seules ne permettent pas d'étudier toutes les compositions possibles de ce système. Le silicate de zinc pur a, en effet, une pression de dissociation trop faible et n'est pas réduit, même sous les atmosphères $H_2 - H_2O$ ou $CO - CO_2$ fortement réductrices; par contre, la fayalite est entièrement réduite en fer métallique et silice.

A l'opposé, le ferrite de zinc a une pression de dissociation très élevée et peut, de ce fait, être réduit même sous atmosphère oxydante, c'est à dire riche en CO_2 ou H_2O . Pour atteindre de telles pressions d'oxygène, nous avons été amené à utiliser les mesures de forces électromotrices de piles à électrolytes solides.

En raison des structures voisines de la fayalite et de la willemite d'une part, du ferrite de zinc et de la magnétite d'autre part, il est possible d'espérer la formation, dans les deux cas, d'une solution solide au moins partielle.

Le remplacement d'une partie du fer par le zinc aura pour effet d'abaisser la pression d'oxygène à l'équilibre $\text{Fe} / \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ et d'augmenter celle de l'équilibre $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$.

La mesure des différentes pressions d'oxygène règnant à l'équilibre sur les mélanges de teneur diverse en fer, permet d'atteindre les activités caractéristiques de la solution solide considérée.

Ce travail est exposé d'après le plan suivant

CHAPITRE I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

Réduction sous atmosphère oxydo-réductrice H_2 / H_2O

Réduction sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO_2

Thermogravimétrie sous atmosphères contrôlées

Saturateur à zinc

Méthodes analytiques

CHAPITRE II: ETUDES PRELIMINAIRES DES ELECTROLYTES SOLIDES

Principe des mesures

Constitution d'une pile

Etude de la pile $Fe / Fe, FeO / ZrO_2, CaO / Ni, NiO / Ni$

Mesure par les piles à électrolytes solides d'une pression d'oxygène extérieure

CHAPITRE III: ETUDES DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME $Fe_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$

Bibliographie

Préparation des produits

Etude thermodynamique de la réduction de la fayalite

Etude thermodynamique des solutions solides silicate de fer - silicate de zinc

Etude de la cinétique de départ du ZnO de la willemite avec une pression de zinc imposée

Etude de la cinétique de départ du ZnO de la willemite

CHAPITRE IV: ETUDES DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME $ZnFe_2O_4 - Fe_3O_4$.

Introduction - bibliographie

Préparation des produits

Résultats expérimentaux

Interprétation des résultats - Calcul d'activité

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

A - REDUCTION SOUS ATMOSPHERE OXYDO-REDUCTRICE H₂ / H₂O

Rappelons tout d'abord que seul le silicate de fer a été étudié par cette méthode, la pression de dissociation du silicate de zinc étant trop faible pour être ainsi mesurée.

Par la suite, il sera également possible de montrer que du fait du départ du ZnO sous ces atmosphères, l'étude des solutions solides fayalite - willemite est rendue très délicate.

La présence ou non de fer après la réaction est mise en évidence à l'aide d'un réactif fer - métal dont la composition sera indiquée par la suite.

a - Principe

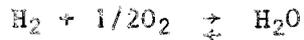
L'échantillon à réduire est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère H₂ - H₂O de composition constante.

Le mélange gazeux est obtenu en saturant de vapeur d'eau un courant d'hydrogène.

Soit p_{H_2O} la pression de vapeur saturante de l'eau à la température du saturateur et P la pression atmosphérique, il est possible d'écrire la relation:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}}$$

A chaque mélange H₂ / H₂O correspond donc une pression d'oxygène bien déterminée d'après l'équation:



La constante thermodynamique de cette équation s'écrit:

$$K (T) = \frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{H}_2| |\text{O}_2|^{1/2}}$$

Soit en passant au logarithme:

$$\log p_{\text{O}_2} = 2 \log \frac{|\text{H}_2\text{O}|}{|\text{H}_2|} - 2 \log K (T)$$

Les valeurs de $\log K (T)$ ont été obtenues à partir de tables publiées par le National Bureau of Standards

T°C	800	900	1000	1100
$\log K (T)$	- 9,17908	- 8,13293	- 7,26670	- 6,52595

Connaissant le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ utilisé, il est alors facile d'obtenir la valeur de la pression d'oxygène correspondante.

b - Description

Deux types d'appareils ont été utilisés, ils fonctionnent tous deux selon le même principe précédemment cité mais sont de construction différente.

Le premier est identique à celui décrit par P. PERROT (1) où l'hydrogène commercial désoxygéné traverse une colonne saturante en vapeur d'eau, dont la température est légèrement supérieure à celle définie par le rapport $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ recherché. Ensuite, par passage dans le condenseur, l'excès de vapeur d'eau est éliminé.

Dans le deuxième type d'appareil, utilisé par ZAITSEV et BULGAKOVA (2), l'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau jouant le rôle de saturateur. L'excès de vapeur d'eau est ensuite éliminé dans une colonne d'eau maintenue à la température désirée et qui joue le rôle de condenseur.

Le mélange hydrogène - vapeur d'eau alors obtenu est envoyé dans un four ADAMEL contenant l'échantillon à étudier. Un cordon chauffant

empêche la condensation de vapeur d'eau sur tout le circuit extérieur qui aurait pour conséquence de faire varier les proportions du mélange.

A la fin de la manipulation, les échantillons sont trempés par un jet d'air comprimé refroidi à l'azote liquide.

Les schémas de ces deux appareils sont représentés sur les figures 1, 2 et 3.

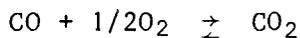
B - REDUCTION SOUS ATMOSPHERE OXYDO-REDUCTRICE CO / CO₂

Comme pour la méthode précédente, il est nécessaire d'apporter les mêmes restrictions. En effet, le domaine des pressions d'oxygène atteint ici est très voisin de celui obtenu sous atmosphère oxydo-réductrice H₂ / H₂O.

Cette méthode a donc permis l'étude des propriétés thermodynamique du silicate de fer. Elle présente sur la précédente le désavantage d'utiliser un gaz toxique, en l'occurrence l'oxyde de carbone, mais elle a le grand avantage de donner des atmosphères oxydo-réductrices beaucoup plus précises et plus stables et de permettre l'étude des réactions par analyse thermogravimétrique.

La construction de l'appareil doit être telle que l'on puisse obtenir un mélange CO / CO₂ dans des proportions bien connues, stables et modifiables à volonté.

A chaque mélange CO / CO₂ correspondra une pression d'oxygène d'après:



$$K(T) = \frac{|\text{CO}_2|}{|\text{CO}|} P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Soit en passant au logarithme:

$$\log P_{O_2} = 2 \log \frac{|CO_2|}{|CO|} - 2 \log K (T)$$

Le schéma de la ligne à gaz utilisé dans ce but est représenté sur la figure 4.

Sa construction obéit à la nécessité de travailler en régime dynamique et d'assurer une circulation des gaz aussi rapide que possible de manière à minimiser le phénomène de ségrégation thermique.

La régulation des débits est obtenue par des soupapes au phtalate de butyle, des pertes de charge et des ballons de grande capacité amortissant les perturbations.

Le débit de gaz dans le circuit est directement fonction de la hauteur de phtalate de butyle dans la soupape.

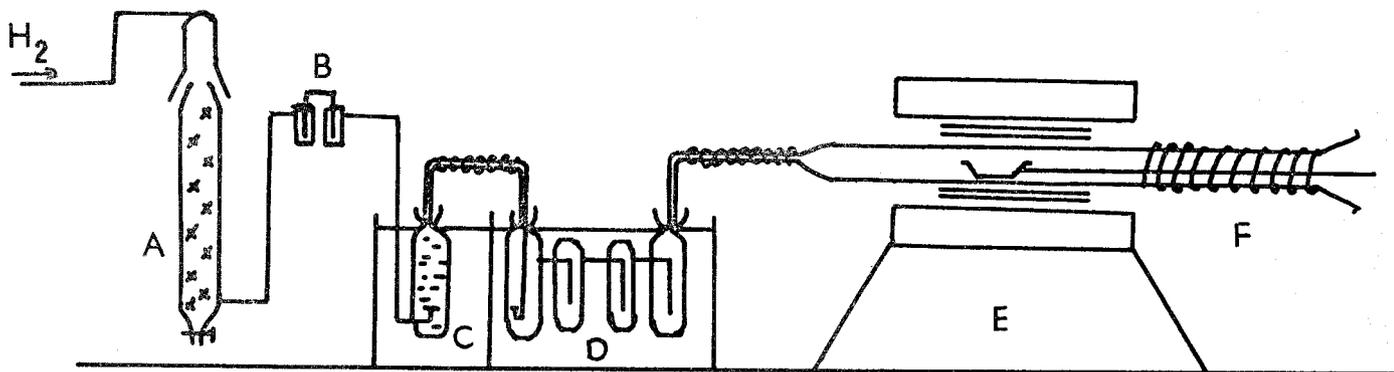
La mesure précise des débits se fait à l'aide de rotamètres préalablement étalonnés. La précision est au minimum d'un pour cent pour un mélange 50/50 et va en diminuant, bien que restant très bonne, lorsque l'on s'écarte de cette valeur.

A la sortie du four, l'extrémité du tube en silice est munie d'une gaine à circulation d'eau permettant d'effectuer la trempe des produits étudiés.

C - THERMOGRAVIMETRIE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES

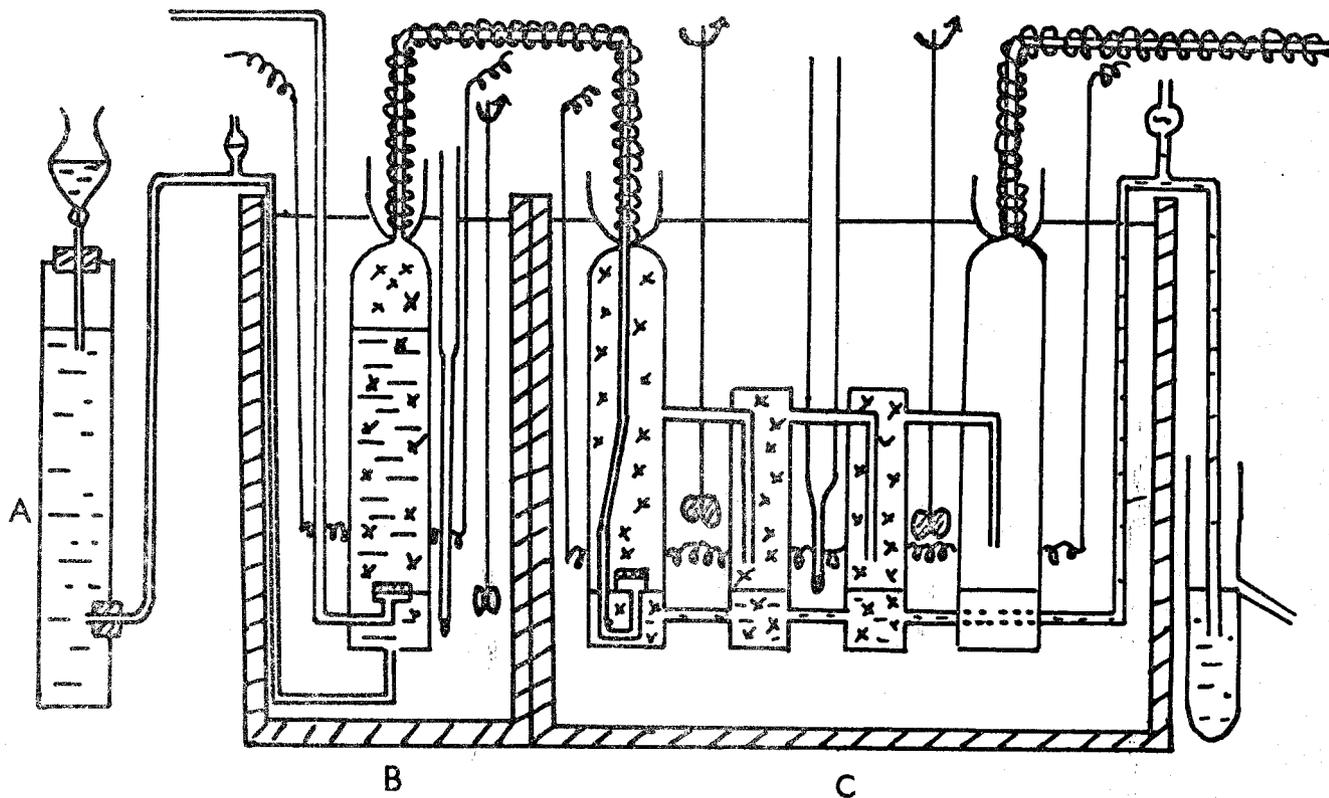
L'utilisation d'une thermobalance s'est avérée nécessaire pour l'étude de la cinétique de départ de l'oxyde de zinc constituant le silicate de zinc pur et les solutions solides $Zn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$.

Le type de thermobalance utilisé répond à celui déjà décrit par TURPIN (3), soit avec ressort et capteur magnétique enregistrant les variations de poids, qui permet de travailler avec une prise d'essai quelconque tout en gardant une sensibilité élevée.



- | | | | |
|---|-----------------------|---|-------------------|
| A | Colonne désoxygénante | D | Condenseur |
| B | Compte bulle | E | Four Adamel |
| C | Saturateur | F | Système de trempe |

FIGURE 1



- | | | | | | |
|---|--------|---|------------|---|------------|
| A | Siphon | B | Saturateur | C | Condenseur |
|---|--------|---|------------|---|------------|

FIGURE 2



A Ballon rempli d'eau à l'ébullition (saturateur)

B Condenseur

C Circuit d'eau chaude à T° C

D Four Adame1

E Système de trempe

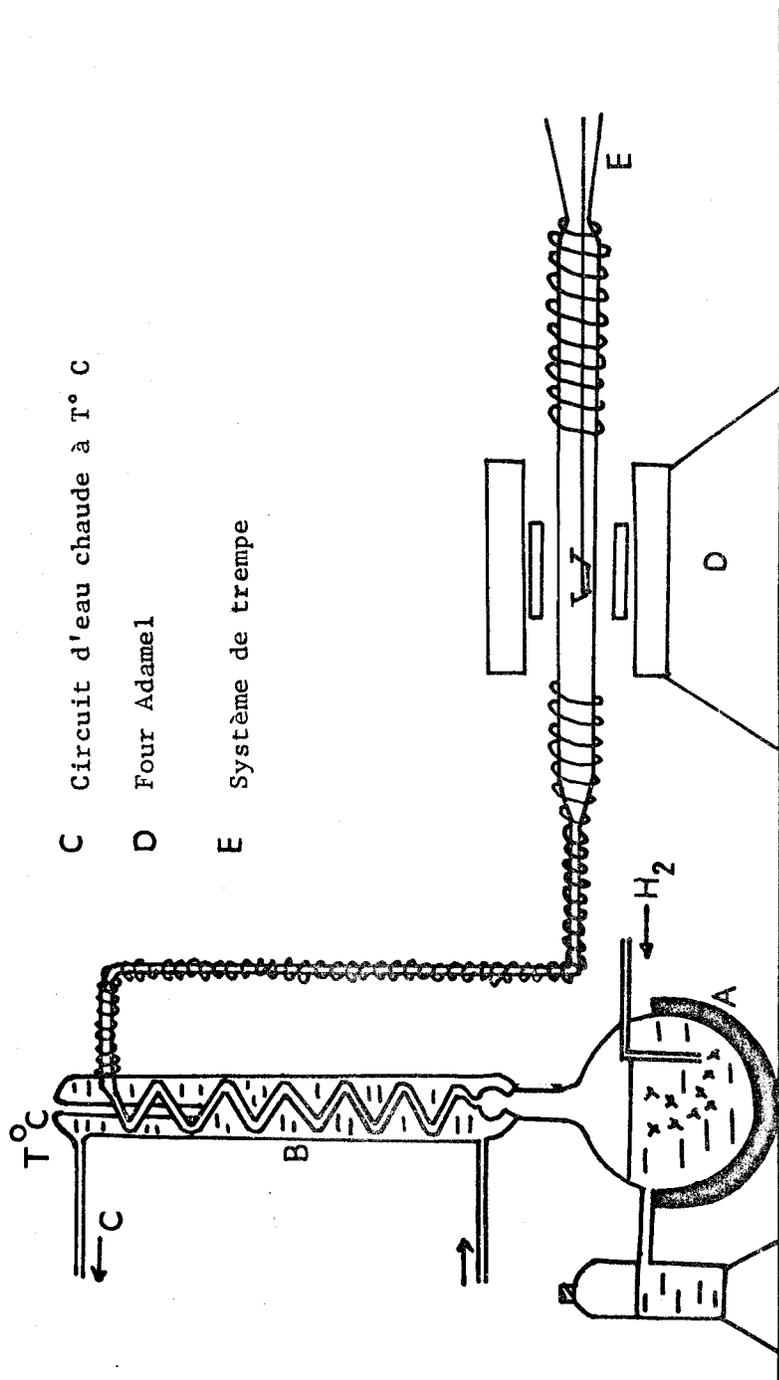
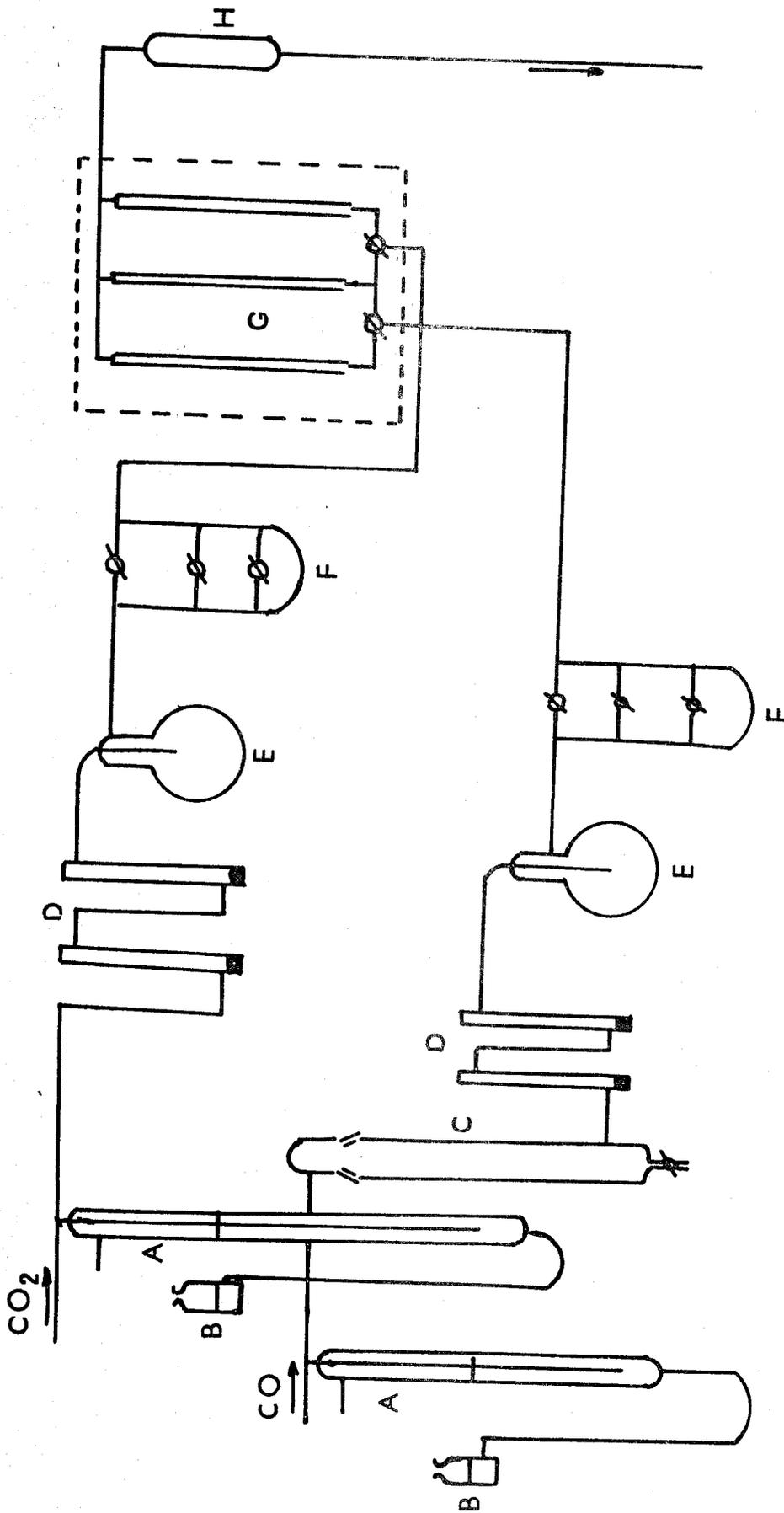


FIGURE 3



- A Soupapes à diphtalate de butyle
- B Réserves de diphtalate
- C Four à cuivre
- D Colonnes desséchantes
- E Self-capacité
- F perte de charge additionnelle
- G Débitmètres
- H Mélangeur

FIGURE 4



Par ailleurs, avec ce modèle, les effets de ségrégation thermique tendant à faire accumuler les gaz les plus légers dans la partie la plus chaude du four, se trouvent fortement minimisés. De même, les courants de convection, forts gênants dans les thermobalances classiques, sont ici totalement éliminés.

La représentation de la thermobalance dans son ensemble a été schématisée sur la figure 5.

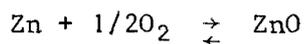
Le mélange gazeux alimentant la thermobalance est issu d'une ligne à gaz identique à celle décrite précédemment pour la réduction sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂; ce sont d'ailleurs ces mêmes gaz qui seront utilisés.

La réaction a lieu dans une petite nacelle en silice.

D - SATURATEUR A ZINC

La volatilisation du ZnO sous atmosphères oxydo-réductrices, très importante même si la teneur en gaz réducteur est très pauvre et même lorsqu'il est emprisonné sous forme de silicate, est très gênante pour l'étude des propriétés thermodynamiques des corps à base de ZnO.

La possibilité de supprimer, sinon de diminuer fortement ce départ a été envisagé par considération de l'équilibre de dissociation:



Sous atmosphères oxydo-réductrices, le départ de l'oxyde de zinc est dû à sa transformation en zinc vapeur et en oxygène gazeux.

A une température donnée, il correspond, d'après la constante d'équilibre de cette réaction, une pression de zinc bien déterminée. Il est théoriquement possible, en imposant au-dessus de l'échantillon une pression de gaz égale à celle-ci, de supprimer totalement le départ de l'oxyde de zinc soit pur soit dans un composé.

A cet effet, il a été construit un four en ciment réfractaire pouvant atteindre la température de 1000° Celsius et permettant ainsi de faire varier la pression de zinc de 0 à 2 atmosphères, la température de fusion du zinc se situant à 419° Celsius et celle d'ébullition à 900° Celsius.

Ce four dans lequel est placée une nacelle contenant du zinc joue le rôle de saturateur à zinc. Son chauffage étant continu, les variations de température peuvent être obtenues par action sur la tension d'alimentation, soit sur l'intensité du courant dans les spires du bobinage interne. Il est possible d'établir une courbe mettant en évidence la relation potentiel imposé, température obtenue.

Le four a été conçu de diamètre assez faible de manière qu'il puisse pénétrer dans l'enceinte du four ADAMEL, servant de milieu réactionnel, et ceci, suivant une longueur variable.

Dans nos recherches, la valeur voisine du tiers de la longueur du four pénétrant dans le four réactionnel a été utilisée. De cette manière il n'existe pas de zone à minimum de température entre les deux fours, ce qui aurait pour conséquence de créer une paroi froide sur laquelle les vapeurs de zinc se recondenseraient et par la même, la valeur de la pression de zinc imposée se trouverait totalement incorrecte.

Une esquisse de l'installation a été schématisée sur la figure 6.

Les vapeurs saturantes de zinc sont entraînées par le mélange de gaz oxydo-réducteurs circulant dans le tube laboratoire.

- a ressort
- b enceinte thermostatée
- c tige de suspension
- d creuset
- e tête d'A.T.D.
- f manchon en acier réfractaire
- g gaine pythagoras 4 trous
- h contrepoids
- i fléau de la balance
- j réglage grossier du zéro

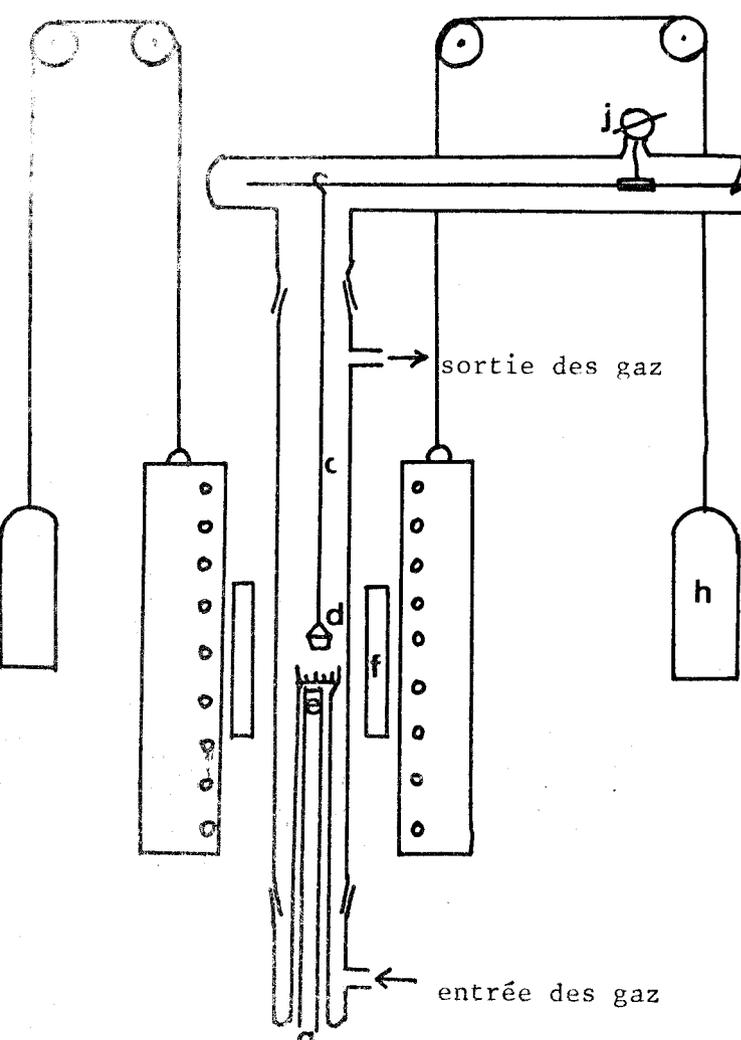
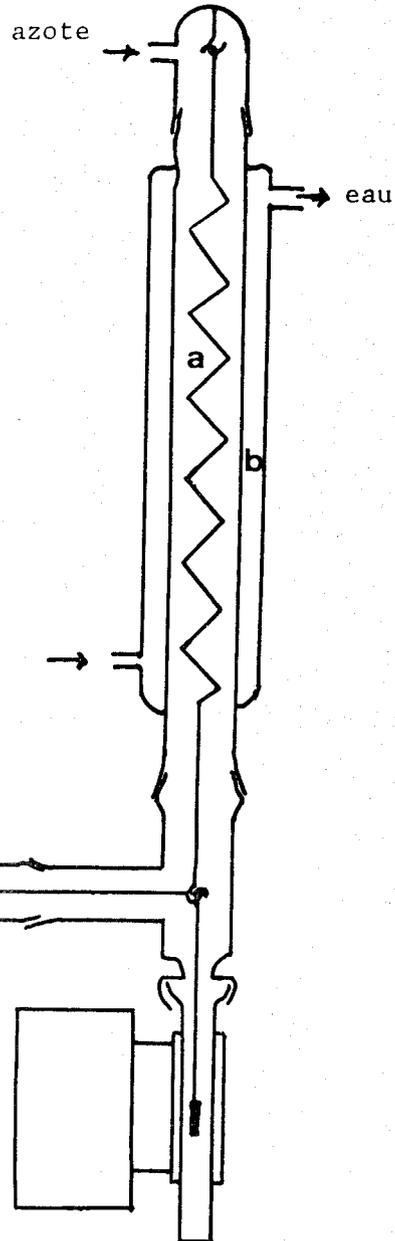
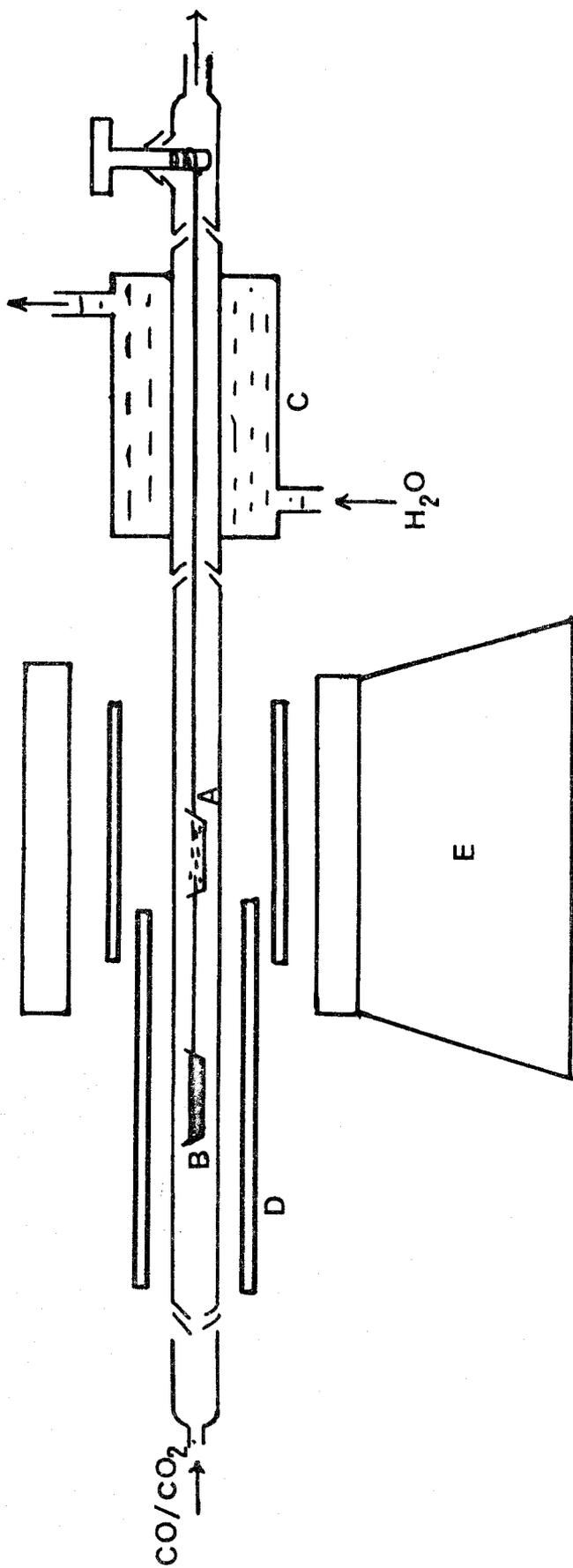


FIGURE 5





- A** Nacelle contenant les produits à étudier
- B** Nacelle contenant du zinc
- C** Système de trempe
- D** Saturateur à zinc
- E** Four ADAMEL

FIGURE 6



E - METHODES ANALYTIQUES

a - Analyse chimique

Elle doit permettre:

- le dosage du Fe^{2+} et du Fe^{3+}
- la mise en évidence du Fe^0 dans les échantillons réduits
- le dosage du zinc

- Dosage du Fe II et du Fe III

L'échantillon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique sous atmosphère de gaz carbonique.

Le Fe II est d'abord titré directement en milieu phospho-sulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Ensuite, sur une seconde prise d'essai, le Fe III est réduit à chaud en Fe II par le chlorure stanneux dont l'excès est éliminé par le chlorure mercurique. Le fer qui se trouve alors totalement à l'état ferreux est titré par le bichromate de potassium.

La quantité de Fe III présente est obtenue par différence.

- Mise en évidence du Fe^0 dans les échantillons réduits

La présence ou non de fer métal à la suite d'une réaction de réduction est primordiale quant aux conclusions à tirer. Pour ce fait, un réactif sensible aux traces de fer est nécessaire.

L'utilisation du réactif fer métal constitué par le chlorure mercurique en solution dans l'alcool méthylique donne entière satisfaction. L'attaque de fer est rendue plus forte par addition des sels solubles ioniques tels que le chlorure de lithium et le chlorure d'ammonium.

L'addition de salicylate de sodium donnant un complexe ferrique rouge très stable indique la présence ou non du fer métal dans l'échantillon.

- Dosage du zinc

Le silicate de zinc est dissous dans l'acide chlorhydrique à chaud. Les ions Zn^{2+} sont alors complexés par le sel disodique de l'EDTA ajouté en excès en milieu acétique (pH = 4,5).

L'excès d'EDTA est ensuite dosé en retour par une solution de Zn II à 3 g/l en présence de dithizone.

b - Analyse radiocristallographique

Le générateur de rayons X est un kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. L'échantillon finement broyé au mortier d'agate est placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif.

Les phases solides sont identifiées par l'analyse des diagrammes de poudre.

Les clichés sont obtenues par la méthode de focalisation de GUINIER, le monochromateur isolant la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$)

CHAPITRE II

ETUDES PRELIMINAIRES DES ELECTROLYTES SOLIDES

A - PRINCIPE DES MESURES

Il est possible d'accéder directement à l'enthalpie libre d'une réaction par mesure de la force électromotrice de la pile réversible constituée par les produits réactionnels.

En effet, cette valeur thermodynamique est reliée aux données expérimentales par la relation:

$$\Delta G = -nFE$$

ΔG : enthalpie libre de la réaction globale qui se produit dans la pile

n: nombre d'électrons mis en jeu

F: constante de Faraday égale à 23080 lorsque E est exprimé en volts et ΔG en calories.

Le signe - provient de ce que, par convention, les forces électromotrices sont comptées positivement lorsque la réaction s'effectue dans la pile suivant le sens dans lequel elle est écrite, autrement dit, lorsque $\Delta G < 0$.

Cette expression suppose implicitement que le nombre de transport ionique de l'électrolyte utilisé soit égal à 1, c'est à dire que l'électrolyte présente une conduction purement ionique.

Dans le présent travail, l'électrolyte utilisé se présente sous forme d'une gaine constituée de zircone stabilisée à la chaux de composition 85% ZrO_2 et 15% CaO .

Cette composition correspond à un minimum de la conductibilité électrique de l'électrolyte solide.

De nombreuses études (par exemple PALGUEV et NEUIMIN (4)) ont de plus montré que cette conduction, purement ionique, s'effectuait exclusivement par l'intermédiaire des ions O^{2-}

Lorsque la concentration en oxyde de calcium est relativement faible, les défauts sont distribués statistiquement et le passage des ions oxygène se fait facilement; la conductibilité est alors bonne.

Par contre, si la concentration croît, le nombre de vacances devient grand, il en résulte une interaction mutuelle et leur distribution devient ordonnée. Le mouvement des ions oxygène s'en trouve plus difficile et la conductibilité décroît.

Il existe donc une limite à la croissance de la conductibilité avec la teneur en CaO et par la même, une zone de maximum de conductivité. Elle se trouve à 85% ZrO₂, 15% CaO comme il est possible de le constater sur la figure 7 représentant les variations de la conductivité en fonction de la teneur en oxyde de calcium à 900° Celsius d'après les études de PALGUEV et VOLCHENKOVA (5)

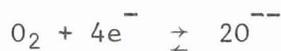
B - CONSTITUTION D'UNE PILE

Les piles construites ici sont d'un type classique dites "piles à concentration d'oxygène" et peuvent être représentée par le schéma:

électrode, O₂ (P_{O₂})₁ / électrolyte solide / électrode, O₂ (P_{O₂})₂

(P_{O₂})₁ et (P_{O₂})₂ étant les pressions d'oxygène qui règnent au-dessus de chaque électrode et relatives aux équilibres oxyde - métal considérés.

Si les pressions d'oxygène se trouvent être différentes de part et d'autre de l'électrolyte solide, il y a un déséquilibre et nous observons un transfert d'oxygène de l'électrode où la pression est la plus élevée vers celle où elle est la plus faible suivant la réaction:



Une représentation plus schématique est indiquée sur la figure 8.

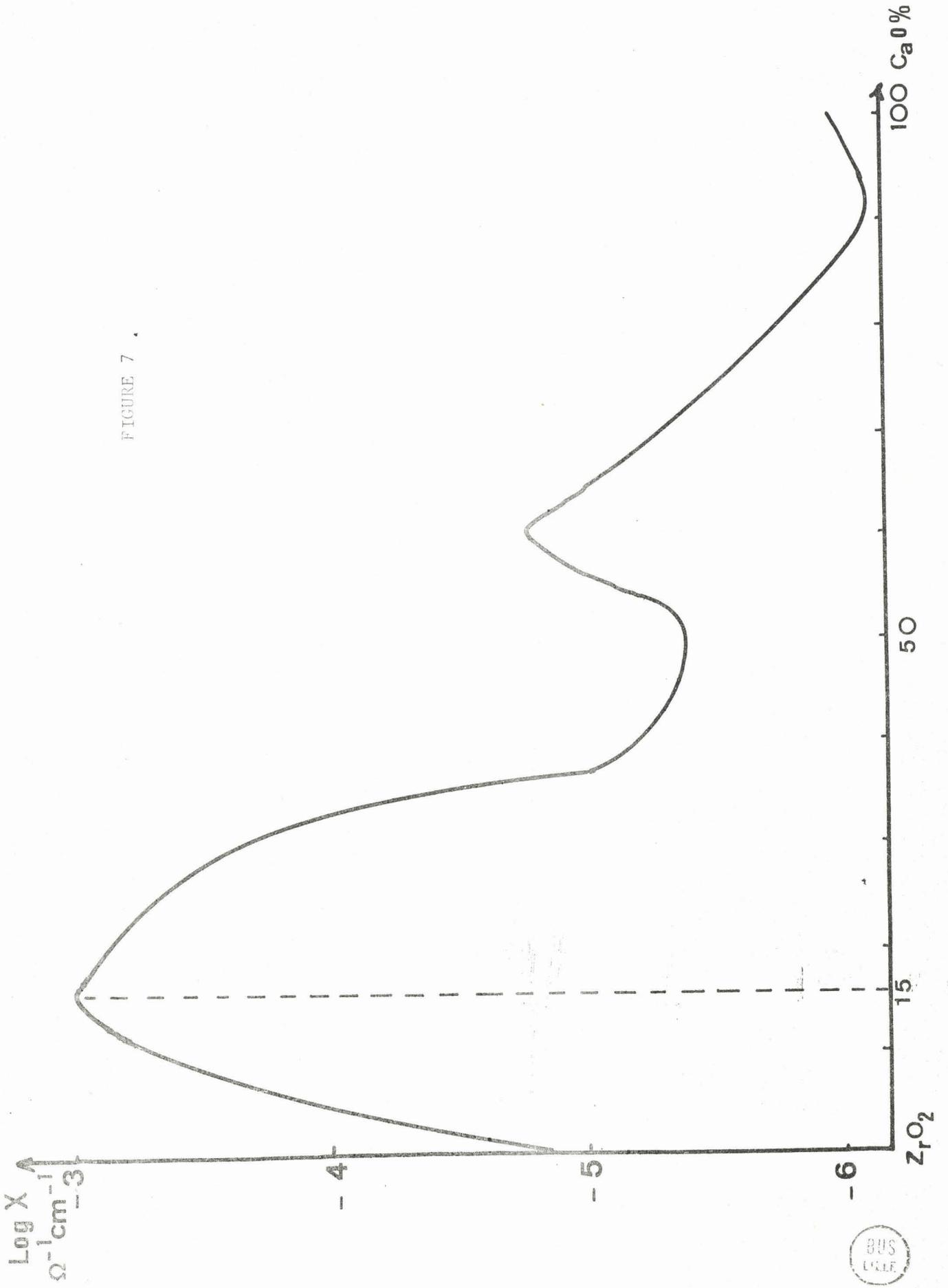


FIGURE 7 .

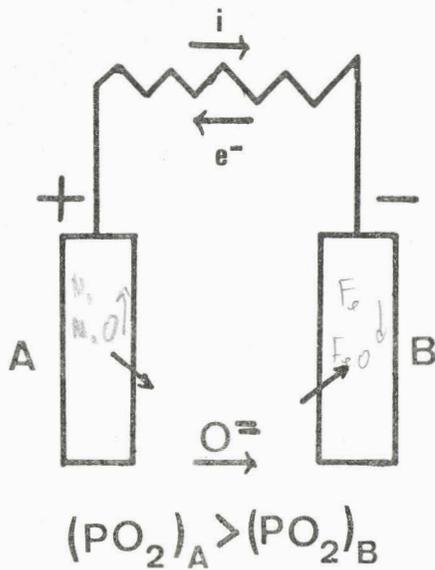
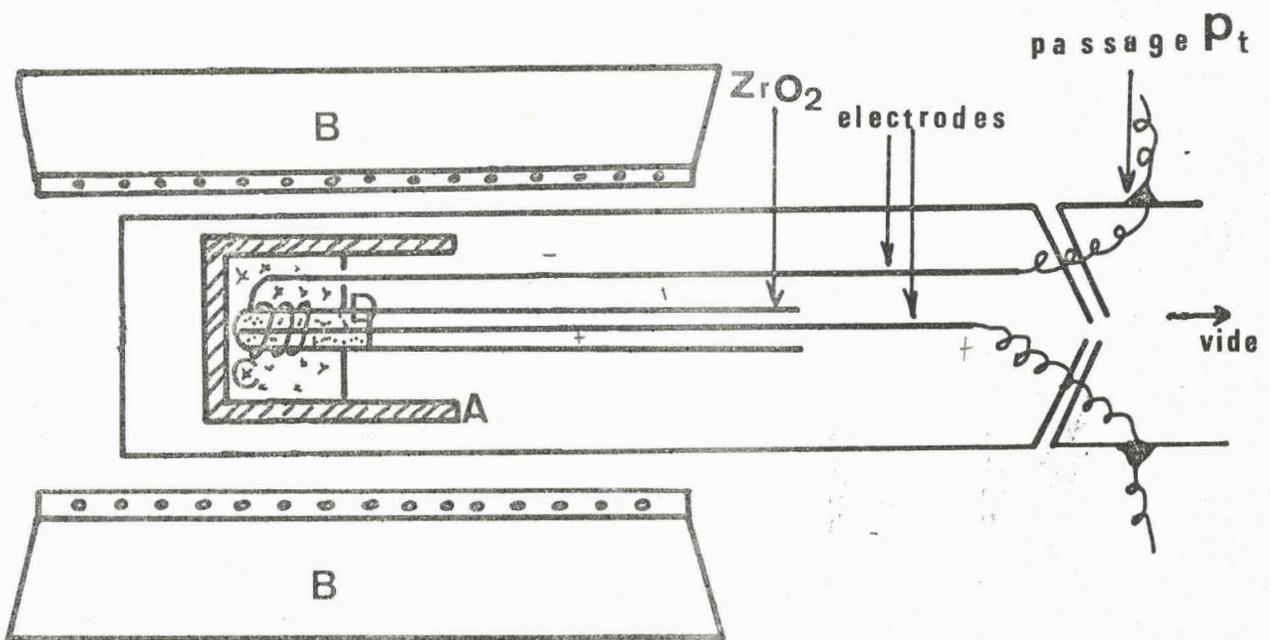


FIGURE 8



- A: creuset en alumine frittée
- B: Four
- C: premier couple réactionnel
- D: deuxième couple réactionnel



FIGURE 9

Dans ce cas, la force électromotrice est reliée aux pressions d'oxygène par:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

si $(P_{O_2})_1 > (P_{O_2})_2$

En effet, il est possible de décomposer la réaction globale:



en deux demi-réactions



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = RT \log \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

Ici $n = 4$ puisque l'ionisation d'une molécule d'oxygène met en jeu quatre électrons



Les électrodes utilisées ont été, suivant le cas, constituées par du platine, du fer ou du nickel. Elles ne doivent pas réagir avec le milieu, ne servant qu'au transfert d'électrons.

Les creusets contenant les produits réactionnels sont en alumine frittée qui présente une très faible réactivité vis à vis des oxydes.

Les piles ainsi constituées sont placées soit dans un tube laboratoire en silice, fermé à un bout de manière à pouvoir faire le vide à l'intérieur, soit sous atmosphère oxydo-réductrice CO/CO₂ suivant la nature de la réaction étudiée.

En effet, dans chaque compartiment, au niveau de l'électrode, règne une pression d'oxygène qui est déterminée par le mélange réducteur - oxydant par exemple Ni - NiO, Fe - FeO ou Fe₃O₄ - Fe₂O₃....) L'atmosphère extérieure doit avoir un potentiel oxygène aussi voisin que possible de celui existant au niveau de l'électrode.

Les mesures des forces électromotrices obtenues ont été effectuées à l'aide d'un enregistreur Beckmann dont l'impédance d'entrée est d'environ $1 \text{ M}\Omega$ ce qui permet de négliger la résistance interne de la pile.

Les mesures en discontinu ont été faites au moyen d'un potentiomètre MECI basé sur une méthode d'opposition. Il est toujours nécessaire de vérifier que les piles ont une résistance interne assez faible, d'environ quelques ohms maximum à 1000° Celsius.

La réversibilité, la stabilité et la reproductibilité de la pile doivent être également étudiés.

La précision des mesures est d'autant meilleure que les forces électromotrices lues sont plus faibles. La précision des mesures obtenue ici est de $\pm 1 \text{ mV}$ dans le cas le plus défavorable, ce qui se traduit sur l'enthalpie libre par une erreur de l'ordre de ± 100 calories.

L'intervalle de temps situé entre deux mesures est au minimum de quatre heures afin de se trouver d'une manière certaine à l'équilibre. Pourtant, certains équilibres nécessitent une période de vingt quatre heures avant d'atteindre la stabilité.

Le schéma de l'installation est représenté sur la figure 9.

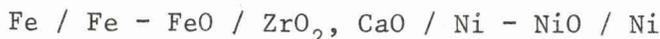
Les valeurs de la force électromotrice affichées ne sont prises en considération qu'au-delà de 850° Celsius. En effet, la valeur de la conductivité de l'électrolyte solide varie en fonction de la température et ne devient suffisamment importante qu'au-dessus de cette limite.

Les variations de la conductivité sont représentées sur la figure 10 pour diverses compositions de la solution solide, en fonction de la température d'après PALGUEV et VOLCHENKOVA (5).

Le maximum de la conductibilité électronique est bien entendu observé aux teneurs voisines de $85 \text{ ZrO}_2 - 15 \text{ CaO}$.

Une seconde raison justifiant la limite de 850° Celsius que nous nous sommes imposée consiste en la valeur de la résistance interne des piles étudiées.

Les études préliminaires ont été effectuées sur la pile:



dont la variation de la résistance interne a été suivie à l'aide d'un ohmètre électronique.

Les résultats regroupés dans le tableau ci-dessous et représentés sur la figure 11 indiquent en effet une décroissance très rapide en fonction de la température.

$\theta^{\circ}\text{C}$	25	97	103	123	145	170	197	213	219	270
Résistance interne $\Omega \times 10^3$	350	200	110	82	40	20	10	0,6	0,5	0,24

Dans ce cas particulier, la décroissance avec la température est très rapide et la limite de 850° Celsius fixée s'avère très élevée.

En fait, dans de nombreuses autres piles, en particulier celles à base de silicate et de silice qui sont de mauvais conducteurs, la décroissance est beaucoup plus lente et il faut effectivement attendre d'être à un minimum de 850° Celsius pour avoir une valeur de la résistance interne de la pile assez faible et propre aux mesures.

La principale raison de ce phénomène provient du frittage des produits réactionnels. En effet, à basse température, les produits sont encore sous forme de poudre assurant de très mauvais contacts. Par contre, au-delà d'une certaine température, les produits réactionnels se frittent et permettent alors une bonne conduction. Ce frittage a pour conséquence directe l'abaissement de la résistance interne de la pile.

C - ETUDE DE LA PILE Fe / FeO, Fe / ZrO₂, CaO / Ni, NiO / Ni

La nécessité de s'assurer de la validité des forces électromotrices mesurées ainsi que des meilleures conditions opératoires, nous amène à l'étude d'une pile utilisant deux couples oxydo-réducteurs bien connus: Fe - FeO et Ni - NiO.

En effet, il est facile grâce à la formule:

$$E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

de remonter à la valeur de la force électromotrice théorique en partant des données thermodynamiques.

La pile construite ici répond au schéma:



Les équilibres mis en jeu au niveau de chaque électrode sont:



$$\Delta G_2 = 1/2RT \text{Log}(P_{O_2})_2 = - 62050 + 14,95 \cdot T \quad \text{en cal}$$

et



$$\Delta G_1 = 1/2RT \text{Log}(P_{O_2})_1 = - 58450 + 23,55 \cdot T \quad \text{en cal}$$

- 58450 23,55

Les valeurs de variations d'enthalpie libre indiquées sont tirées de KUBACHEWSKI (6). La manipulation a été effectuée sous vide de manière à rendre l'oxydation des métaux plus lente. Les électrodes utilisées sont en fer et en nickel dans les compartiments respectifs Fe - FeO et Ni - NiO. Il n'est pas possible d'utiliser deux électrodes de même nature, soit fer soit nickel, car ces deux métaux forment entre eux des solutions solides.

Les données thermodynamiques indiquent que la courbe $RT \text{Log} P_{O_2} = f(T)$ relative au couple Ni / NiO se situe au-dessus de celle relative au couple Fe / FeO; nous avons donc $(P_{O_2})_{Ni} > (P_{O_2})_{Fe}$. Il y a donc passage des ions O^{2-} de l'électrode nickel vers l'électrode de fer. Le pôle positif de la pile doit donc être constitué par le nickel, ce qui est bien vérifié expérimentalement.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les valeurs théoriques et expérimentales correspondantes pour diverses températures:

$$E_{\text{théorique}} = \frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{nF}$$

C-5793
C-5043

T°C	715	730	748	811	825	833	851	877	907	937
E _{théorique} mV	262	265	268	280	283	285	287	292	298	303
E _{expérimentale} mV	230	231	246	258	261	266	270	279	283	289

La précision sur les mesures est de ± 1 mV, ce qui donne une erreur de $\pm 0,1$ Kilocalorie sur la variation d'enthalpie libre du couple Ni - NiO à 1000° Celsius.

Il est ainsi aisé de constater que les valeurs de la force électromotrice obtenues expérimentalement sont bien croissantes avec la température mais inférieures, pour une température donnée, à la valeur théorique. Cette différence peut être expliquée par l'utilisation de deux électrodes de nature différente. Les deux électrodes mises en contact par l'intermédiaire des produits frittés et de la gaine de zircone stabilisée, se comportent comme un thermocouple et débitent une force électromotrice qui leur est propre, agissant en parasite sur les mesures.

Pour obtenir les valeurs réelles relatives à l'étude des couples Fe / FeO et Ni / NiO, il faut tenir compte de cette force électromotrice parasite qui va venir soit se retrancher soit s'ajouter aux valeurs lues.

Dans ce but, un thermocouple Fe - Ni a été constitué. Son étude indique le fer comme pôle positif. La courbe représentant les variations de la force électromotrice avec la température est représentée sur la figure 12. Comme dans la pile le fer est le pôle négatif, les deux forces électromotrices sont en opposition. Pour obtenir les valeurs réelles débitées par la pile, il faut donc ajouter aux mesures la valeur débitée par le thermocouple soit, en fonction de la température le nouveau tableau:

T°C	715	730	748	811	825	833	851	877	907	937
E _{théorique} mV	262	265	268	280	283	285	287	292	298	303
E _{expérimentale corrigée} mV	245	255	263	276	280	285	289	299	304	311

La première valeur expérimentale diffère quelque peu de la valeur théorique ce qui peut être expliqué par le fait que la conduction ionique n'est pas encore suffisante à cette température.

La courbe représentant les valeurs de la force électromotrice corrigées, en fonction de la température est représentée sur la figure 13.

Les valeurs obtenues par KIUKKOLA et WAGNER (7) concernant cette manipulation sont également indiquées.

En prenant comme référence le couple Fe - FeO, il est possible de tracer la courbe $RT \log(P_{O_2})_1 = f(T)$ relative au couple Ni / NiO et de la comparer avec la courbe théorique donnée par O. KUBACHEWSKI (6). En effet:

$$\begin{aligned}
 RT \log(P_{O_2})_1 &= nFE + RT \log(P_{O_2})_2 \\
 &= nFE + \Delta G_2 \\
 &= 92450 E - 124100 + 29,9 T
 \end{aligned}$$

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant et représentés sur la figure 14.

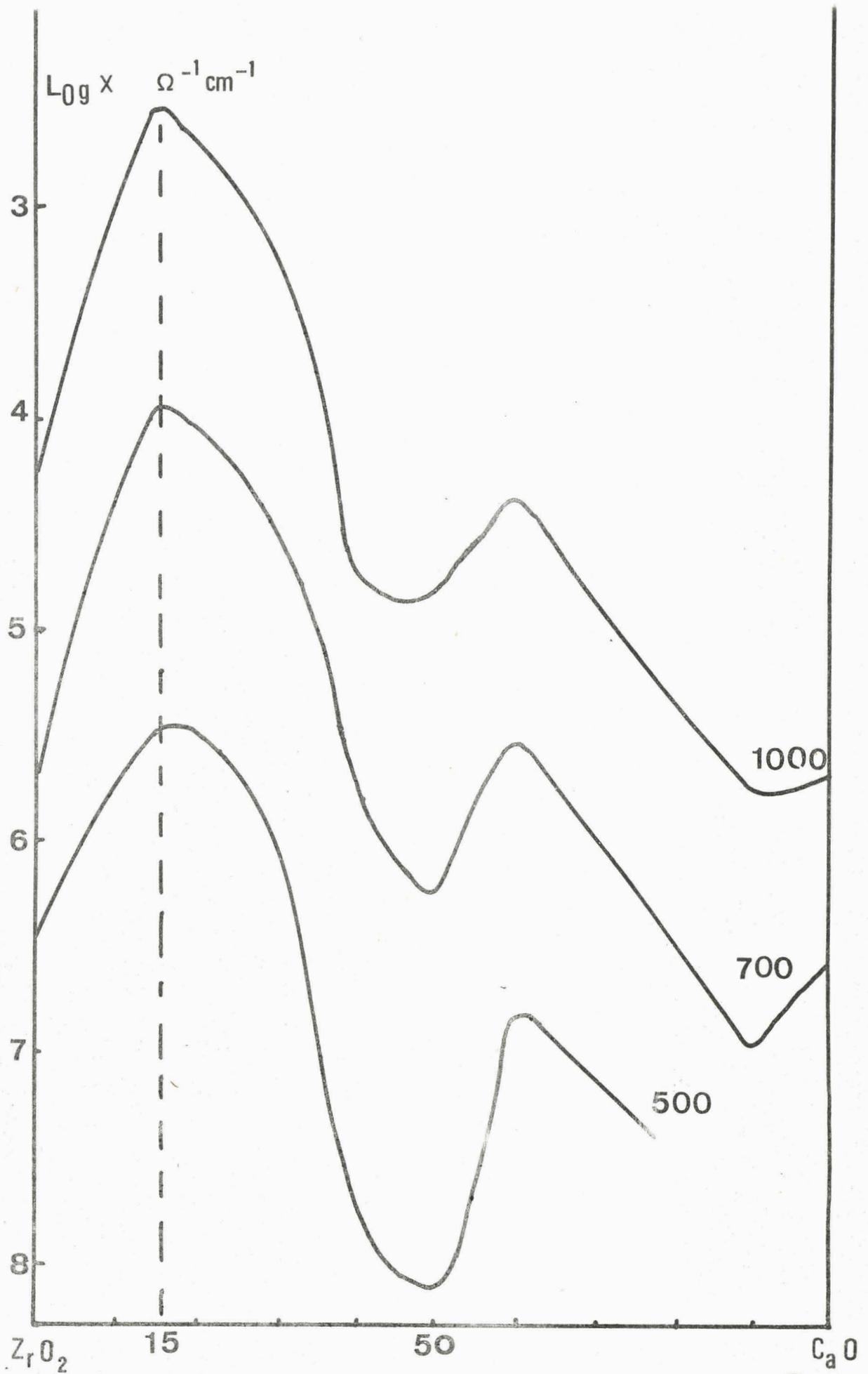


FIGURE 10



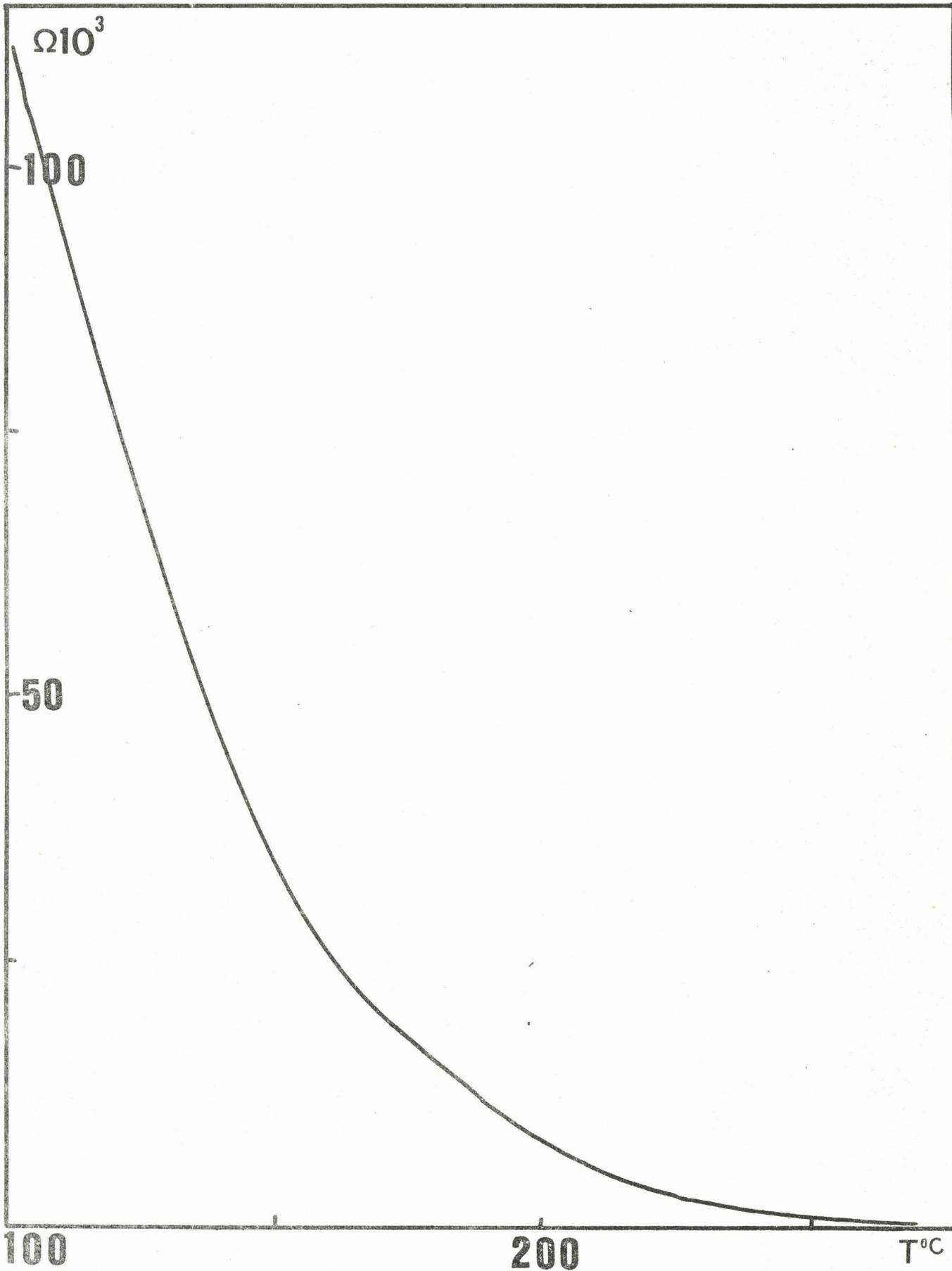


FIGURE 11



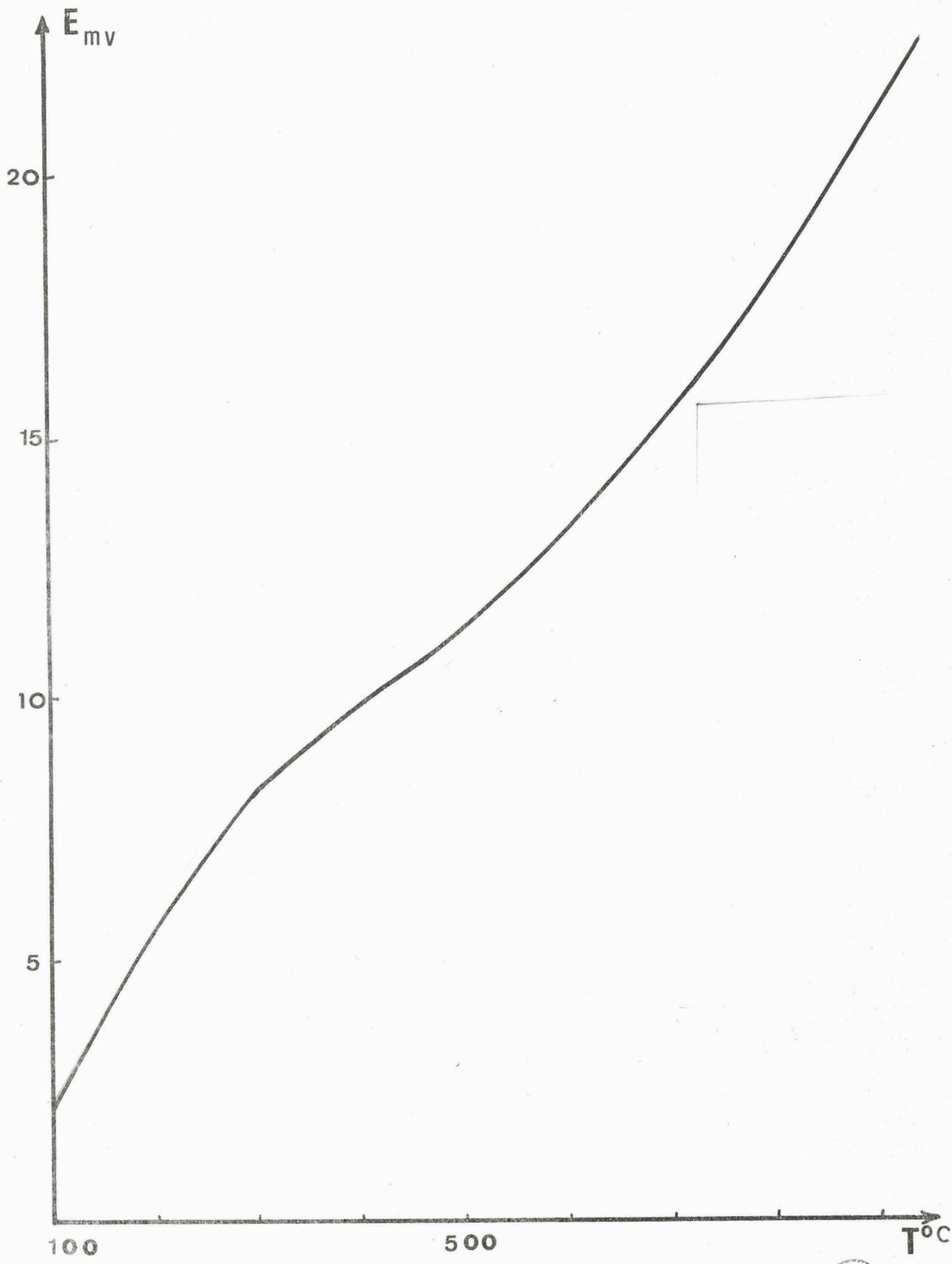


FIGURE 12



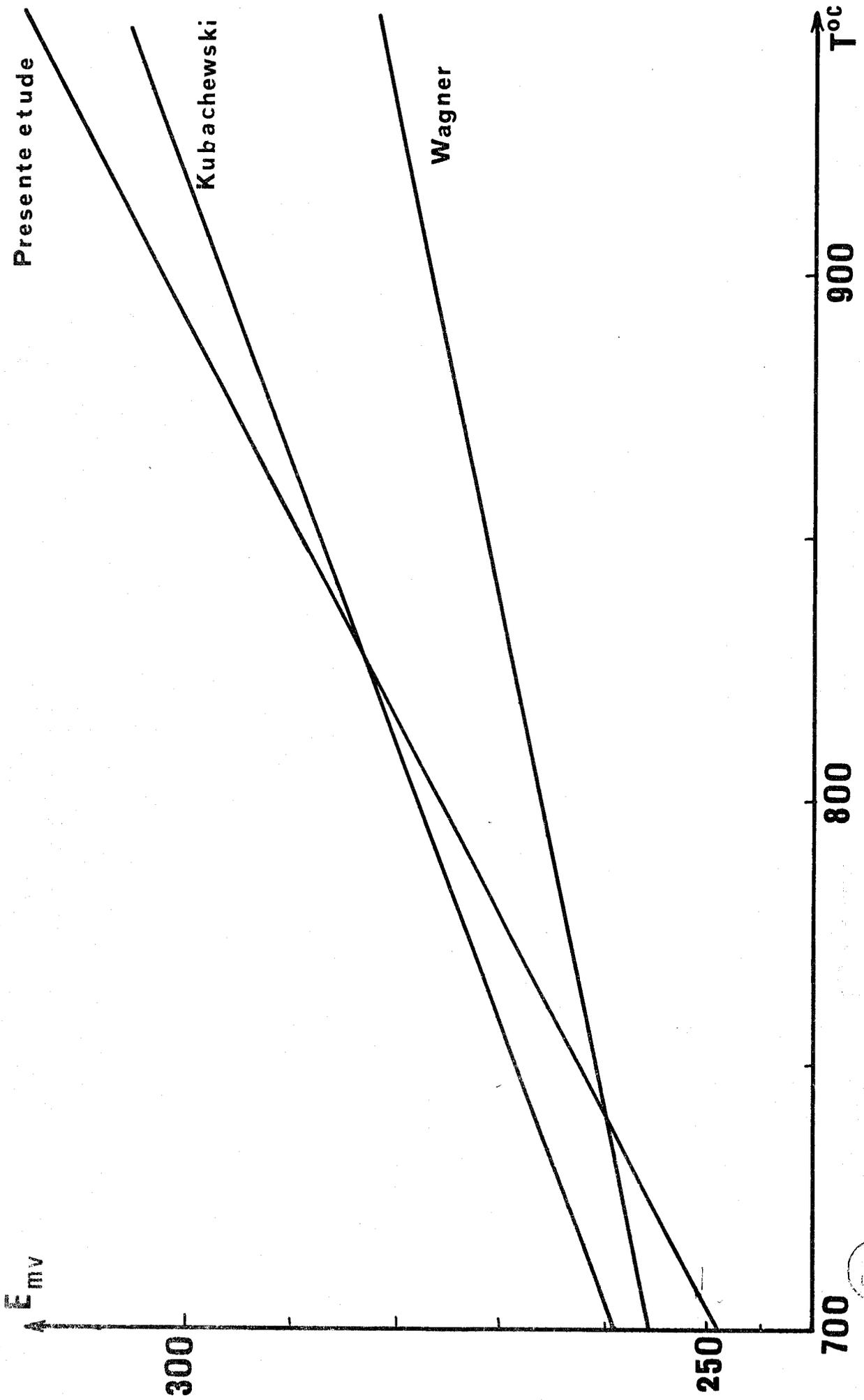


FIGURE 13



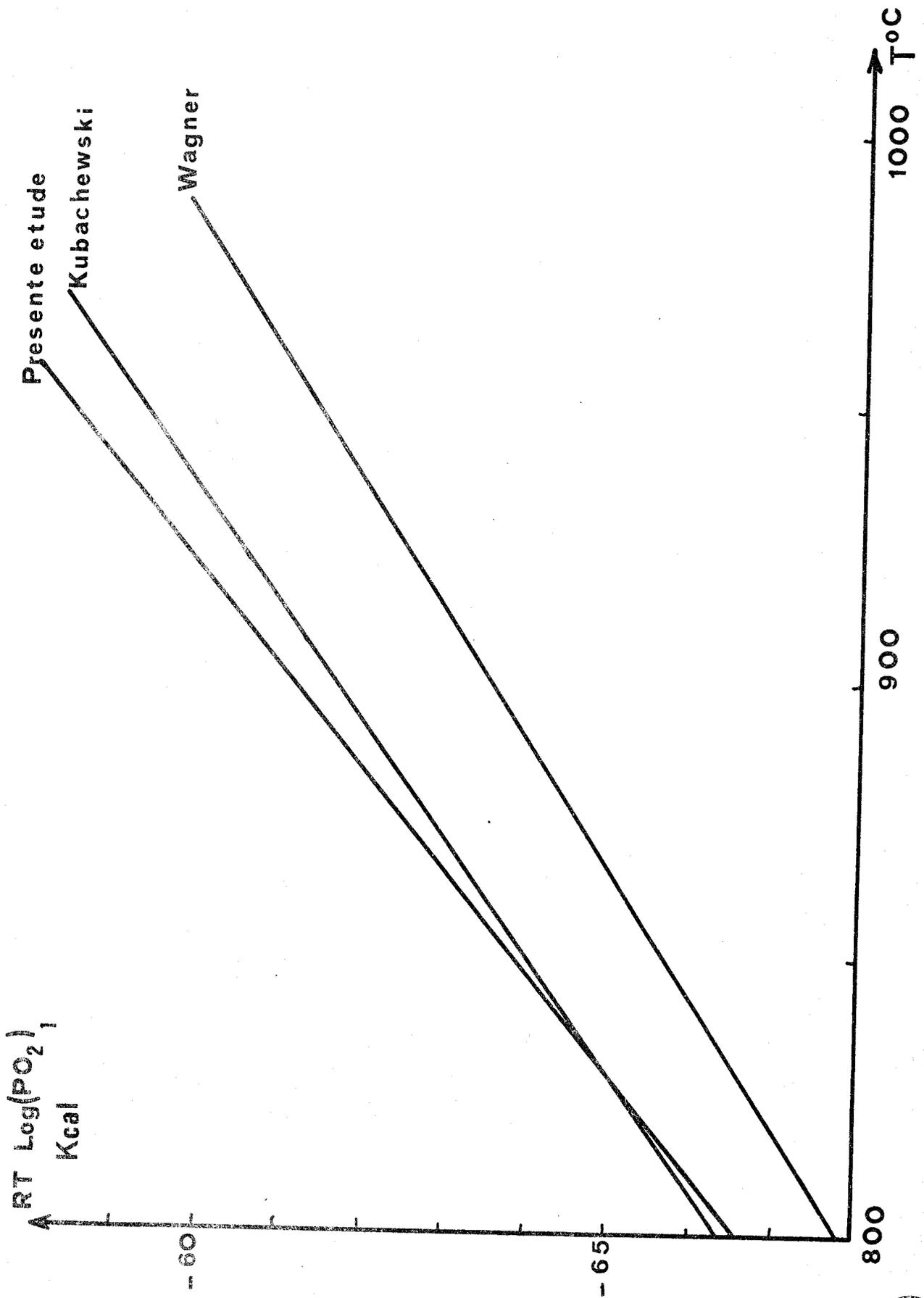


FIGURE 14

T°C	RTLog(P _{O₂}) ₁ théorique calories	RTLog(P _{O₂}) ₁ expérimentale calories
811	- 65800	- 66200
833	- 64800	- 64700
877	- 62700	- 62100
937	- 59900	- 59200

La courbe obtenue à partir des résultats donnés par KUCKKOLA et WAGNER (7) est également indiquée. La proximité des deux courbes expérimentale et théorique montre la validité de cette méthode de mesure pour ce qui concerne l'accès aux valeurs thermodynamiques faisant intervenir des ions O²⁻

D - MESURE PAR LES PILES A ELECTROLYTES SOLIDES D'UNE

PRESSION D'OXYGENE EXTERIEURE

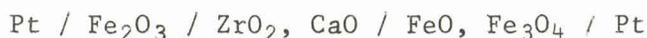
Il est très important pour les piles utilisant des couples métal-oxyde métallique, de connaître la pression d'oxygène de l'atmosphère de travail.

En effet, si la teneur en oxygène est assez élevée, l'utilisation d'un couple formé par un métal facilement oxydable, sans conditions particulières, risque d'aboutir à un échec. C'est ainsi qu'utiliser un couple tel que Fe - FeO sous une pression d'oxygène de 10⁻² atmosphère sans prendre soin de mettre un gros excès de fer dans le mélange aboutirait à l'oxydation rapide du fer en FeO puis en Fe₃O₄.

Les mesures des forces électromotrices alors effectuées ne seront plus basées sur la référence Fe / FeO mais sur FeO / Fe₃O₄.

A l'opposé, si l'on opère sous atmosphère trop réductrice, la stabilité de certains produits risque d'être fortement affectée et les résultats de se trouver erronés. Par exemple, le vide de 10^{-3} atmosphère d'oxygène fourni par une pompe à palettes, trop oxydant pour la wustite se trouve au contraire trop réducteur pour l'hématite aux températures supérieures à 1000° Celsius.

Dans ce but, il a été construit une pile répondant au schéma suivant:



D'un côté de l'électrolyte solide, un couple oxydo-réducteur imposant une pression d'oxygène bien déterminée $(P_{\text{O}_2})_2$ et de l'autre un oxyde stable dans les conditions opératoires, seul, de manière qu'il n'y ait pas de pression d'oxygène imposée et que ce soit celle régnant dans le tube laboratoire qui intervienne, soit $(P_{\text{O}_2})_1$.

L'utilisation de deux électrodes de platine s'avère nécessaire de part la présence de couple utilisant uniquement des oxydes. Comme les électrodes sont de même nature, il n'y a pas de forces électromotrices parasites. La différence de potentiel est reliée aux pressions d'oxygène par la relation:

$$E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(P_{\text{O}_2})_1}{(P_{\text{O}_2})_2} = \frac{\Delta G_2 + RT \text{Log} (P_{\text{O}_2})_1}{nF}$$

en appelant ΔG_2 la variation d'enthalpie libre propre à l'équilibre



donc

$$\Delta G_2 = -RT \text{Log}(P_{\text{O}_2})_2$$

Il est donc possible d'accéder directement à la pression d'oxygène extérieure par la mesure des forces électromotrices de la pile ainsi constituée.

En prenant la valeur $\Delta G_2 = 149240 - 59,8 T$ donnée par KUBACHEWSKI (6), il est très facile d'aboutir à la relation générale:

$$\text{Log}(P_{O_2})_1 = \frac{nFE - \Delta G_2}{RT}$$

soit

$$\log(P_{O_2})_1 = \frac{92450E - 149240 + 59,8 T}{4,575 T}$$

Le calcul précédent est correct si $(P_{O_2})_1 > (P_{O_2})_2$. En opérant sous un vide modéré fourni par une pompe à palettes, le pôle positif s'avère être celui ne contenant que du Fe_2O_3 . La condition précédente relative aux pressions d'oxygène est donc bien vérifiée. Les valeurs obtenues en fonction de la température sont regroupées dans le tableau suivant et représentées sur la courbe de la figure 15.

T°C	850	886	964	1008
EmV	772	750	694	659

Ces valeurs expérimentales utilisées dans la formule précédente permettent d'aboutir aux résultats suivants:

T°C	T°K	$\log(P_{O_2})_1$	$(P_{O_2})_1$ atm.
850	1123	- 2,087	$0,820 \cdot 10^{-2}$
886	1159	- 2,000	$1,000 \cdot 10^{-2}$
964	1237	- 1,972	$1,060 \cdot 10^{-2}$
1008	1281	- 1,998	$1,005 \cdot 10^{-2}$

Il est aisé de conclure que les techniques utilisées ici aboutissent à la mesure de la pression d'oxygène voisine de 10^{-2} atmosphère régnant dans le tube laboratoire. Cette pression d'oxygène est bien entendu constante avec l'accroissement de température puisqu'elle est imposée par la pompe à palettes.

Cette méthode permet donc de mesurer la pression d'oxygène régnant dans une enceinte avec une bonne précision, à condition que l'électrode utilisée (Fe_2O_3) soit stable sous la pression d'oxygène imposée. Bien entendu il n'est pas obligatoire d'utiliser de l'hématite et le couple $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, tout autre oxyde stable et tout autre couple de référence donnerait le même résultat. L'utilisation d'autres oxydes et d'autres couples appropriés au domaine exploité permettrait d'étendre le champ d'action de cette technique.

E - ETUDE DE LA PILE DE REFERENCE Pt/ Fe_2O_3 , Fe_3O_4 / ZrO_2 , CaO /
 FeO , Fe_3O_4 /Pt

Dans la suite de ce travail, nous serons amenés à utiliser le couple Fe_2O_3 , Fe_3O_4 comme référence or, il est assez mal connu. En effet, la littérature donne la variation d'enthalpie libre relative à l'équilibre



à \pm 8kilocalories près soit:

$$\Delta G = 119240 - 67,24 T$$

d'après F.D. RICHARDSON (8)

Afin d'obtenir des résultats valables, il faut donc commencer par évaluer de manière plus précise cette variation d'enthalpie libre en fonction de la température. Il est préférable pour aboutir à ce résultat, d'utiliser la même technique que celle à laquelle le couple $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ est destiné à servir, soit celle des piles à électrolytes solides.

Dans ce but, il a été construit une pile répondant au schéma suivant:



et utilisant le couple FeO , Fe_3O_4 comme référence connue avec précision car

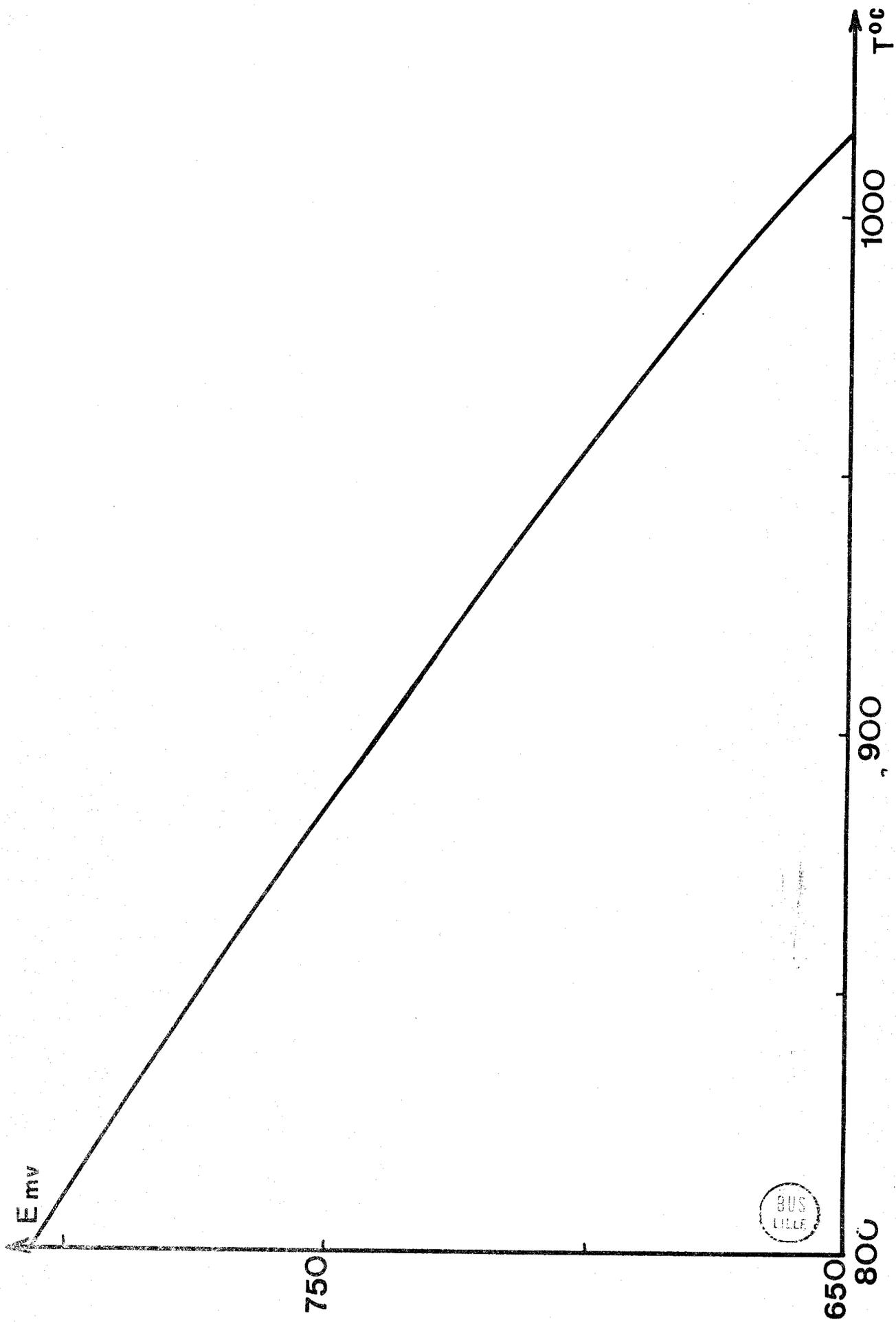


FIGURE 15

pouvant être facilement atteint sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂. Ici encore, il est nécessaire d'utiliser deux électrodes de platine, l'emploi d'électrodes en fer étant à rejeter car il ferait intervenir un nouveau couple qui agirait en parasite.

La manipulation a été effectuée sous une pression d'oxygène voisine de 10⁻² atmosphère afin d'éviter une oxydation trop rapide des produits réactionnels. Les valeurs de la force électromotrice obtenues sont très stables dans le temps, l'équilibre étant atteint en une trentaine de minutes. Les valeurs obtenues sont reproductibles aussi bien en montée qu'en descente de température.

La réversibilité de la pile a été testée et donne entière satisfaction. En effet, après envoi d'une force électromotrice d'opposition voisine de 1,5 volt, elle reprend rapidement sa valeur initiale.

Les valeurs de la force électromotrice mesurées en fonction de la température, sont indiquées dans le tableau I

TABLEAU I - Pile (0)

T°C	926	1002	1054	1098	1040	980	921
EmV	465	486	502	515	498	478	462

La précision des mesures est de ± 2mV.

Il est aisé de constater une croissance régulière de la différence de potentiel avec la température. Le pôle positif est bien entendu l'électrode de platine plongeant dans le mélange hématite - magnétite. La courbe E = f(T) correspondante est représentée sur la figure 16.

A partir des valeurs de la force électromotrice, il est aisé de tracer la courbe $RT \log(P_{O_2}) = f(T)$ relative au couple Fe₂O₃ - Fe₃O₄ et de la comparer avec la courbe obtenue par les valeurs de la littérature. En effet:

$$nFE = RT \text{Log}(P_{O_2})_1 - RT \text{Log}(P_{O_2})_2$$

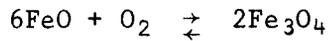
avec

$$(P_{O_2})_1 > (P_{O_2})_2$$

$(P_{O_2})_1$ étant la pression d'oxygène régnant à l'équilibre Fe_2O_3 , Fe_3O_4 à une température donnée,

$(P_{O_2})_2$ la pression d'oxygène régnant dans les mêmes conditions sur le couple de référence.

$RT \text{Log}(P_{O_2})_2$ peut être évalué en utilisant les données thermodynamiques relatives à l'équilibre:



En effet, la variation d'enthalpie libre de cette réaction est:

$$\Delta G = RT \text{Log}(P_{O_2})_2 = -149240 + 59,8 T$$

d'après KUBACHEWSKI (6)

Les valeurs théoriques données par RICHARDSON (8) et expérimentales sont indiquées dans le tableau II et sont également représentées sur la figure 17

TABLEAU II - Pile (0)

T°C	926	1002	1054	1098	1040	980	921
RTLog(P_{O_2}) ₁ Litt. calories	-38620	-33510	-30013	-27054			
RTLog(P_{O_2}) ₁ Exp. calories	-34551	-28064	-23473	-19642	-24683	-30120	-35127

Il existe une différence notable entre les deux courbes mais la droite issue des données de la littérature étant à ± 8 kilocalories, la courbe expérimentale se situe très largement dans le domaine d'erreurs.

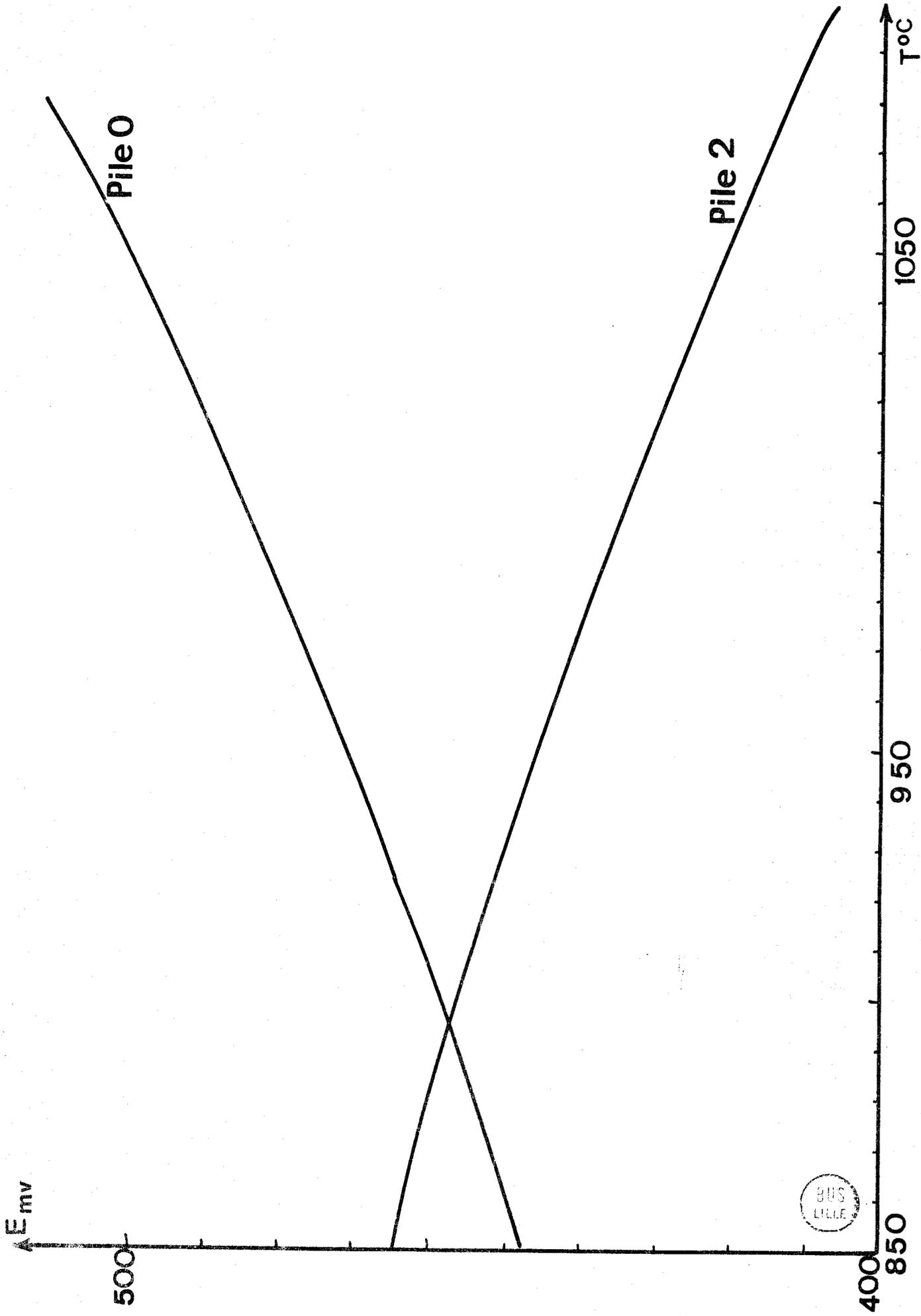


FIGURE 16

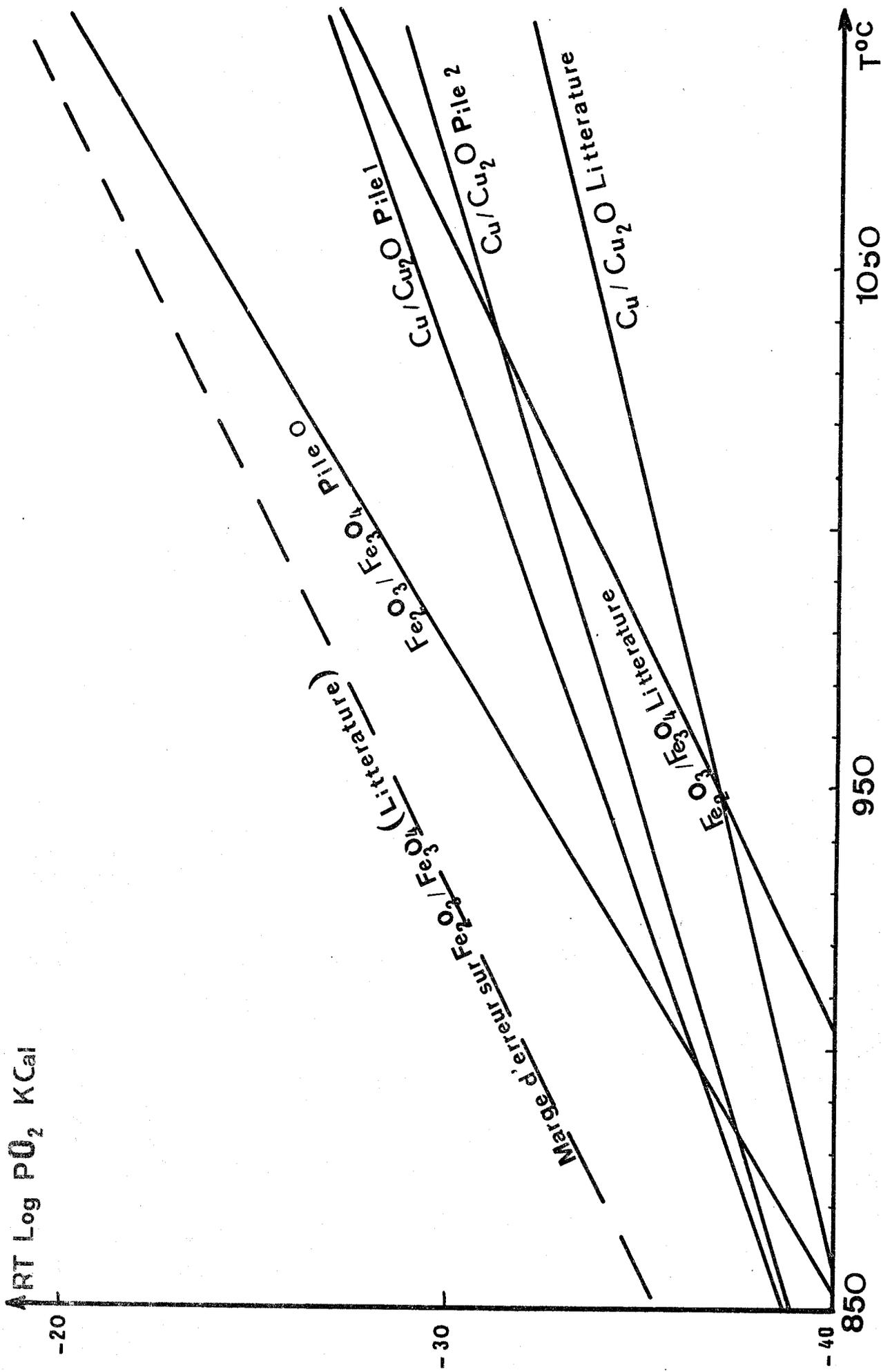


FIGURE 17



Pour plus de sécurité quant à la validité de nos résultats, nous avons pensé comparer la courbe expérimentale avec celle relative au couple Cu / Cu₂O. En effet, cette dernière doit théoriquement couper la droite propre au couple Fe₂O₃, Fe₃O₄ aux environs de 915° Celsius. Si le point de rencontre se situe effectivement bien dans ce domaine, il sera possible de conclure positivement quant à la position de la droite expérimentale.

Cette étude a nécessité la construction de deux piles:

(1) Pt / Fe₂O₃, Fe₃O₄ / ZrO₂, CaO / Cu, Cu₂O / Pt

(2) Pt / FeO, Fe₃O₄ / ZrO₂, CaO / Cu, Cu₂O / Pt

la seconde pile servant à positionner la droite relative au couple Cu, Cu₂O dans le diagramme $RT \log(P_{O_2}) = f(T)$. Les piles ainsi constituées sont placées sous vide. Le temps nécessaire à la stabilisation des valeurs de la force électromotrice est assez court, de l'ordre de trente minutes.

Par ailleurs, ces piles répondent parfaitement aux conditions de stabilité, réversibilité et reproductibilité.

Les valeurs obtenues lors des deux manipulations sont rassemblées dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III - Pile 1

T°C	830	855	884	929	974
EmV	-27,5	-19	-9,8	+7	25

Il apparaît clairement une croissance régulière de la différence de potentiel avec la température. Le signe - provient du changement des polarités au cours de la manipulation. En effet, le couple Cu / Cu₂O est d'abord pôle positif puis change de signe au-dessus de 907° Celsius. Comme, pour les calculs, le couple Fe₂O₃, Fe₃O₄ a été choisi arbitrairement comme

pôle positif, les premières valeurs de la force électromotrice doivent être affectée d'un signe négatif.

La courbe $E = f(T)$ correspondante est représentée sur la figure 18

TABLEAU IV - Pile 2

T°C	862	926	976	1044	1082	1038	966	920
EmV	463	451	439	422	412	424	441	452

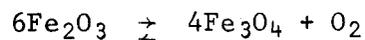
A la différence de la pile précédente, il y a une décroissance du potentiel avec la température. Le pôle positif est bien entendu celui relatif à l'équilibre Cu, Cu₂O.

La courbe $E = f(T)$ correspondante est représentée sur la figure 16.

Par application des formules:

$$(1) \quad nFE = RT \text{Log}(P_{O_2})_1 - RT \text{Log}(P_{O_2})_2$$

pour la pile (1) où la valeur $RT \text{Log}(P_{O_2})_1$ est relative à l'équilibre:



précédemment déterminée par la pile (0) et la valeur $RT \text{Log}(P_{O_2})_2$ étant celle à évaluer et

$$(2) \quad nFE = RT \text{Log}(P_{O_2})_2 + 149240 - 59,8 T$$

pour la pile (2) où le couple FeO, Fe₃O₄ est utilisé comme référence, il est possible de dresser les tableaux de valeurs V et VI

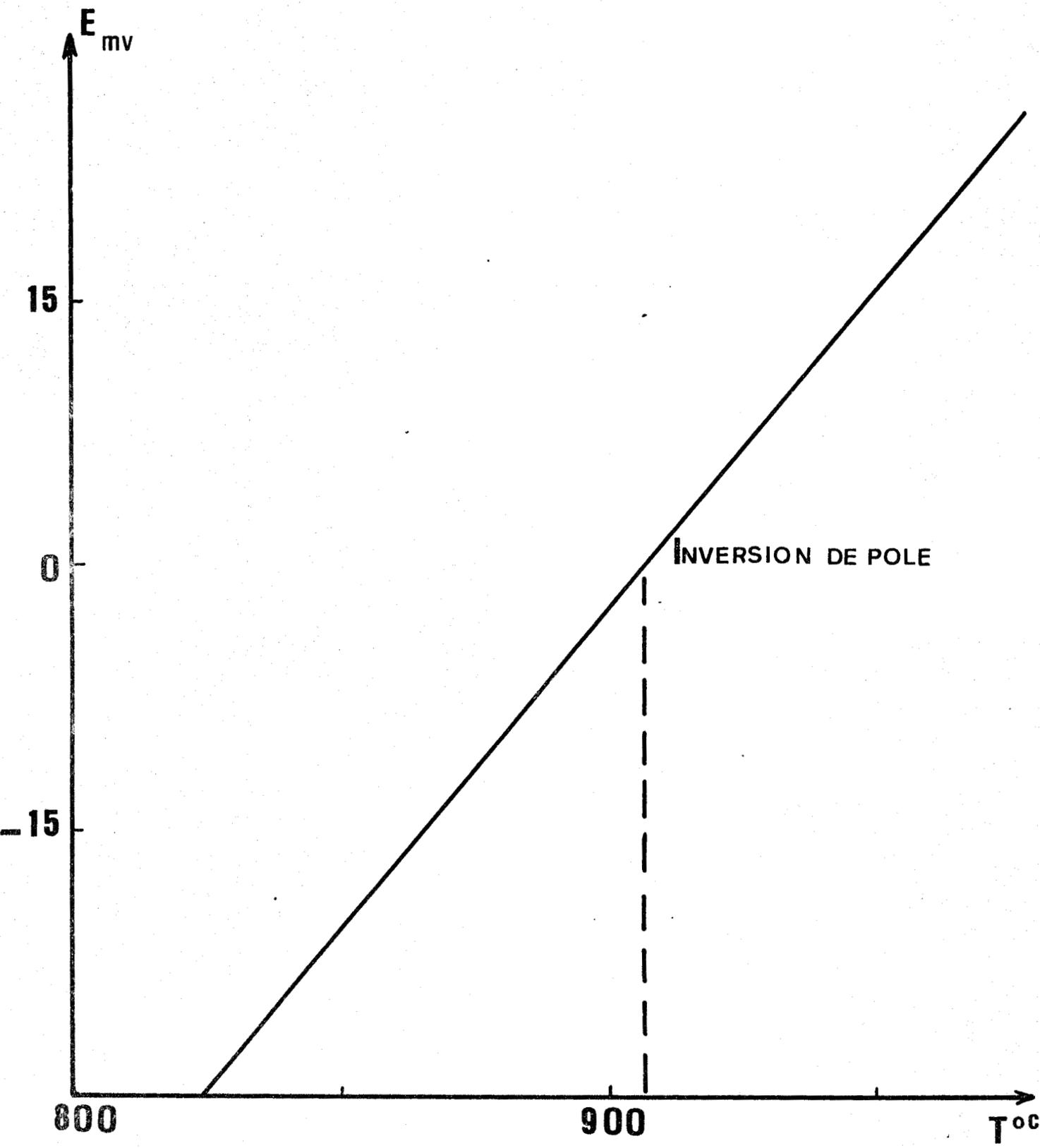


FIGURE 18



TABLEAU V - Pile 1

T°C	830	855	884	929	974
RTLog(P _{O₂}) ₂	-40260	-38500	-37280	-34950	-32700

TABLEAU VI - Pile 2

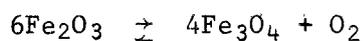
T°C	862	926	976	1044	1082
RTLog(P _{O₂}) ₂	-38570	-35780	-33960	-31470	-30120

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 17 où la courbe théorique relative à ce même couple Cu / Cu₂O d'après KUBACHEWSKI (6) est également indiquée. Il est aisé de remarquer que les courbes obtenues sont très voisines l'une de l'autre, ce qui indique l'exactitude des valeurs obtenues.

Par ailleurs il est possible de remarquer que les deux courbes relatives au couple Cu / Cu₂O coupent celle concernant le couple Fe₂O₃ / Fe₃O₄ respectivement à 883° Celsius et à 895° Celsius, ce qui est très proche de la valeur espérée.

En conclusion, la courbe RT Log(P_{O₂}) = f(T) déterminée expérimentalement par mesure des forces électromotrices peut être considérée comme très correcte. Elle servira comme référence lors de l'étude de l'activité de la magnétite dans les solutions solides ferrite de zinc - magnétite.

Une nouvelle valeur de la variation d'enthalpie libre relative au couple:



peut être proposée soit:

$$\Delta G = 131200 - 81 T \quad \text{à } \pm 2 \text{ kcalories}$$

Cette dernière valeur a été vérifiée par transfert, en utilisant un tube contenant d'une part du cuivre et d'autre part du Fe_2O_3 . Au delà de 900° Celsius, le cuivre ne réduit pas l'hématite.

CHAPITRE III

ETUDES DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

DU SYSTEME Fe_2SiO_4 - Zn_2SiO_4

A - BIBLIOGRAPHIE

1) L'étude de la réduction de la fayalite Fe_2SiO_4 déjà effectuée sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO_2 par BRISI et ABBATISTA (9) montre qu'à 1050° Celsius, le silicate de fer est réduit en fer métal et silice sous des atmosphères contenant moins de 13,6 % de gaz carbonique; le silicate de fer pur étant stable sous des atmosphères plus riches en CO_2 .

Nous verrons pourtant par la suite qu'il existe également une valeur limite supérieure, fonction de la température, au-delà de laquelle la fayalite est oxydée en magnétite et silice.

2) L'étude des phases dans le système $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{ZnSiO}_4$ a déjà été effectuée par B.L. DOBROTSVIETOV et T.A. KOROLIEVA (10) mais aucune détermination des propriétés thermodynamiques de ce système n'a été effectuée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant et représentés sur la figure 19.

WILLEMITE	FAYALITE	FERRITE
$(\text{Zn}_{1,61} \text{Fe}_{0,39})\text{SiO}_4$		$(\text{Zn}_{0,37} \text{Fe}_{0,63})\text{Fe}_2\text{O}_4$
$(\text{Zn}_{1,59} \text{Fe}_{0,54})\text{SiO}_4$		$(\text{Zn}_{0,34} \text{Fe}_{0,66})\text{Fe}_2\text{O}_4$
$(\text{Zn}_{1,46} \text{Fe}_{0,54})\text{SiO}_4$		$(\text{Zn}_{0,32} \text{Fe}_{0,68})\text{Fe}_2\text{O}_4$
$(\text{Zn}_{1,43} \text{Fe}_{0,57})\text{SiO}_4$	$(\text{Fe}_{1,53} \text{Zn}_{0,47})\text{SiO}_4$	$(\text{Zn}_{0,16} \text{Fe}_{0,84})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	$(\text{Fe}_{1,63} \text{Zn}_{0,47})\text{SiO}_4$	$(\text{Zn}_{0,03} \text{Fe}_{0,97})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	$(\text{Fe}_{1,91} \text{Zn}_{0,09})\text{SiO}_4$	$(\text{Zn}_{0,01} \text{Fe}_{0,99})\text{Fe}_2\text{O}_4$
	$\text{Fe}_{2,00} \text{SiO}_4$	$\text{Fe}_{1,00} \text{Fe}_2\text{O}_4$

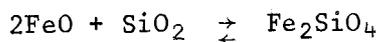
D'après cette étude, le système fayalite Fe_2SiO_4 - Willémitte Zn_2SiO_4 présenterait donc une miscibilité réciproque importante mais non totale. Un domaine biphasé se situerait entre $(\text{Fe}_{0,57} \text{Zn}_{1,43})\text{SiO}_4$ et $(\text{Fe}_{1,53} \text{Zn}_{0,47})\text{SiO}_4$

B - PREPARATION DES PRODUITS

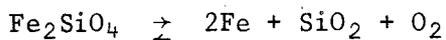
a) Préparation de la fayalite

Le silicate de fer a été préparé en faisant réagir sous atmosphère oxydo-réductrice $\text{CO} - \text{CO}_2$ ou $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ un mélange stoechiométrique de Fe_2O_3 et de SiO_2 cristallisée (α quartz) préalablement broyé dans un mortier d'agate.

Bien que la fayalite puisse se former en dehors du domaine de stabilité de FeO , l'atmosphère est choisie de telle manière que l'hématite du mélange se transforme en wustite qui réagit alors sur la silice plus facilement suivant:



Dans la suite de cette étude, la réduction du silicate d'après la réaction



est mise en évidence par l'apparition du fer métallique.

Il est donc nécessaire d'éliminer toutes traces de FeO n'ayant pas réagi avec la silice. En effet, si cette précaution est négligée, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude que des traces de fer détectées à la fin d'une expérience proviennent de la réduction du silicate; elles peuvent tout aussi bien provenir de la réduction de traces de FeO n'ayant pas réagi.

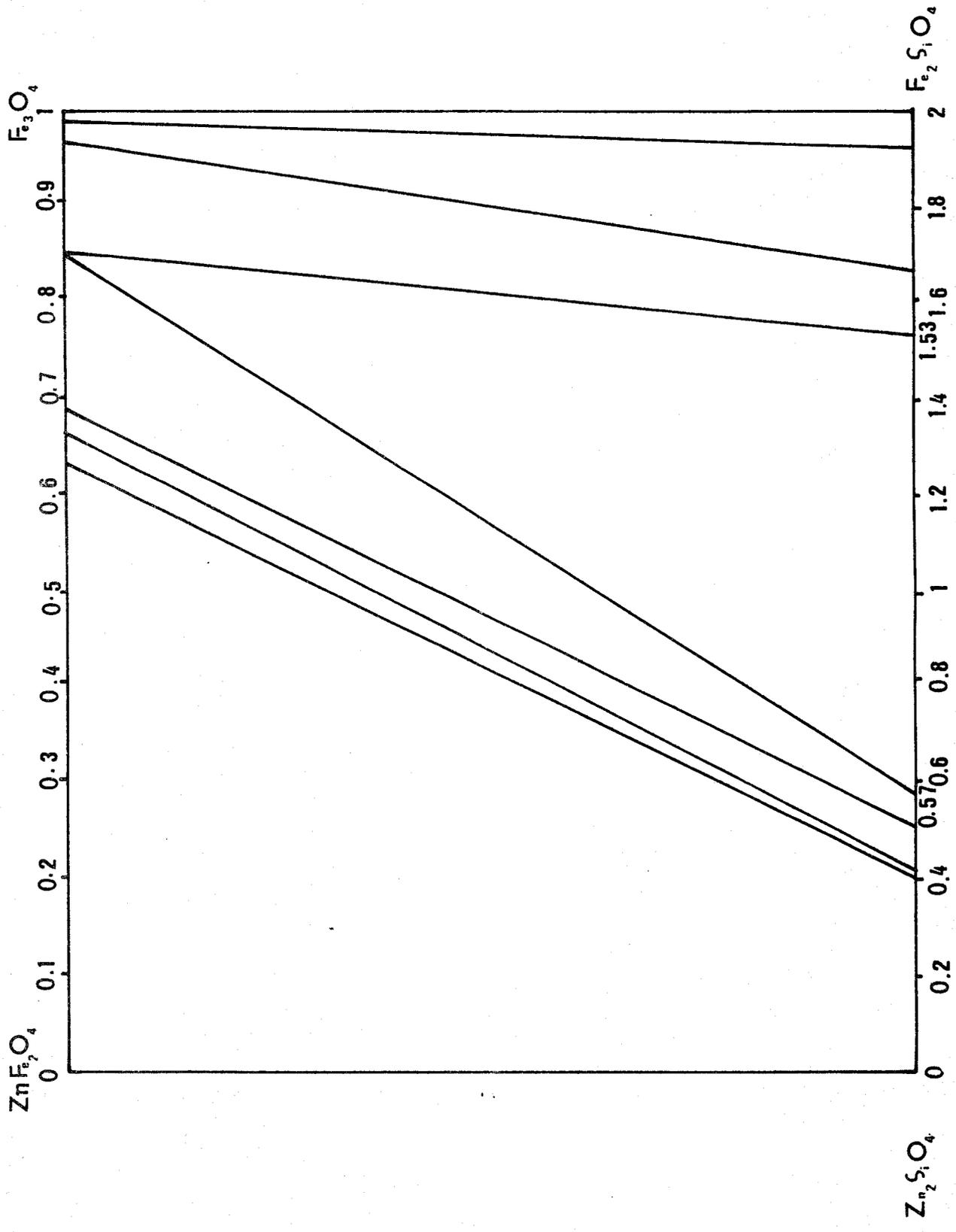


FIGURE 19

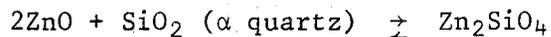
Ce fait a été vérifié expérimentalement et la présence de fer est mise en évidence dans un silicate non purifié dès que l'on franchit la ligne FeO / Fe vers le domaine le plus réducteur.

Afin d'éviter cet inconvénient, le silicate de fer une fois formé est placé sous une atmosphère oxydo-réductrice située dans le domaine commun au fer et à la fayalite, c'est à dire sous une pression d'oxygène comprise entre celle de l'équilibre Fe - FeO et celle de l'équilibre Fe, SiO₂, Fe₂SiO₄.

S'il existe alors des traces de protoxyde de fer en excès dans le silicate, celui-ci se transforme en fer métal qu'il est ensuite facile d'éliminer sélectivement par attaque au brome en solution dans l'éthanol et à chaud. Le silicate de fer préalablement formé reste intact durant cette opération si l'on prend soin d'opérer sous une atmosphère qui ne soit pas trop réductrice. Pratiquement, l'utilisation d'une atmosphère contenant 5% de gaz réducteur au-dessus du pourcentage correspondant à l'équilibre Fe / FeO s'avère tout à fait correct.

b) Préparation du silicate de zinc

La préparation du silicate de zinc présente quelques difficultés. En effet, la réaction:

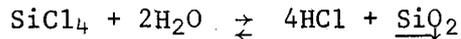


effectuée à 1000° Celsius, sous air et même sous vide, pendant une durée assez longue pouvant aller jusque 20 jours, ne donne qu'un rendement très médiocre.

Par ailleurs, il faut tenir compte de la volatilisation très importante du ZnO à cette température si l'on opère sous air ou sous vide dynamique, c'est à dire sous vide constamment renouvelé. Sous atmosphère contrôlée le départ du ZnO est d'autant plus rapide que le milieu est plus réducteur.

Il a donc été nécessaire de mettre au point un traitement préalable des produits de départ afin d'augmenter leurs réactivités ainsi qu'une méthode de travail empêchant le départ de l'oxyde de zinc.

Le ZnO est activé par chauffage préalable à 800° Celsius pendant quatre heures. La silice utilisée n'est pas cristallisée mais amorphe; elle est préparée par hydrolyse du tétrachlorure de silicium SiCl₄ suivant:



et possède une réactivité beaucoup plus grande que le quartz α .

Un mélange de ces deux composés est alors placé dans un tube scellé sous vide, que l'on porte ensuite à 1000° Celsius durant 15 jours. Le rendement est alors très bon.

Afin de pallier à un départ, aussi minime soit-il, du ZnO du mélange, il est nécessaire de mettre un peu d'oxyde de zinc en excès dans le mélange. De cette manière, une fois que la pression de vapeur de ZnO dans le tube sera égale à la tension de vapeur saturante, le départ sera stoppé.

La présence d'un excès d'oxyde de zinc présente également l'avantage de permettre à toute la silice amorphe de réagir car s'il est facile d'éliminer sélectivement l'oxyde de zinc n'ayant pas réagi, par la soude ou l'ammoniaque, il est beaucoup plus difficile d'éliminer la silice, le silicate étant en général détruit par les acides alors que la silice n'est pratiquement pas attaquée.

c) Préparation des solutions solides Fe₂SiO₄ - Zn₂SiO₄

Il a été signalé l'existence d'une valeur limite supérieure de la pression d'oxygène au-delà de laquelle la fayalite s'oxyde en silice et magnétite. Or la pression d'oxygène de l'air dépasse largement cette limite. Il ne sera donc pas possible de préparer les solutions solides sous air.

Par ailleurs, si l'on travaille en milieu oxydo-réducteur, la willémitte se détruit par départ de l'oxyde de zinc d'autant plus rapidement que le milieu est plus réducteur. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux états de chose en travaillant sous un vide donnant une pression d'oxygène suffisamment faible pour que le silicate de fer soit stable et que les pertes en ZnO dues à la décomposition de la willémitte restent très faibles.

Différentes méthodes de préparation ont été expérimentées, une seule a donné satisfaction. Un mélange intime de silicate de fer et de silicate de zinc est placé dans un creuset en or, lui-même disposé dans un tube de silice que l'on scelle sous vide afin d'empêcher l'oxydation parasite de la fayalite. Le départ de l'oxyde de zinc de la willémitte est rendu nul si l'on aménage au fond du tube de silice un compartiment destiné à recevoir de la willémitte pure dont le rôle sera de créer une pression partielle de ZnO au-dessus du mélange $Fe_2SiO_4 - Zn_2SiO_4$.

Il est à signaler qu'il n'est pas possible de créer une telle pression partielle de ZnO en utilisant de l'oxyde de zinc pur, car on observerait une destruction du silicate de fer par formation de silice et de magnétite, la pression d'oxygène créée par ZnO pur étant en effet trop élevée.

Le tube de silice ainsi constitué est ensuite placé à $1000^{\circ}C$ durant 15 jours.

Les clichés RX des corps obtenus montrent le passage progressif des raies du silicate de zinc pour les solutions solides riches en ce corps aux raies du silicate de fer pour les solutions pauvres. Les clichés pour quelques compositions ont été représentés sur la figure 20.

Contrairement à l'étude effectuée par B.L. DOBROTSVIETOV et T.A. KOROLIEVA (10), les solutions solides préparées dans ces conditions existent en toutes proportions. Le domaine biphasé signalé lors de ces travaux n'existe pas dans notre étude.

C - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA REDUCTION DE LA FAYALITE

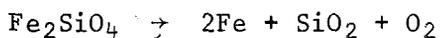
L'étude de la réductibilité du silicate de fer entreprise dans le but d'atteindre ses propriétés thermodynamiques a été effectuée de trois manières différentes. La synthèse des résultats obtenus doit alors donner une valeur très correcte.

a) Sous atmosphère oxydo-réductrice H₂ - H₂O

La réduction du silicate de fer sous atmosphère oxydo-réductrice a été effectuée à 842, 1000 et 1098° Celsius selon les conditions et les techniques décrites dans la partie expérimentale.

Les pourcentages d'hydrogène nécessaire pour obtenir la réduction du silicate à ces diverses températures ont été respectivement de 86, 74 et 63%. La réduction est mise en évidence par l'apparition de fer qui réagit alors sur le réactif fer métal cité dans les méthodes analytiques, en donnant une coloration rouge.

L'équation de réduction considérée étant:



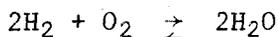
la variation d'enthalpie libre s'écrit:

$$\Delta G = -RT \text{Log}P_{\text{O}_2}$$

Il est donc facile d'aboutir à cette donnée thermodynamique grâce aux valeurs expérimentales précédentes: en effet, la courbe $RT \text{Log}P_{\text{O}_2} = f(T^\circ\text{K})$ peut être tracée en utilisant la formule:

$$RT \text{Log}P_{\text{O}_2} = -117800 + 26,2T + 24,575T \log\left(\frac{100}{\text{H}_2\%} - 1\right)$$

La valeur $-117800 + 26,2T$ est tirée de KUBACHEWSKI et EVANS (6) et représente la variation d'enthalpie libre de l'équilibre:



H₂%: pourcentage d'hydrogène correspondant à l'équilibre Fe / Fe₂SiO₄ à la température considérée.

Pour les températures de 842, 1000 et 1096°C, les valeurs du $RT \text{Log}P_{\text{O}_2}$ ainsi calculées sont respectivement de -96630 calories, -89470 calories et -84800 calories.

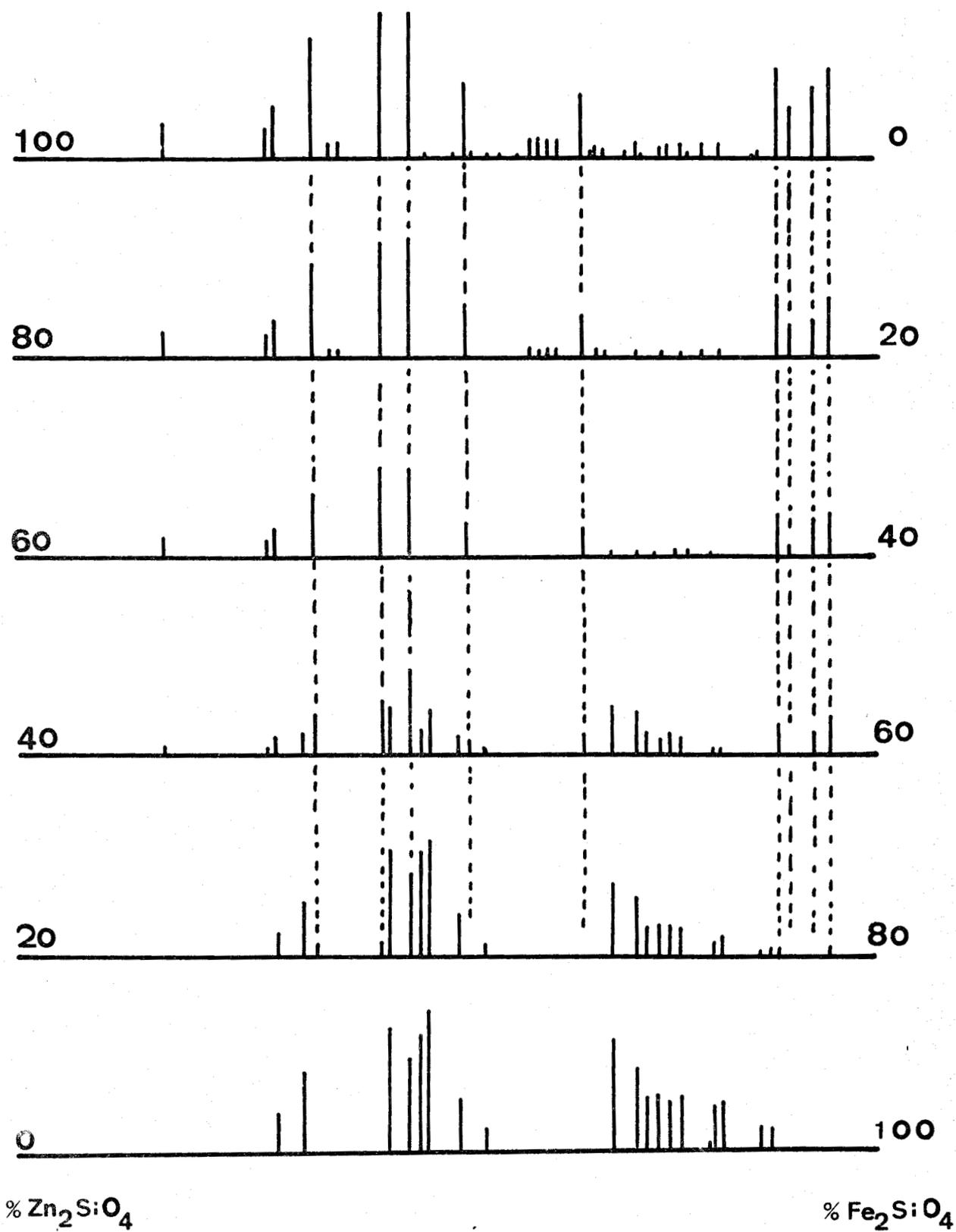


FIGURE 20



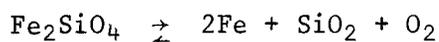
La courbe correspondante est représentée sur la figure 21. La précision sur le pourcentage d'hydrogène est pourtant assez mauvaise, de l'ordre de $\pm 4\%$, la pression partielle de vapeur d'eau pouvant varier en cours de manipulation avec la pression atmosphérique et le phénomène de ségrégation thermique déjà signalé pouvant intervenir.

b) Sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂

L'étude de la réduction du silicate de fer sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂ a été effectuée à 895 et à 1065° Celsius selon les conditions et les techniques décrites dans la partie expérimentale.

Dans les deux cas, le pourcentage d'oxyde de carbone nécessaire pour obtenir la réduction a été de 86%. Le début de la réduction est, comme précédemment, mis en évidence par l'apparition de fer métallique dans le produit réactionnel, ce fer étant détecté à l'aide du même réactif.

L'équation de réduction est encore:



avec

$$\Delta G = -RT \text{Log}P_{\text{O}_2}$$

Les valeurs expérimentales permettent d'accéder facilement à la variation d'enthalpie libre; en effet, elles sont directement reliées à la valeur $RT \text{Log}P_{\text{O}_2}$ par la formule:

$$RT \text{Log}P_{\text{O}_2} = -135000 + 41,5 T + 2.4,575 T \log\left(\frac{100}{\text{CO}\%} - 1\right)$$

La valeur $-135000 + 41,5 T$ est tirée de KUBACHEWSKI et EVANS (6) et représente la variation d'enthalpie libre de l'équilibre:



CO%: pourcentage d'oxyde de carbone nécessaire pour obtenir la réduction à la température considérée.

Pour les températures de 895 et 1065° Celsius, les valeurs du $RT \log P_{O_2}$ ainsi calculées sont respectivement de 95000 calories et 88900 calories. La courbe correspondante est représentée sur la figure 21.

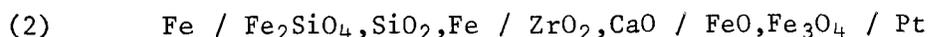
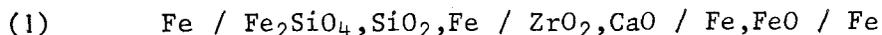
La précision sur le pourcentage d'oxyde de carbone est ici excellente contrairement à celle relative à l'hydrogène. Il est en effet possible d'obtenir une précision de l'ordre de $\pm 1\%$. Cette différence peut être expliquée par le fait que les pressions partielles de l'un ou l'autre gaz sont complètement indépendantes des conditions extérieures.

c) Etude par les piles à électrolytes solides

Afin de pouvoir faire la comparaison entre les méthodes classiques et les piles à électrolytes solides, une étude utilisant cette dernière méthode a été entreprise sur le silicate de fer.

La courbe $RT \log P_{O_2} = f(T)$ se trouvant ainsi déterminée par des méthodes totalement différentes, la conclusion ne pourra en être que meilleure.

Dans ce but, il a été construit deux piles répondant au schéma suivant:



Considérons tout d'abord la pile (1):

Les électrodes étant semblables, aucune différence de potentiel parasite n'est à considérer. Le pôle positif est celui relatif au couple Fe / FeO qui a donc une pression d'oxygène supérieure à celle du couple $Fe_2SiO_4 - Fe$. Les valeurs de la force électromotrice se stabilisent assez rapidement à une température donnée, bien entendu supérieure au seuil indiqué au chapitre II.

La pile répond, par ailleurs, à tous les critères de stabilité, de reproductibilité et de réversibilité, ce dernier facteur ayant été testé à l'aide d'une pile 1,5 volt en opposition.

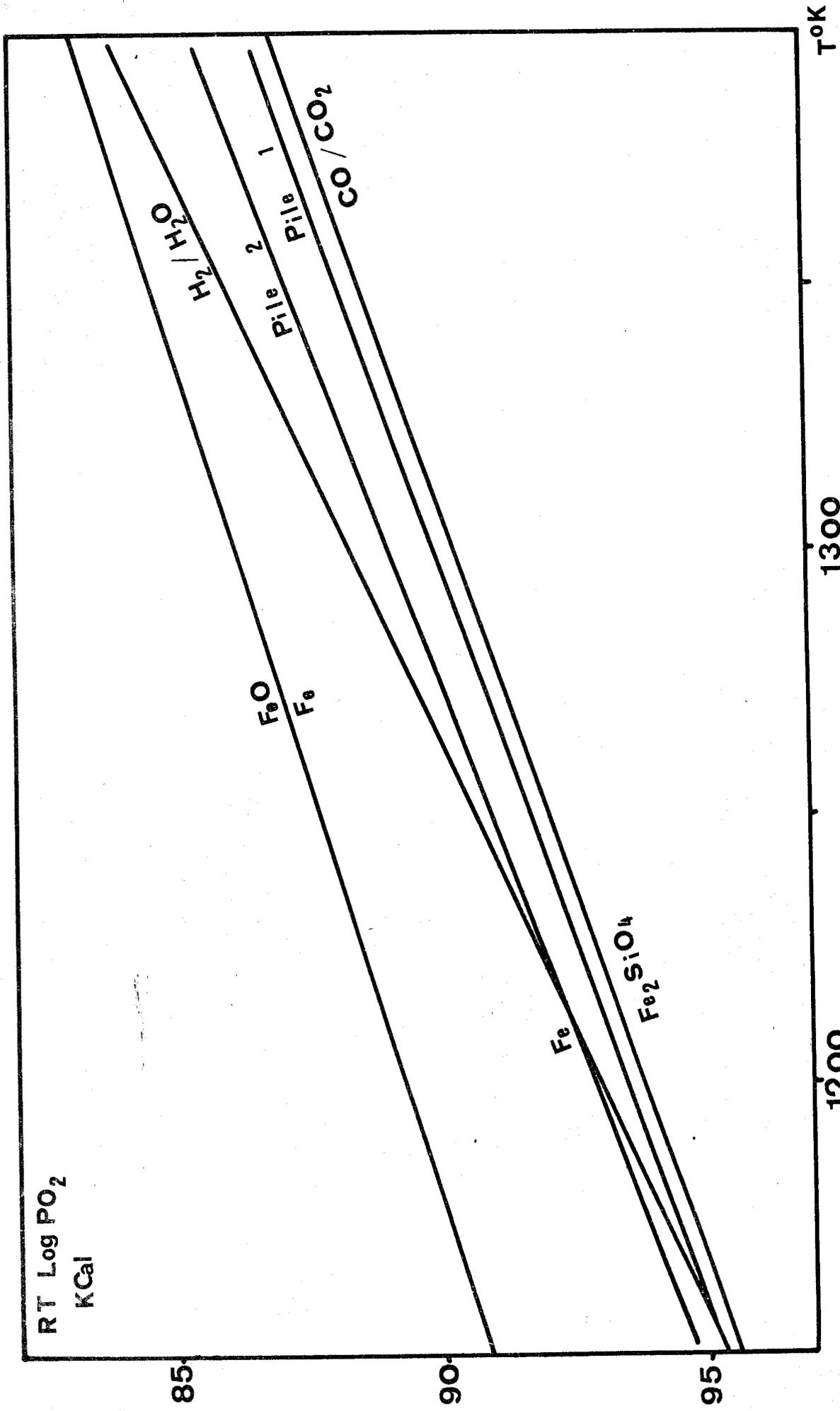


FIGURE 21

Du fait de la présence du silicate et de la silice, la résistance interne de la pile reste assez élevée, de l'ordre de 4 à 5 kilohms ce qui nécessite l'utilisation d'un potentiomètre électronique à très forte impédance d'entrée.

Les résultats sont résumés dans les tableaux suivants:

1er essai

2ème essai

T°K	EmV
1199	42
1221	44
1259	46
1289	45
1305	45

T°K	EmV
1194	40,5
1216	42
1240	43
1285	46
1331	43,5
1378	39

Les valeurs de la force électromotrice obtenues pour des températures inférieures à 900° Celsius ne peuvent être prises en considération, la conductivité étant encore trop faible du fait de la forte résistance interne de la pile. Les courbes $E = f(T)$ sont représentées figure 22.

Le potentiel effectue d'abord une croissance avec la température pour se stabiliser aux environs de 1000° Celsius et ensuite décroître pour les températures supérieures.

L'emploi de ces valeurs expérimentales permet de tracer la courbe $RT \text{ Log} P_{O_2} = f(T^{\circ}K)$ par utilisation de la formule:

$$RT \text{ Log}(P_{O_2})_1 - RT \text{ Log}(P_{O_2})_2 = nFE$$

$$E > 0 \quad \text{si} \quad (P_{O_2})_1 > (P_{O_2})_2$$

$RT \text{ Log}(P_{O_2})_1$ est donc relatif à l'équilibre



$$\Delta G = RT \text{ Log}(P_{O_2})_1 = -124100 + 29,9 T$$

d'après KUBACHEWSKI et EVANS (6). D'où:

$$nFE = -124100 + 29,9T - RT \text{Log}(P_{O_2})_2$$

$$RT \text{Log}(P_{O_2})_2 = -124100 + 29,9 T - nFE$$

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 21. En fait, les deux courbes sont confondues, ce qui est en parfait accord avec les conditions de reproductibilité.

Considérons à présent la pile (2)

Du fait de la présence d'oxyde dans l'un des compartiments de la pile, il faut nécessairement employer une électrode de platine. L'utilisation d'une électrode de fer dans le second compartiment s'avère également nécessaire; le fer diffusant rapidement dans le platine, ce dernier métal est en effet à rejeter.

En raison de la nature différente des électrodes, il faut tenir compte du potentiel parasite dû au couple Fe - Pt. Cette différence de potentiel en fonction de la température a été représentée par J. REMY (11). Le platine étant le pôle négatif et le couple FeO / Fe₃O₄ le pôle positif dans la pile, les deux forces électromotrices sont en opposition et

$$E_{\text{effectif}} = E_{\text{mesurée}} + E_{\text{Fe/Pt}}$$

Les valeurs du potentiel sont stables et reproductibles. Le test de la réversibilité donne entière satisfaction. Ici encore, la résistance interne est assez élevée pour la même raison que précédemment.

Les valeurs de la force électromotrice obtenues en fonction de la température sont indiquées dans le tableau suivant et indiquent une croissance du potentiel avec la température

T°C	937	977	1003	1027
EmV	172	180	192	195

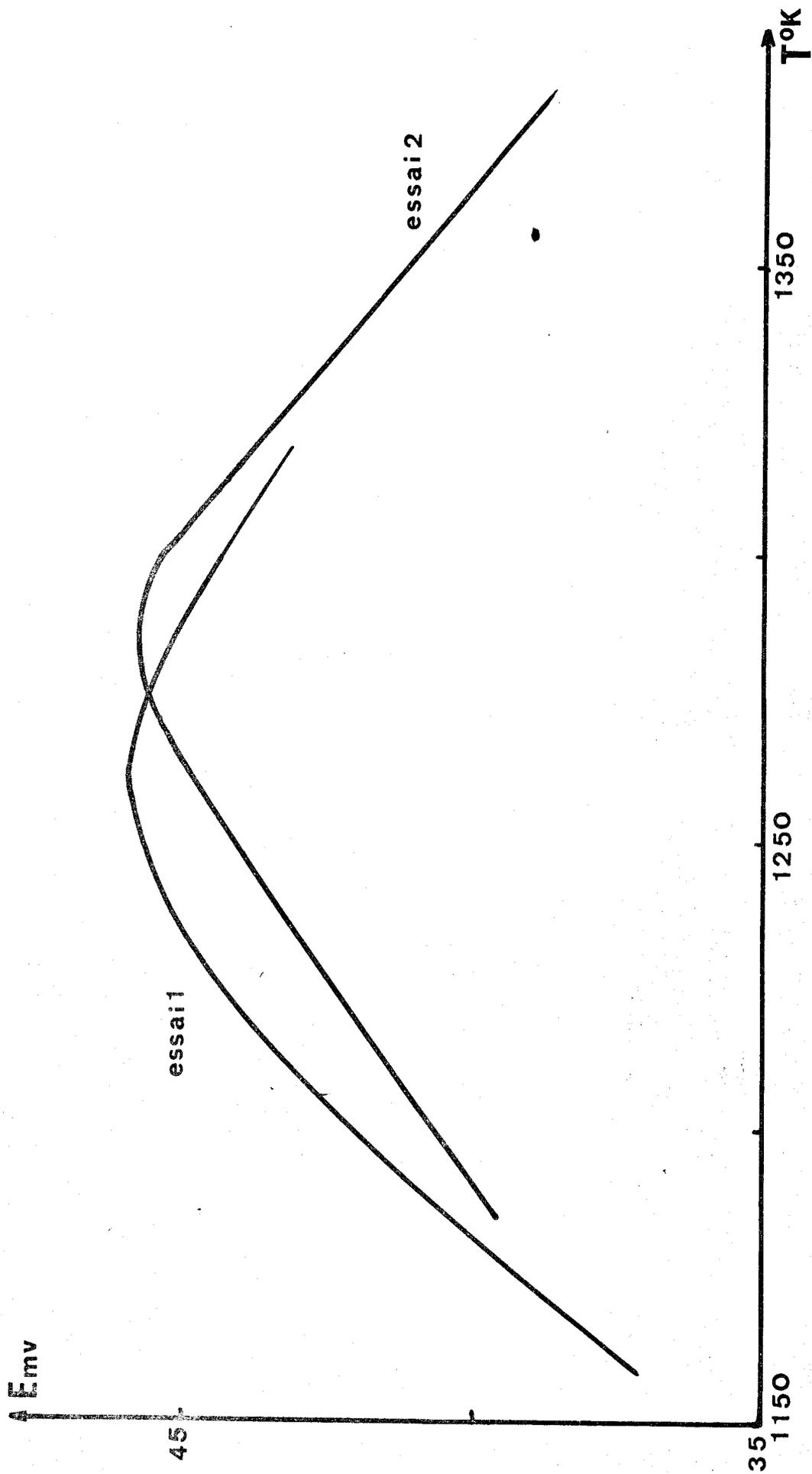


FIGURE 22

Ces valeurs permettent de tracer la courbe $RT \log P_{O_2} = f(T)$ relative au couple Fe / Fe₂SiO₄ par la formule

$$RT \log(P_{O_2})_2 = -149240 + 59,8 T - nFE$$

-149240 + 59,8 T étant la valeur relative au couple FeO / Fe₃O₄. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 21.

d) Comparaison entre les diverses méthodes

Il est aisé de remarquer que la méthode utilisant les piles à électrolyte solide donne des résultats très voisins de ceux obtenus sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂. Le léger décalage entre les deux courbes, de l'ordre de 300 calories, peut être attribué à l'erreur faite sur le pourcentage d'oxyde de carbone et sur la précision de lecture des forces électromotrices.

Par contre, ces trois courbes sont assez différentes de celle obtenue sous atmosphère oxydo-réductrice H₂ / H₂O. Ceci confirme le fait que les mesures effectuées ici sont beaucoup moins précises que celles obtenues dans les deux cas précédents.

En effet, comme il a été dit dans la partie expérimentale, le saturateur H₂ / H₂O est sujet à de nombreuses erreurs, la principale étant le phénomène de ségrégation thermique au niveau de la partie la plus chaude de l'appareil.

La courbe représentant la variation d'enthalpie libre de réduction du silicate de fer obtenue sous atmosphère oxydo-réductrice H₂ / H₂O ne sera pas prise en considération par la suite.

D - ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

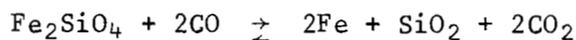
SILICATE DE FER - SILICATE DE ZINC

a) Sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂

Il a été montré dans le paragraphe précédent que la réduction du silicate de fer pur est obtenue en opérant sous une teneur de 86% en oxyde de carbone. Le fait que le silicate de zinc pur a une pression de dissociation trop faible pour que sa réduction soit obtenue sous atmosphère oxydo-réductrice a déjà été signalé et il en résulte que le pourcentage d'oxyde de carbone nécessaire pour obtenir la réduction des solutions solides doit croître avec la teneur en silicate de zinc en partant du seuil de 86% d'oxyde de carbone.

En fait, les études entreprises ici montrent que la réduction est obtenue dès 87% en oxyde de carbone et ceci quelle que soit la teneur en silicate de zinc.

En considérant l'équation de réduction



pour le corps pur et pour la solution solide, nous aboutissons à la relation

$$\left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_0^2 = \left(\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} \right)_{\text{solution solide}}^2 a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$$

En utilisant la valeur égale à 87% en oxyde de carbone, nous obtenons une valeur de l'activité telle que

$$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = \frac{(86114)}{(87113)} = 0,84$$

Une explication consisterait donc en la réduction progressive des différentes solutions solides entre 86 et 87% d'oxyde de carbone, la sensibilité de l'appareil ne permettant pas de les isoler.

Ceci apparaît très improbable. Il semble, en effet inconcevable que l'on ait une transition aussi brutale entre le pourcentage d'oxyde de carbone nécessaire pour obtenir la réduction de la solution solide contenant 90% de willémite et celui concernant le silicate de zinc pur qui n'est même pas réduit à 100% de CO.

Par ailleurs, diverses autres hypothèses peuvent être avancées comme explication à ce phénomène surprenant:

- La première peut résider dans le fait qu'une très faible quantité de silicate de fer n'a pas réagi avec le silicate de zinc pour donner la solution solide. En effet, les phases existantes ont été mises en évidence par analyse radiocristallographique; or, cette méthode n'indique que les phases ayant un pourcentage supérieur à 4% dans le mélange. Les traces de silicate de fer supposées se trouver en excès seraient réduites dès la teneur de 87% en oxyde de carbone et ceci sans aucune distinction de la teneur en silicate de zinc.

Cette hypothèse est pourtant assez improbable en raison des conditions particulièrement poussées qui ont été utilisées lors de la synthèse des solutions solides.

On peut également supposer qu'une partie du silicate de fer se trouvait décomposé en FeO et SiO_2 lors de la réaction de préparation de la solution solide du fait de la trop grande pression d'oxygène régnant dans le tube scellé sous vide. Des manipulations effectuées dans ce sens prouvent que la fayalite est stable même à haute température, sous un vide voisin de 10^{-2} atmosphère en pression d'oxygène. Cette hypothèse est donc à rejeter.

- Une seconde hypothèse, certainement la plus probable, trouve sa base dans la volatilisation de l'oxyde de zinc formant la willémite de la solution solide. Il sera en effet montré, par la suite, que cette volatilisation est très importante et très rapide sous les teneurs en oxyde de carbone élevées qui est le cas présent.

Du fait du départ du ZnO , la solution solide se détruit et il ne reste plus qu'un mélange silice - silicate de fer.

C'est ensuite la réduction du silicate de fer libéré qui se produit dès 87% en CO et qui est mise en évidence au réactif fer métal.

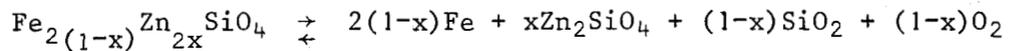


En conclusion, il est donc impossible d'étudier les solutions solides silicate de fer - silicate de zinc sous atmosphères oxydo-réductrices sans imposer des conditions expérimentales supplémentaires.

b) Etude par les piles à électrolytes solides

Vu les difficultés rencontrées lors de l'étude sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO₂, une étude utilisant la technique des piles à électrolytes solides a été entreprise afin d'accéder aux propriétés thermodynamiques.

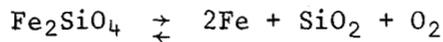
En effet, considérons l'équation de réduction de la solution solide, elle s'écrit:



En se ramenant à l'unité pour les pressions d'oxygène:

$$\Delta G_{\text{solution solide}} = -RT \log(P_{\text{O}_2})_{\text{solution solide}}$$

En utilisant une pile ayant pour référence l'équilibre:



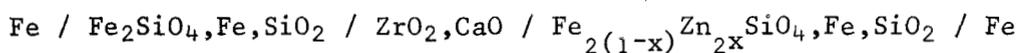
avec

$$\Delta G_{\text{réf.}} = -RT \log(P_{\text{O}_2})_{\text{réf.}}$$

il est possible de relier la force électromotrice mesurée directement à l'activité par

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{(P_{\text{O}_2})_{\text{réf.}}}{(P_{\text{O}_2})_{\text{sol. sol.}}} = - \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$$

Dans ce but la pile répondant au schéma suivant a été construite:



La manipulation a été faite sous vide. Contre toute attente, le pôle positif s'est avéré celui formé par la solution solide. Le temps de stabilisation des valeurs est assez long, de l'ordre de 5 à 6 heures. La pile répond aux conditions de stabilité, de reproductibilité et de réversibilité.

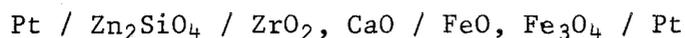
Les valeurs du potentiel obtenues sont très supérieures aux valeurs espérées et leur utilisation mène à une activité très supérieure à l'unité, ce qui est fort improbable.

La pile utilisant le silicate de fer pur donnant d'excellents résultats, la perturbation mise en évidence dans la pile ci-dessus ne peut être attribuée qu'au silicate de zinc ou à l'un de ses constituants, en l'occurrence l'oxyde de zinc.

Afin d'obtenir des éclaircissements sur ce comportement particulier, l'étude de deux piles a été entreprise, l'une à base de silicate de zinc pur, l'autre à base d'oxyde de zinc pur.

Etude de la pile à base de silicate de zinc pur

La pile construite ici répond au schéma



La manipulation a été effectuée sous générateur d'atmosphères oxydo-réductrices CO / CO₂ afin de pouvoir faire varier la pression d'oxygène extérieure en cours de mesure.

Le potentiel d'abord assez élevé aux environs de 700° Celsius, diminue ensuite rapidement avec la température jusque 800° Celsius. Ce phénomène peut être expliqué par la forte valeur de la résistance interne qui ne devient propre aux mesures qu'à partir de cette température.

La température étant fixée à 870°C, la pression d'oxygène est amenée à la valeur régnant à l'équilibre FeO / Fe₃O₄ à cette température. Le potentiel devient alors nul.

Après chauffage jusque 948° Celsius en suivant la ligne FeO/Fe₃O₄ au point de vue pression d'oxygène, le potentiel se stabilise à 2 mV. Si la pression d'oxygène est alors augmentée tout en restant à la même température, le potentiel croît. Par contre, si la pression d'oxygène décroît,

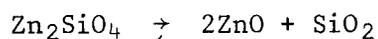
le potentiel croît.

La même opération est effectuée à 1062° Celsius et les mêmes variations sont constatées.

Les résultats numériques sont indiqués dans le tableau suivant par rapport au pôle Zn_2SiO_4 prit comme positif et explicités sur la figure 23.

T°C	948			1062		
EmV	3,7	2	0	17	1	-9
%CO	18	21	23	10	15	23
	à l'équi- libre FeO/Fe ₃ O ₄			à l'équi- libre FeO/Fe ₃ O ₄		

Il est possible de conclure, à la lumière de ces résultats, que la pression d'oxygène mesurée, par rapport au couple Fe_2O_3 / Fe_3O_4 n'est pas celle correspondante à l'équilibre:



comme il eut été possible de l'espérer.

La valeur nulle, ou très faible, du potentiel lorsque l'on se place à l'équilibre FeO / Fe_3O_4 en faisant varier la pression d'oxygène grâce au générateur CO / CO_2 prouve l'existence d'une pression d'oxygène égale de chaque côté de l'électrolyte solide. C'est à dire que la pression d'oxygène mesurée effectivement est celle régnant dans le tube laboratoire.

La seule hypothèse qui puisse être avancée pour expliquer ce phénomène est que l'oxyde de zinc s'échappe du silicate et se comporte de telle manière que la pression d'oxygène extérieure intervienne directement. C'est dans ce but que la pile suivante a été construite.

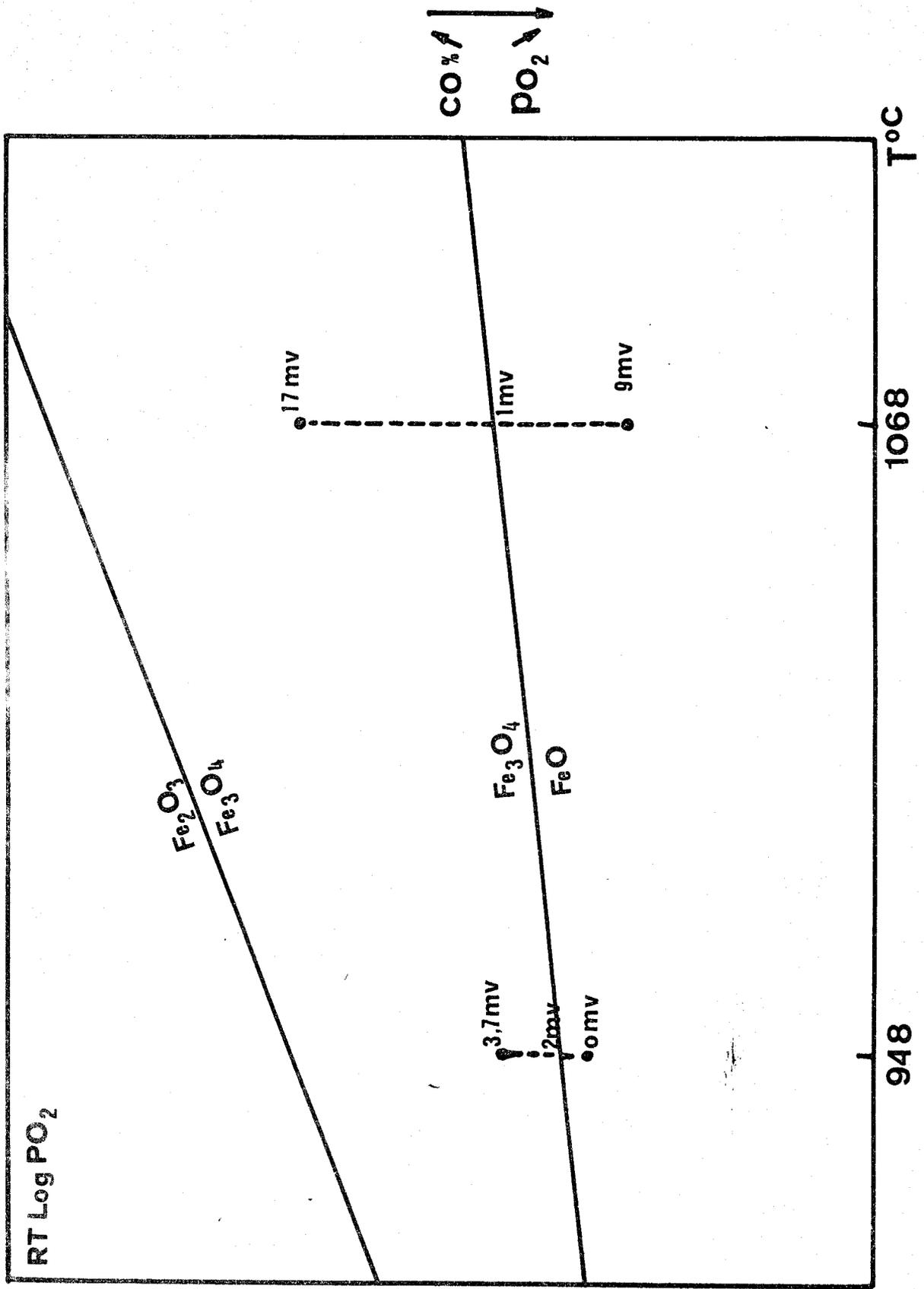
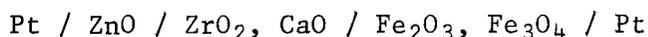


FIGURE 23



Etude de la pile à base d'oxyde de zinc pur

Cette pile a été construite de manière à vérifier l'hypothèse disant que le ZnO est à la base du fait que la pression d'oxygène extérieure intervient directement dans la mesure des forces électromotrices. Elle répond au schéma suivant:



Les résultats obtenus indiquent que les valeurs expérimentales sont très différentes de celles relatives à l'équilibre Zn / ZnO théorique ce qui est en accord avec l'hypothèse que la pression d'oxygène mesurée n'est pas déterminée par cet équilibre mais par la pression extérieure.

L'oxyde de zinc est donc bien à l'origine des mesures de pression d'oxygène extérieure lors de l'étude des piles à base de silicate et de solutions solides de ce silicate.

Cette propriété particulière peut être expliquée en considérant l'équilibre:



Le zinc étant à l'état de vapeur à la température des manipulations, la constante d'équilibre s'écrit:

$$K_p = p_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$$

Si l'on impose une pression d'oxygène extérieure, à une température donnée, la pression partielle de zinc peut varier de manière à conserver le K_p constant; l'on aura alors:

$$K_p = p'_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{O}_2 \text{ extérieur}}$$

Cette $p_{\text{O}_2 \text{ extérieur}}$ est ensuite mesurée lors des manipulations utilisant la méthode des piles à oxygène.

En conclusion, que ce soit sous atmosphères oxydo-réductrices ou par mesures des forces électromotrices, la présence d'oxyde de zinc, en se volatilissant ou en intervenant par des pressions d'oxygène parasites, rend les mesures impropres au but proposé.

E - ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEPART DU ZnO DE LA WILLEMITE

AVEC UNE PRESSION DE ZINC IMPOSEE

Cette étude a été effectuée à 1000°C. Comme il a déjà été signalé auparavant, l'oxyde de zinc est très volatil sous atmosphère oxydo-réductrice. Ce phénomène est dû au déplacement de l'équilibre de dissociation du ZnO, le zinc vapeur se déposant sur les parois froides où il se réoxyde pour donner l'oxyde de zinc.

Le fait que le ZnO soit lié à la silice pour former le silicate, permet d'espérer qu'il puisse résister à ce traitement mais, comme il a été signalé précédemment, l'expérience aboutit à tout autre résultat.

L'imposition d'une pression partielle de ZnO à l'aide de l'appareil décrit dans la partie expérimentale devrait, par déplacement de l'équilibre de dissociation, empêcher le départ de l'oxyde de zinc du silicate.

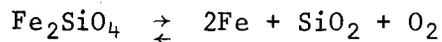
Il s'avère que l'on arrive bien, par cette méthode, à maintenir le ZnO du silicate en imposant une pression suffisamment élevée.

Lors de l'étude thermodynamique des solutions solides Fe_2SiO_4 - Zn_2SiO_4 , le départ du ZnO était la cause des valeurs erronées obtenues. Si un moyen permet l'arrêt de la volatilisation de l'oxyde de zinc, cette étude devient possible. Pourtant, il est impossible d'utiliser ici cette méthode à pression partielle de ZnO car la pression d'oxygène régnant alors dans l'appareil est telle que le silicate de fer placé à l'intérieur se trouve oxydé en magnétite et silice.

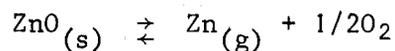
La méthode utilisée consiste donc à imposer une pression partielle de zinc au lieu d'oxyde de zinc.

La pression de zinc variant avec la température selon la figure 24 d'après A. EUCKEN (12), il est possible d'obtenir des pressions de zinc variant entre 0 et 1 atmosphère.

Sur la figure 25 les graphes représentant simultanément les courbes $RT \log P_{O_2} = f(T^\circ K)$ pour les équilibres:



et



ont été tracés. Pour ce qui concerne le second équilibre, il apparaît plusieurs droites, de pentes légèrement différentes suivant la pression de zinc utilisée et décalées l'une par rapport à l'autre.

Il faut donc rechercher une pression de zinc suffisamment élevée pour empêcher le départ du ZnO du silicate mais pas trop, pour qu'à la température considérée et à la valeur du $RT \log P_{O_2}$ expérimentale, le silicate soit toujours dans le domaine du zinc et non dans celui de l'oxyde de zinc.

Si cela n'est pas respecté et que la pression de zinc devient trop forte, le point considéré pénètre dans le domaine du ZnO, le silicate de fer se décompose alors en oxyde et en silice de la même manière que s'il règne dans l'appareil une pression partielle de ZnO.

Expérimentalement, il a été possible de maintenir l'oxyde de zinc en imposant une pression suffisamment élevée, mais l'appréciation de la température de la nacelle est beaucoup trop grossière par les moyens mis en jeu ici pour permettre de se placer à une pression correcte afin de ne pas détruire le silicate.

En effet, la nacelle n'est pas à température constante mais subit un gradient de température de la part du four auxiliaire. La partie la plus chaude de la nacelle n'impose pas nécessairement sa tension de vapeur dans le tube laboratoire car il faut un dégagement assez important pour saturer le gaz porteur.

Il est donc très difficile de connaître la température moyenne intervenant par sa pression de zinc; une erreur de $\pm 80^\circ$ Celsius à $800^\circ C$ conduit à une erreur sur les pressions de zinc de $\pm 0,5$ atmosphère ce qui

est très important et interdit de se placer d'une manière précise dans les conditions propres au bon déroulement des expériences.

Un appareillage permettant de connaître avec précision, soit la température, qui devra être constante, de la nacelle, soit la pression partielle de zinc régnant dans le tube laboratoire ouvrirait la voie à des études plus précises.

F - ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEPART DU ZnO DE LA WILLEMITE

1) DANS LE SILICATE PUR

Devant l'importance de la volatilisation du ZnO de la willémite, nous avons jugé nécessaire d'étudier de manière quantitative cette dernière par mesures thermogravimétriques.

Le départ du ZnO peut être expliqué par sa réduction due à l'oxyde de carbone soit:



En fait, cette réduction est faible mais le zinc produit se vaporise et se dépose sur les parois froides de l'enceinte réactionnelle où il se réoxyde immédiatement aux dépens de l'atmosphère de l'enceinte.

Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées à la température constante de 1030° Celsius pour différentes valeurs du pourcentage d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux.

Les pertes de poids en fonction du temps sont représentées pour diverses compositions du mélange gazeux sur la figure 26. La perte de poids est indiquée en % par rapport à la masse totale de produits de départ.

Après une période d'induction d'autant plus longue que le pourcentage d'oxyde de carbone est faible, la perte de poids varie régulièrement en

P Zn mmHg

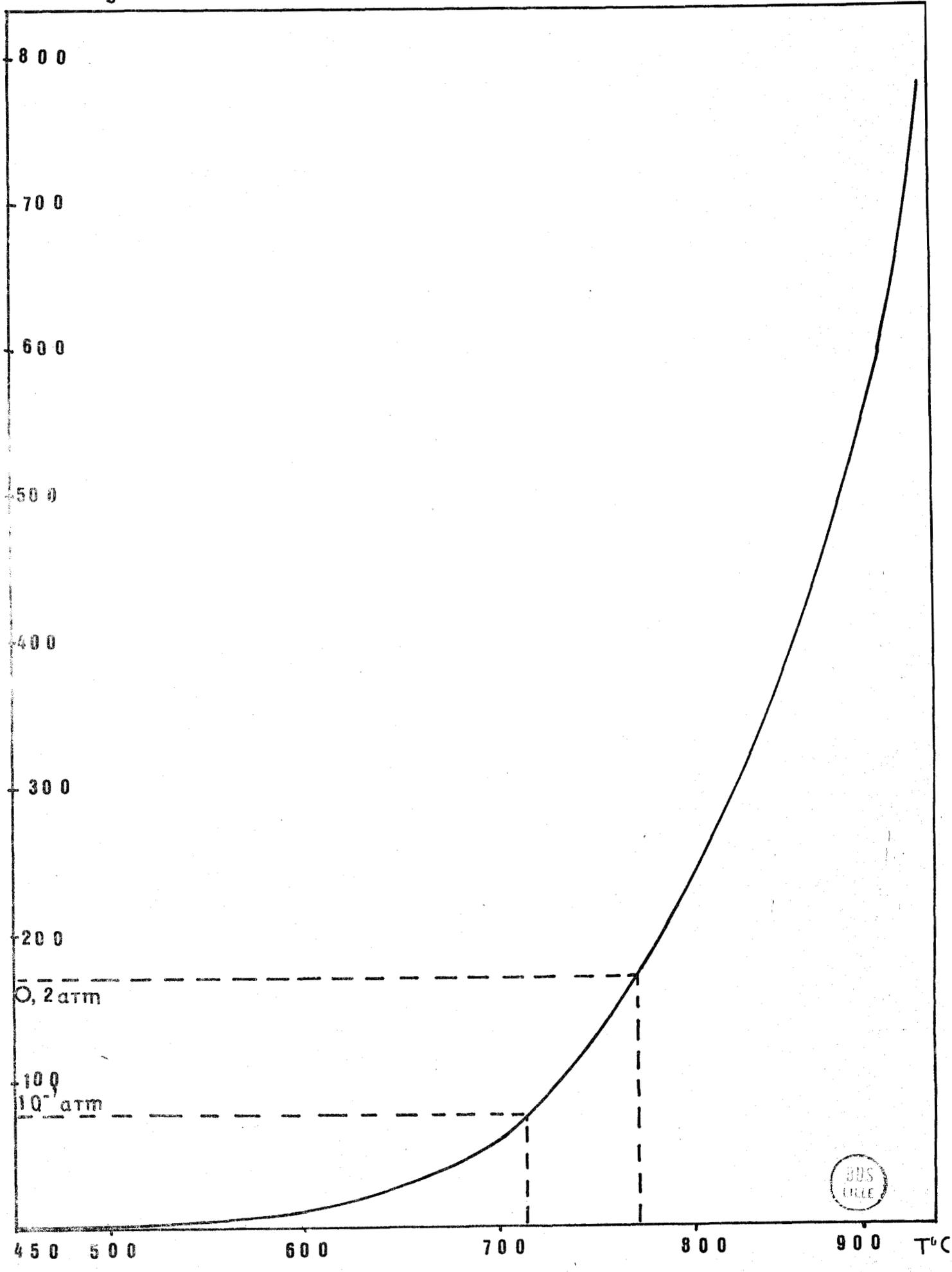


FIGURE 24

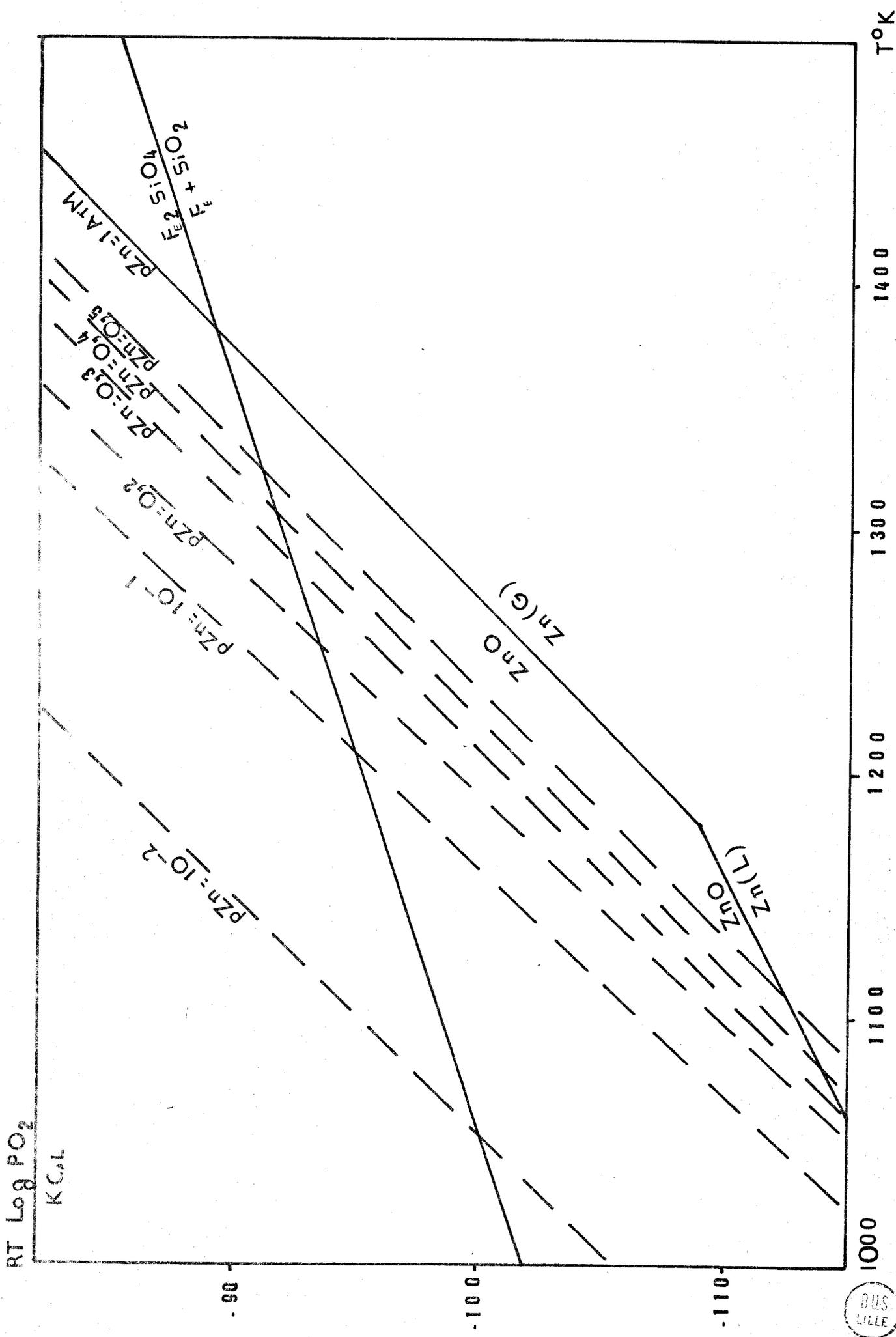


FIGURE 25



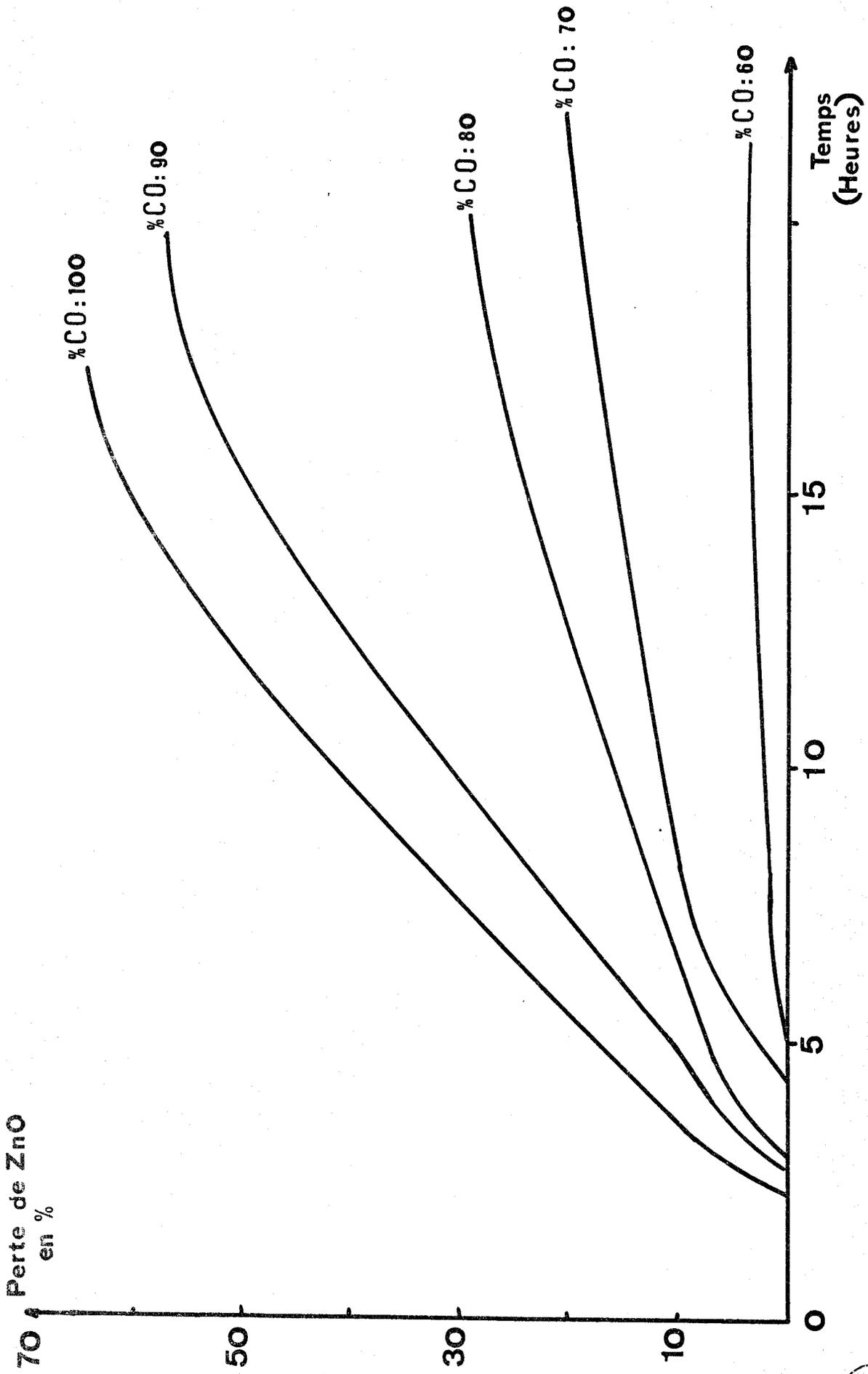


FIGURE 26



fonction de la température avec pourtant un maximum marqué durant les 8 heures suivant la période d'induction. Après cette période, la perte diminue pour enfin s'annuler.

Le maximum de perte varie également en fonction du pourcentage d'oxyde de carbone. Plus le pourcentage est fort, plus la perte est élevée. A 100% de CO, tout le ZnO disparaît, en effet 70% de la masse de départ représente la masse de ZnO formant le silicate. Un cliché RX du produit final indique d'ailleurs la seule présence de la silice.

Pour 60% en oxyde de carbone, la pente de croissance lente s'annule au maximum de 5%.

Si l'on veut, par cette méthode, extraire de l'oxyde de zinc du silicate, il faudra donc opérer en atmosphère très riche en gaz réducteur afin d'avoir un rendement maximum et une cinétique optimale.

2) DANS LE SILICATE FORMANT LA SOLUTION SOLIDE Zn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4

Le fait de mettre en solution solide le silicate de zinc peut laisser espérer la fixation de l'oxyde de zinc d'autant plus fortement que le mélange sera plus riche en silicate de fer.

Dans ce but, des mesures thermogravimétriques ont été effectuées à la température constante de 1030°C en utilisant différentes solutions solides de composition variable et en se plaçant à un pourcentage d'oxyde de carbone égal à 85. Ce choix n'est pas arbitraire; en effet, l'utilisation d'un pourcentage supérieur ferait intervenir la réduction du silicate de fer et la perte d'oxygène alors engendrée viendrait s'ajouter à celle due à la volatilisation de l'oxyde de zinc.

Les pertes de poids en fonction du temps sont représentées sur la figure 27. Les pourcentages de perte sont calculés, bien entendu, sur la masse de silicate de zinc formant la solution solide et non sur la masse de prise d'essai.

Il est aisé de constater une diminution du pourcentage de perte maximum avec l'accroissement de teneur en fer. Ceci confirme bien le fait que le ZnO est davantage fixé par la présence de fayalite.

Par ailleurs les pentes des courbes sont d'autant plus faibles que la teneur en fayalite croît, autrement dit, le départ d'oxyde de zinc est plus difficile pour les fortes teneurs en Fe_2SiO_4 .

Les périodes d'induction vont également en s'accroissant avec le pourcentage en fayalite et tendent à la même conclusion.

La présence du silicate de fer retarde donc le départ de l'oxyde de zinc et ceci d'autant plus que la solution solide est riche en ce corps. Pourtant, il n'est pas possible de stopper totalement la volatilisation de cette matière.

Les clichés RX obtenus pour les solutions solides contenant respectivement 40 et 60% de silicate de zinc et ayant subi la perte de ZnO relative aux courbes précédentes sont représentés figure 28. Ils indiquent très clairement l'enrichissement en silicate de fer de la solution solide et l'apparition de silice due à la destruction partielle du silicate de zinc par départ de ZnO . Le cliché représentant la composition 60% Zn_2SiO_4 - 40% Fe_2SiO_4 est très significatif: en effet, la solution solide initiale a des raies très voisines du silicate de zinc pur mais, après la perte de ZnO , elles deviennent intermédiaires entre les deux silicates, c'est à dire que les raies propres au silicate de fer apparaissent très nettement alors qu'elles étaient inexistantes au départ.

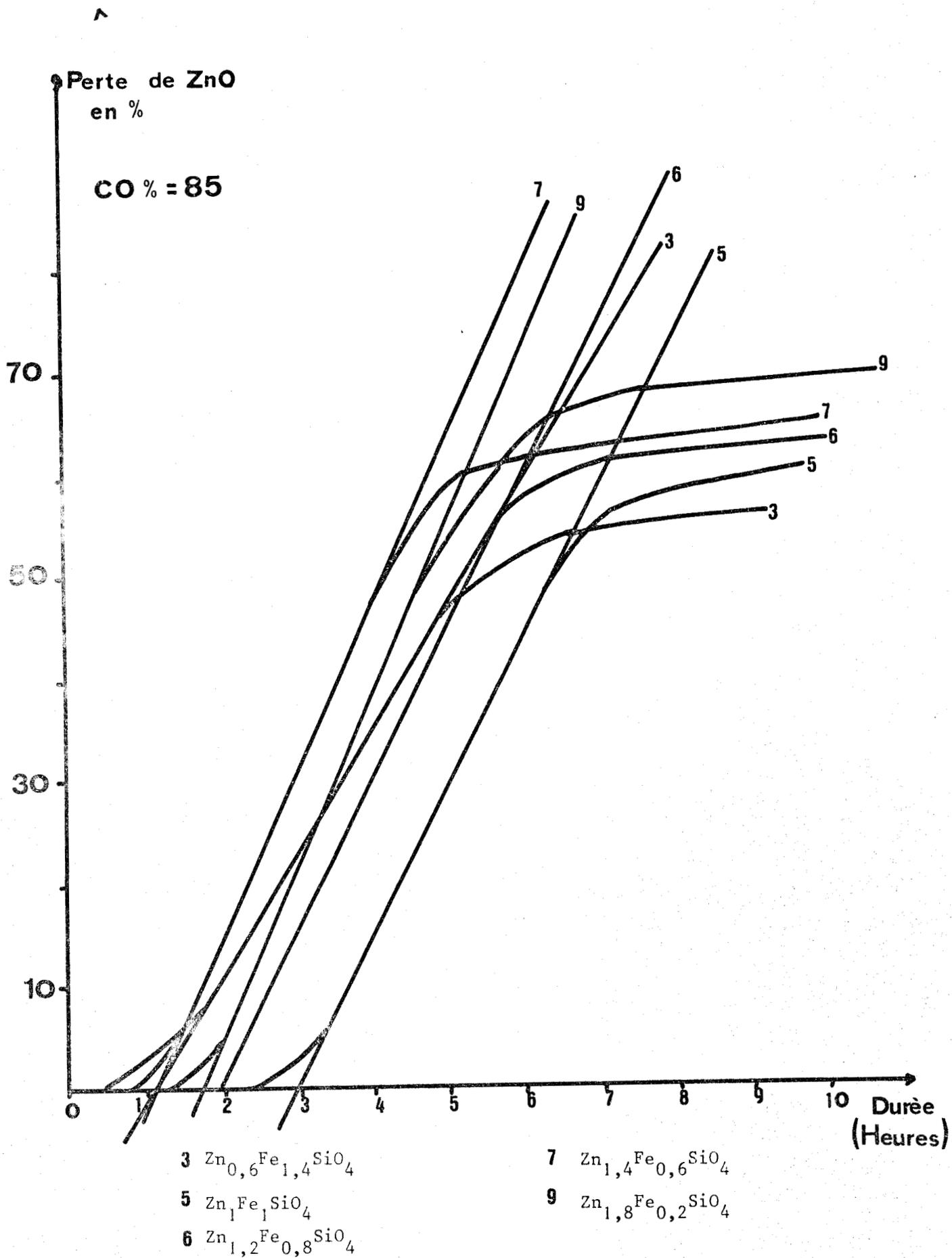


FIGURE 27



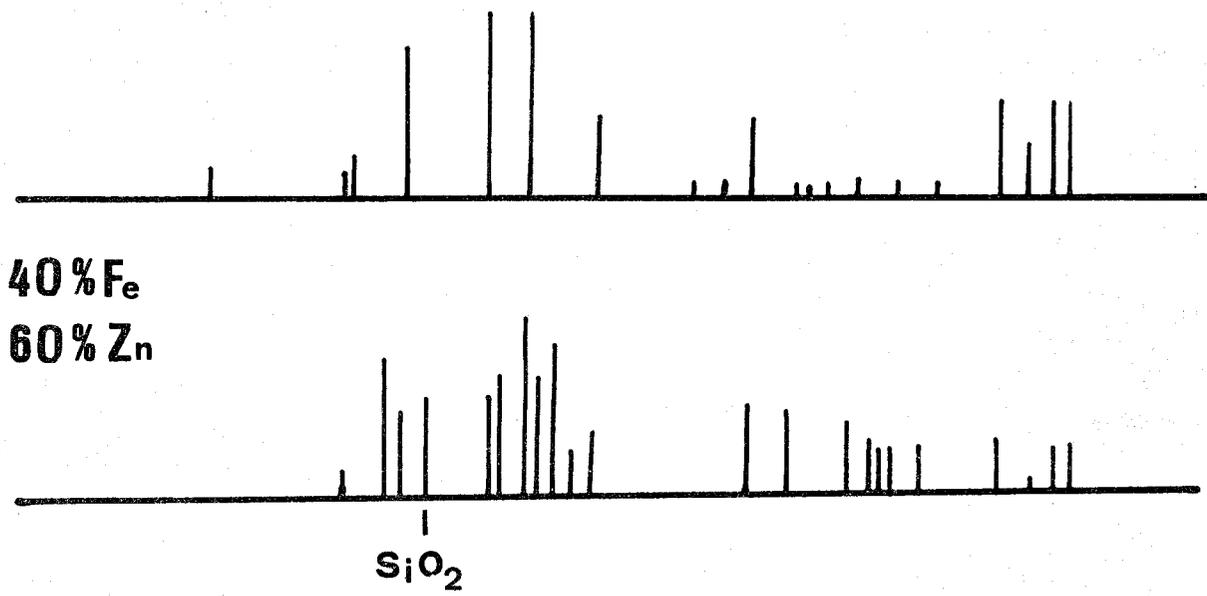
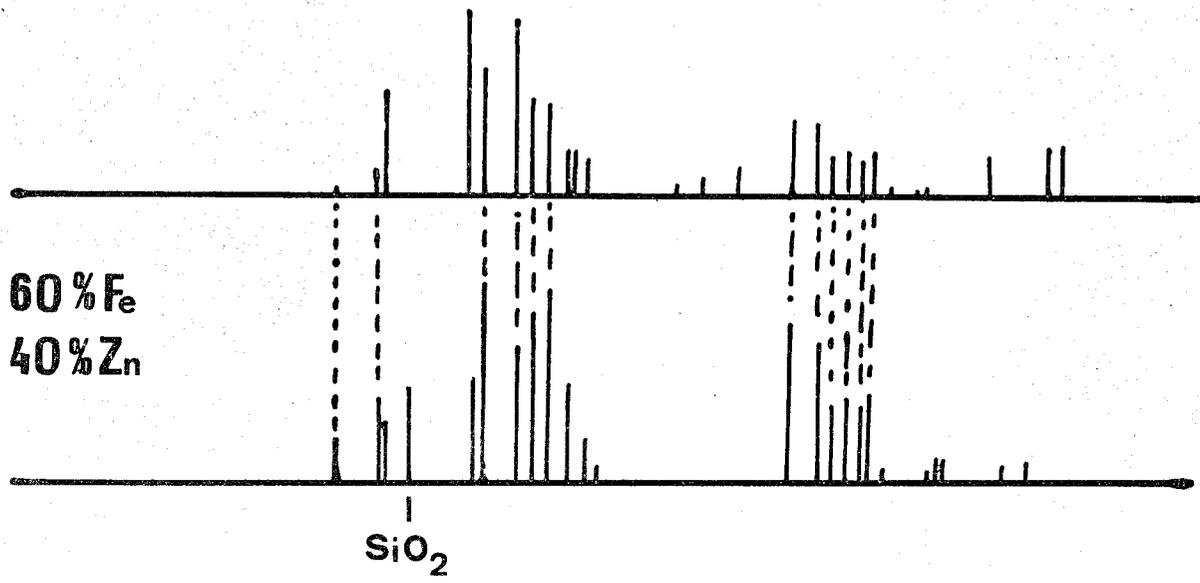


FIGURE 28



CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

DU SYSTEME $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$

A - INTRODUCTION - BIBLIOGRAPHIE

Ce système a déjà été étudié par POPOV et Collaborateurs (13) la courbe correspondante représentée sur la figure 29 est calculée à partir des pressions d'oxygène à l'équilibre données par ces auteurs.

De même, les études de TURPIN (14) à l'aide des équilibres de réduction en protoxyde de fer et oxyde de zinc de la solution solide spinelle et à l'aide des équilibres d'oxydation en hématite aboutissent aux courbes de la figure 29.

L'étude entreprise ici utilise la méthode des piles à électrolyte solide, les valeurs des forces électromotrices pour diverses solutions solides permettent d'aboutir à l'activité.

B - PREPARATION DES PRODUITS

Le ferrite de zinc est préparé par chauffage sous air à 1100°C du mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ pendant 72 heures. La magnétite utilisée pour la fabrication des solutions solides est obtenue par réduction de l'hématite sous générateur d'atmosphère oxydo-réductrice CO / CO_2 .

Les solutions solides sont préparées en faisant réagir en tube scellé sous vide le mélange ferrite de zinc - magnétite pendant 10 jours à 1000° Celsius. Le mélange est placé dans des creusets en or afin d'éviter toute réaction possible avec la silice du tube.

Les clichés RX représentant les solutions solides de teneur égale à 10 et à 90% en ferrite de zinc sont indiqués sur la figure 30.

C - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les piles utilisées pour la détermination de la force électromotrice en fonction de la température correspondent au schéma suivant:

Pt / Solution solide $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ / ZrO_2, CaO / $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$ / Pt

Les mesures ont été effectuées sous vide de manière à éviter la destruction de la solution solide qui se produit pour une pression d'oxygène trop élevée. Cette pression d'oxygène a été mesurée par la méthode déjà développée auparavant et est égale à 10^{-2} atmosphère.

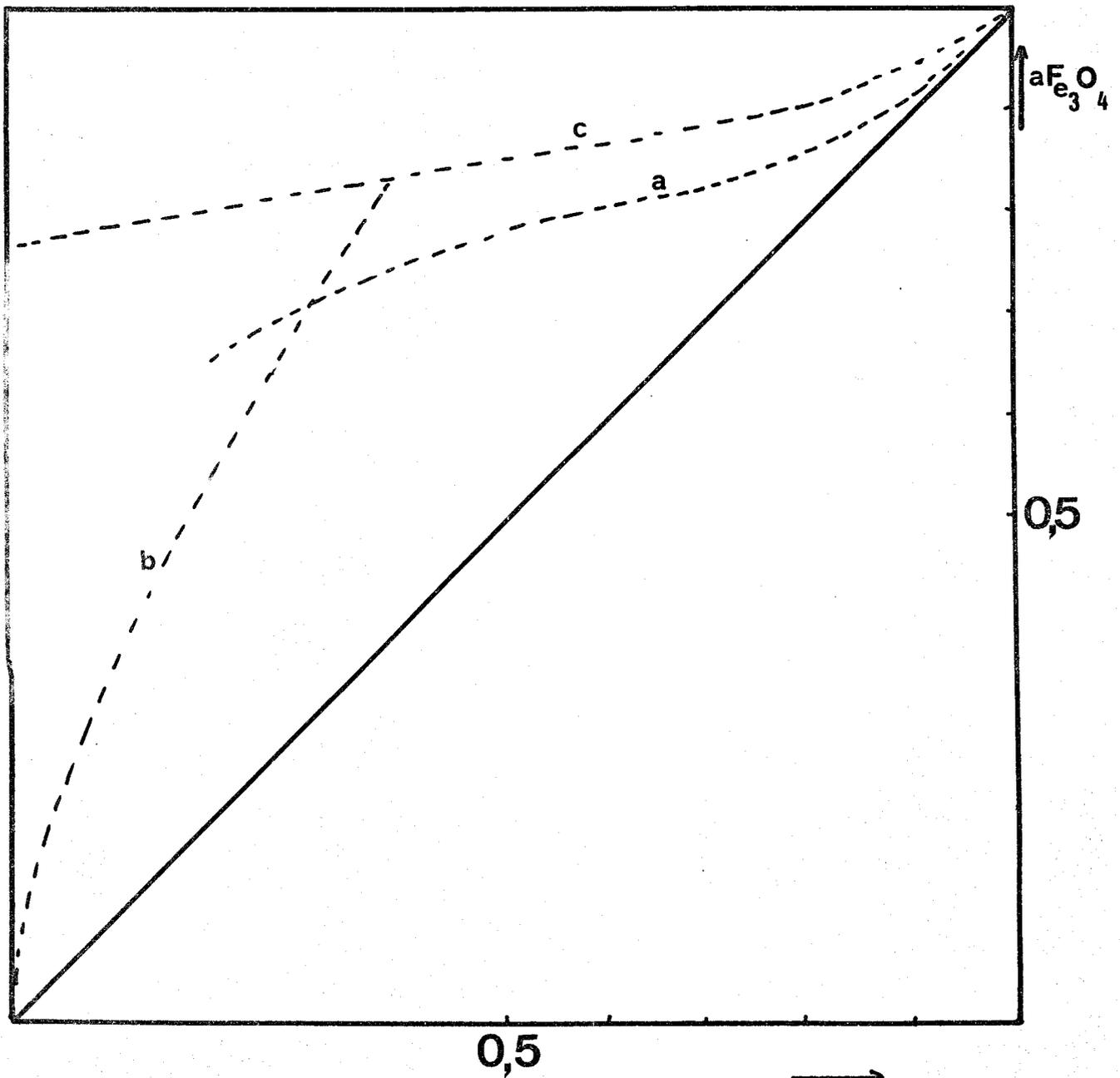
Les conditions utilisées nous situent dans le triangle $\text{ZnO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ du diagramme $\text{Fe} - \text{Zn} - \text{O}$ représenté sur la figure 31. Le pôle positif a été dans tous les cas le compartiment de la pile contenant le mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. La durée, avant d'obtenir la stabilisation des valeurs, est de l'ordre de 5 à 6 heures.

Une fois la stabilisation des valeurs obtenues, la pile répond aux critères de réversibilité et de reproductibilité.

Au total, 7 solutions solides de composition variable ont été étudiées à diverses températures. Les forces électromotrices obtenues pour chaque solution solide en fonction de la température sont regroupées dans le tableau suivant et représentées sur la figure 32.

Il est aisé de constater une diminution de la force électromotrice en fonction de la température pour une solution solide donnée. Pour ce qui concerne la variation de la force électromotrice en fonction de la teneur en ferrite de zinc, après une décroissance avec l'augmentation du pourcentage de ZnFe_2O_4 , une croissance intervient au-delà de 70%.

Ceci peut être expliqué par le fait qu'au delà de cette valeur, la solution solide devient très riche en ferrite et comme le milieu réactionnel est assez pauvre en oxygène, une réduction de la solution solide en ZnFe_2O_4 , ZnO et Fe_3O_4 vient se greffer sur le premier équilibre existant. Il est donc préférable de ne pas tenir compte de ces dernières valeurs expérimentales, les points correspondants pouvant être obtenus par extrapolation.



- a TURPIN à 900°C
- b TURPIN à 1000°C
- c POPOV et Collaborateurs

→
cFe₃O₄

FIGURE 29



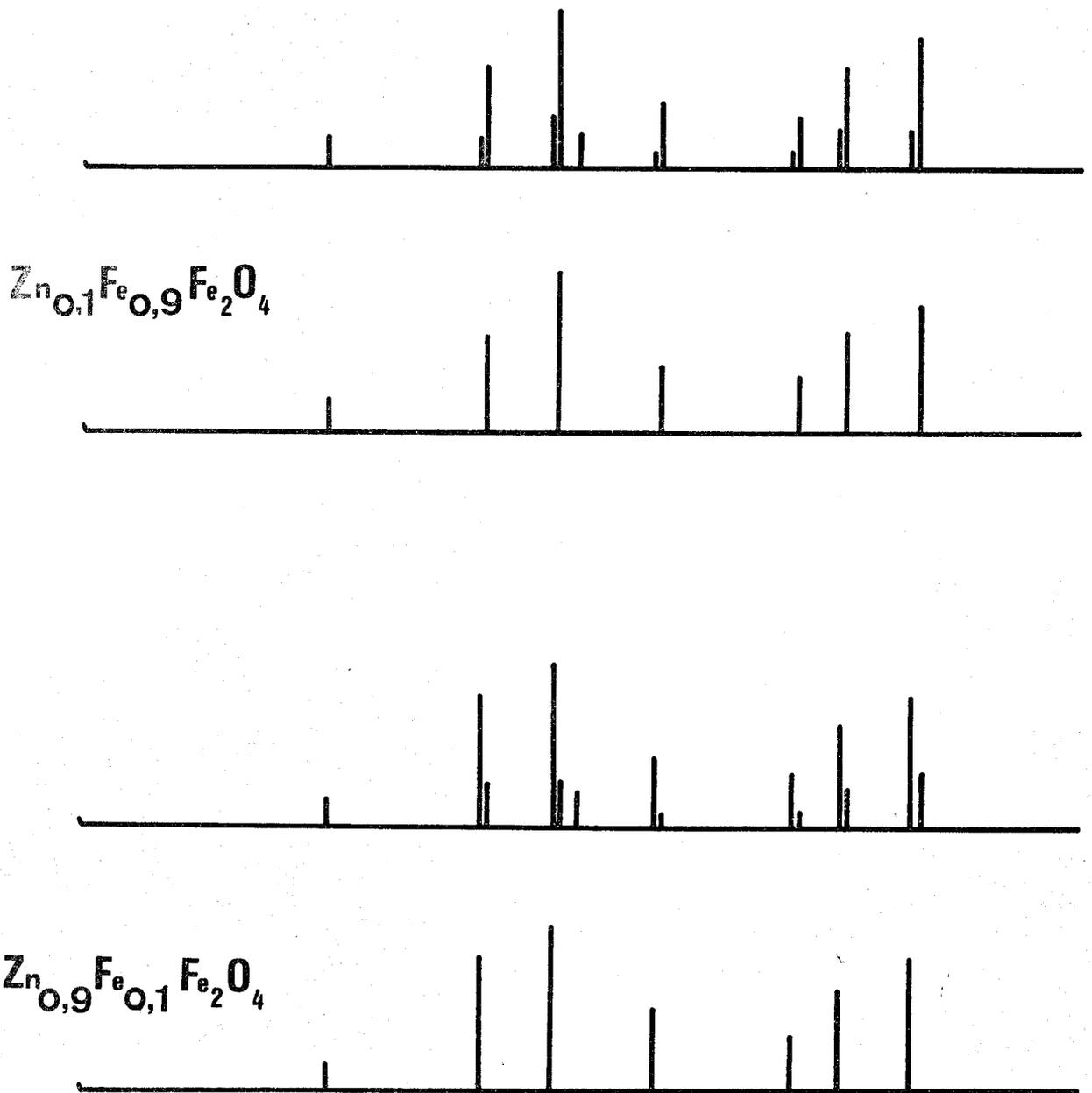
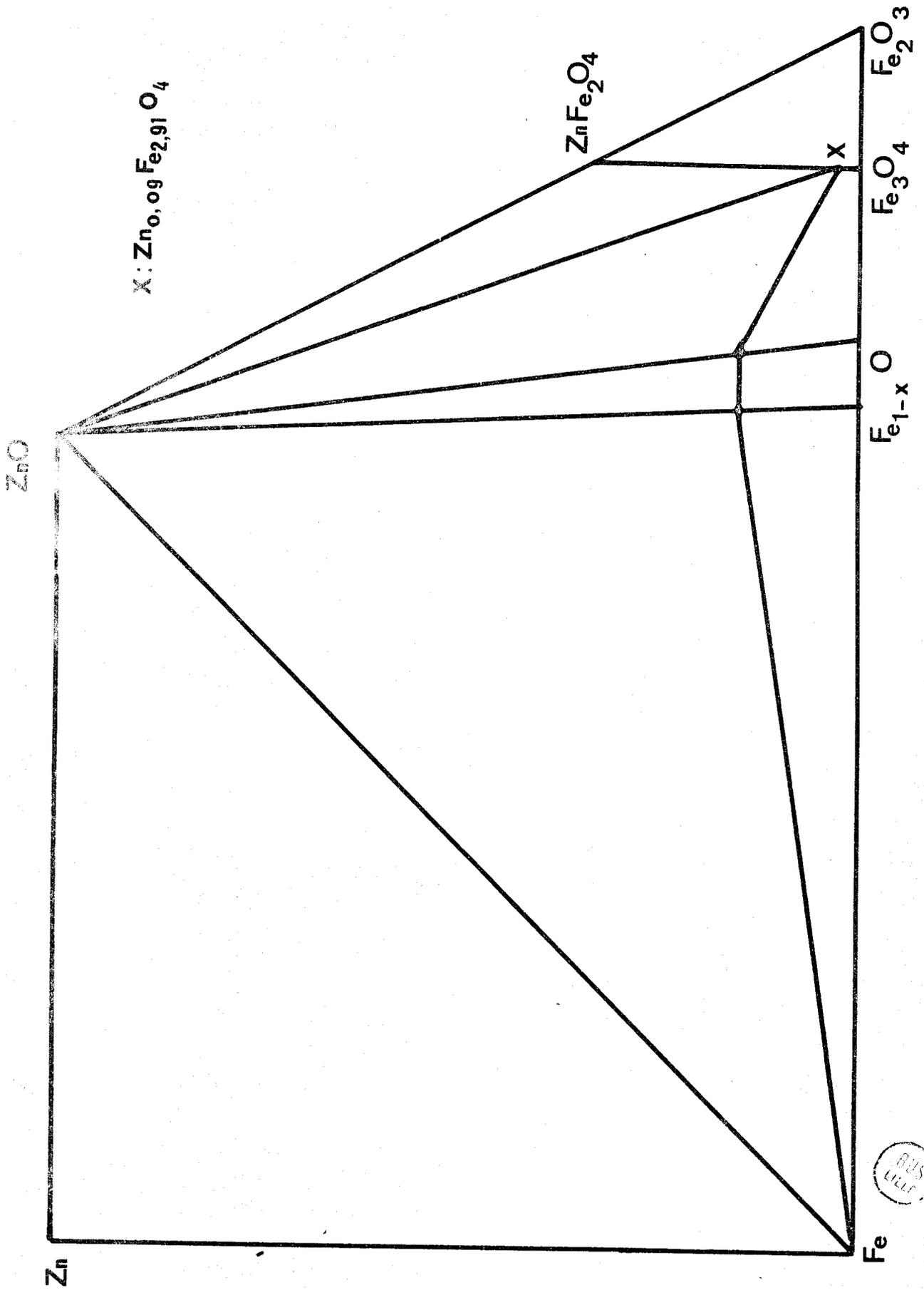
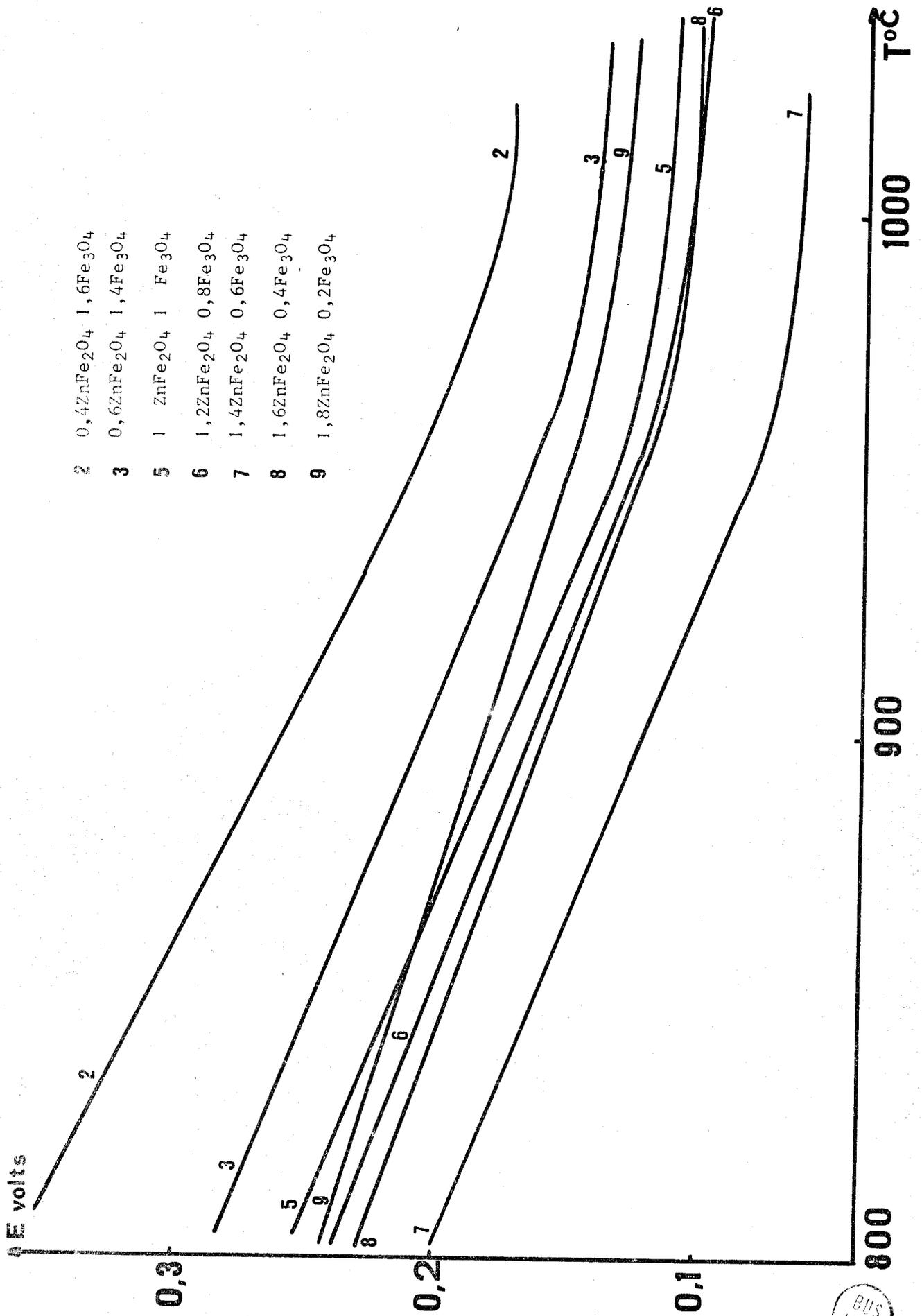


FIGURE 30

BUS
LIFE



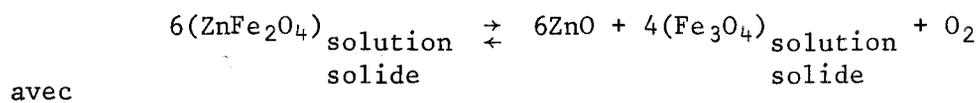


BUS
LILLE

T°C		820	850	890	930	970	1010
E mV	0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	340	308	268	228	198	174
	0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	270	246	212	180	150	138
	0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	239	215	180	148	121	110
	0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	224	200	170	138	112	100
	0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	186	162	128	95	68	60
	0,8ZnFe ₂ O ₄ -0,2Fe ₃ O ₄	216	195	164	135	110	100
	0,9ZnFe ₂ O ₄ -0,1Fe ₃ O ₄	231	210	186	162	138	124

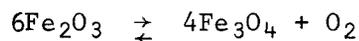
D - INTERPRETATION DES RESULTATS - CALCUL D'ACTIVITE

Les différentes valeurs de la force électromotrice enregistrées permettent d'aboutir à la valeur de la pression d'oxygène régnant à l'équilibre solution solide - ZnO. En effet, considérons les équilibres:



$$\Delta G_{\text{solution solide}} = -RT \cdot \text{Log}(P_{\text{O}_2})_{\text{solution solide}}$$

et



utilisé comme référence avec:

$$\Delta G_{\text{réf.}} = -RT \text{Log}(P_{\text{O}_2})_{\text{réf.}}$$

Les valeurs de l'équilibre de référence sont celles calculées dans le chapitre II par mesure de potentiel. En utilisant la formule:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{(P_{O_2})_{\text{réf.}}}{(P_{O_2})_{\text{sol. sol.}}} \quad \text{car} \quad (P_{O_2})_{\text{réf.}} > (P_{O_2})_{\text{sol. sol.}}$$

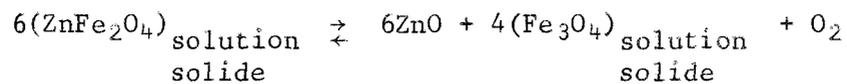
il est possible d'aboutir à:

$$RT \log(P_{O_2})_{\text{sol. sol.}} = -\Delta G_{\text{réf.}} - nFE$$

Les valeurs obtenues sont groupées dans le tableau suivant

	RT Log(P _{O₂}) _{sol. sol.} à 900°C	RT Log(P _{O₂}) _{sol. sol.} à 1000°C
0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	- 65143	- 50096
0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	- 59319	- 46593
0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	- 56360	- 43994
0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	- 55344	- 42885
0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	- 51461	- 39187

Considérons à nouveau l'équilibre:



La constante d'équilibre s'écrit

$$K_p = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^4}{a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}^6} P_{O_2}$$

soit:

$$\log K = \log P_{O_2} + 4 \log a_{Fe_3O_4} - 6 \log a_{ZnFe_2O_4}$$

Si cette équation est différenciée à température constante, elle devient:

$$d \log P_{O_2} + 4 d \log a_{Fe_3O_4} - 6 d \log a_{ZnFe_2O_4} = 0$$

En utilisant l'équation de Gibbs Duheim

$$x_{Fe_3O_4} d \log a_{Fe_3O_4} + x_{ZnFe_2O_4} d \log a_{ZnFe_2O_4} = 0$$

et en considérant que $x_{ZnFe_2O_4} + x_{Fe_3O_4} = 1$, l'on arrive à:

$$d \log a_{Fe_3O_4} = - \frac{x_{ZnFe_2O_4}}{6 - 2x_{ZnFe_2O_4}}$$

L'intégration graphique de cette dernière équation mène à l'activité de la magnétite:

$$\log a_{Fe_3O_4} = - \int_{x_{ZnFe_2O_4}=0}^{x_{ZnFe_2O_4}} \frac{x_{ZnFe_2O_4}}{6 - 2x_{ZnFe_2O_4}} d \log P_{O_2}$$

Le calcul a été effectué pour les températures de 900 et 1000°C, les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants. Les valeurs correspondant aux compositions de 80 et 90% en ferrite de zinc ont été extrapolées pour la raison précédemment citée.

Les courbes concentrations - activités correspondantes sont représentées sur la figure 32. Les courbes obtenues par POPOU et TURPIN (13, 14) sont également indiquées afin de pouvoir permettre la comparaison.

A 1000°C

	$\log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	-0,00963	0,9780
0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	-0,02341	0,9464
0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	-0,07600	0,8395
0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	-0,11874	0,7608
0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	-0,17559	0,6674
0,8ZnFe ₂ O ₄ -0,2Fe ₃ O ₄	-0,25174	0,5601
0,9ZnFe ₂ O ₄ -0,1Fe ₃ O ₄	-0,34805	0,4487

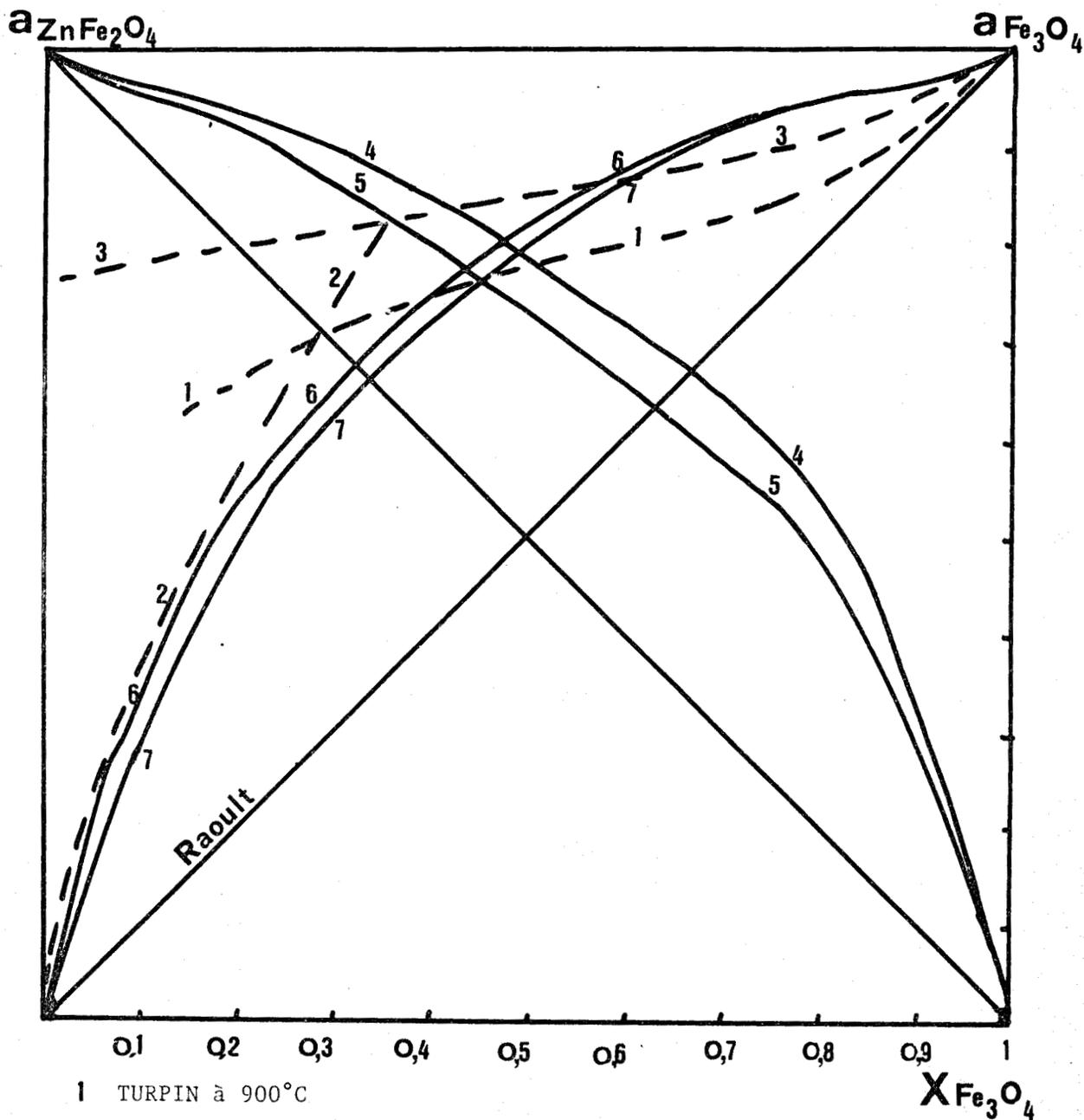
A 900°C

	$\log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	-0,00849	0,9731
0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	-0,02880	0,9358
0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	-0,09350	0,8063
0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	-0,14608	0,7144
0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	-0,21602	0,6081
0,8ZnFe ₂ O ₄ -0,2Fe ₃ O ₄	-0,30971	0,4902
0,9ZnFe ₂ O ₄ -0,1Fe ₃ O ₄	-0,42819	0,3731

Il est également possible d'obtenir par un calcul analogue la courbe de relation activité - composition pour le ferrite de zinc. En effet

$$\log a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4} = \int_{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=0}^{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \frac{x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{4 + 2x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} d\log P_{\text{O}_2}$$

Ici encore le calcul a été effectué pour les températures de 900 et 1000° Celsius. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants. Les valeurs correspondantes à 10, 80 et 90% de ferrite ont été extrapolées.



- 1 TURPIN à 900°C
- 2 TURPIN à 1000°C
- 3 POPOV et Coll.
- 4 Présente étude sur l'activité de $ZnFe_2O_4$ à 1000°C
- 5 Présente étude sur l'activité de $ZnFe_2O_4$ à 900°C
- 6 Présente étude sur l'activité de Fe_3O_4 à 1000°C
- 7 Présente étude sur l'activité de Fe_3O_4 à 900°C

FIGURE 33



A 1000°C

	$\log a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$
0,1ZnFe ₂ O ₄ -0,9Fe ₃ O ₄	-0,22613	0,5941
0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	-0,20147	0,6288
0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	-0,15888	0,6936
0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	-0,09400	0,8054
0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	-0,06474	0,8615
0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	-0,04218	0,9074
0,8ZnFe ₂ O ₄ -0,2Fe ₃ O ₄	-0,01937	0,9564
0,9ZnFe ₂ O ₄ -0,1Fe ₃ O ₄	-0,005324	0,9878

A 900°C

	$\log a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$	$a_{\text{ZnFe}_2\text{O}_4}$
0,1ZnFe ₂ O ₄ -0,9Fe ₃ O ₄	-0,34280	0,4542
0,2ZnFe ₂ O ₄ -0,8Fe ₃ O ₄	-0,30542	0,4950
0,3ZnFe ₂ O ₄ -0,7Fe ₃ O ₄	-0,24082	0,5743
0,5ZnFe ₂ O ₄ -0,5Fe ₃ O ₄	-0,14250	0,7203
0,6ZnFe ₂ O ₄ -0,4Fe ₃ O ₄	-0,09815	0,7987
0,7ZnFe ₂ O ₄ -0,3Fe ₃ O ₄	-0,06395	0,8631
0,8ZnFe ₂ O ₄ -0,2Fe ₃ O ₄	-0,02937	0,9347
0,9ZnFe ₂ O ₄ -0,1Fe ₃ O ₄	-0,00807	0,9816

Les courbes correspondantes sont représentées sur la figure 33.

De ces différentes courbes, il est possible de conclure que l'activité des différents produits tend vers un pour les corps purs et que les solutions solides présentent un écart positif à l'idéalité.

La relation activité - concentration pour les solutions solides peut être mise sous forme analytique. En effet, en rapportant (Fig. 34) en fonction de la fraction molaire de Fe_3O_4 l'expression $(RT \text{ Log} \gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) / (1 - x_{\text{Fe}_3\text{O}_4})$, les points expérimentaux se placent parfaitement sur une parabole d'équation:

$$y = 20830x^2 - 10420x + 4500$$

d'où

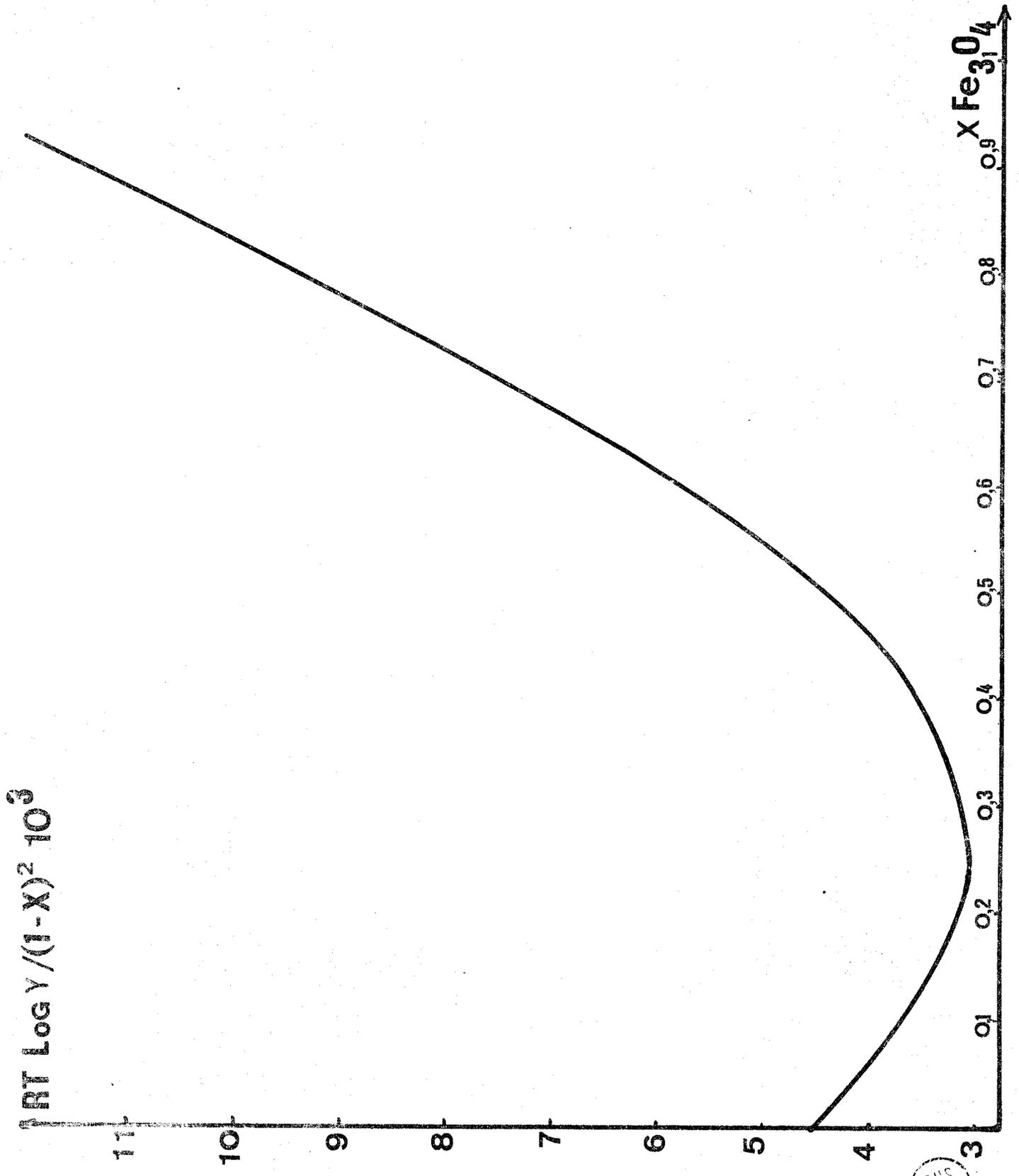
$$\gamma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \exp \left| \frac{y(x)}{RT} (1 - x)^2 \right|$$

x représentant la fraction molaire de la magnétite et γ le coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité du ferrite de zinc peut être calculé de la même manière.

On peut remarquer que le minimum de la parabole précédente correspond à $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \simeq 0,25$ ce qui est très voisin de la cassure présentée par les courbes donnant le point de Curie des solutions solides (TURPIN (14)) Cette cassure a en effet été observée pour $x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ voisin de 0,3.

Dans l'état actuel de nos connaissances, rien n'autorise à penser qu'il s'agisse d'autre chose que d'une coïncidence fortuite.



BUS
LILLE

FIGURE 34

RESUME ET CONCLUSIONS

Cette étude a été essentiellement consacrée à la détermination des propriétés thermodynamiques des systèmes à base d'oxyde de zinc intéressant la métallurgie et plus particulièrement des solutions solides Zn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 et $ZnFe_2O_4$ - Fe_3O_4 .

Les méthodes mises en oeuvre sont basées sur les équilibres d'oxydo-réduction et sur les mesures de forces électromotrices dans les piles à électrolytes solides.

Cette dernière technique permet d'atteindre aisément la pression d'oxygène à l'équilibre de réduction de la fayalite en fer et silice et les résultats obtenus sont comparables à ceux fournis par les mesures d'équilibre sous atmosphère oxydo-réductrice CO / CO_2 .

Par contre, les solutions solides de fayalite et de willémite se caractérisent par une volatilisation importante de l'oxyde de zinc qui rend difficile toute mesure de force électromotrice.

Cette volatilisation rend également difficile l'obtention de ces solutions solides et a nécessité la mise au point d'une technique particulière de préparation. Il est en effet nécessaire de prendre la précaution d'opérer en tubes scellés sous une pression partielle de ZnO , engendrée non pas par l'oxyde de zinc pur, mais par la willémite. En effet, la pression de vapeur saturante de ZnO pur, trop importante, aurait pour effet d'oxyder la fayalite en magnétite et silice.

D'autre part, plusieurs essais ont été faits pour étudier la réductibilité de ces solutions solides sous atmosphère contrôlée de zinc. Les résultats obtenus sont prometteurs, mais l'appareillage utilisé devrait être plus élaboré de manière à fournir des pressions de zinc connues avec une meilleure précision.

La cinétique de départ de l'oxyde de zinc de la willémite et de ses solutions solides a été obtenue de manière quantitative par mesures thermogravimétriques.

Les mesures par piles à électrolyte solide des pressions d'oxygène à l'équilibre de réduction des solutions solides magnétite - ferrite de zinc a permis d'accéder d'une manière très précise aux relations activité - composition. Les résultats obtenus sont très voisins de ceux déduits des mesures directes de pression d'oxygène à l'équilibre d'oxydation de ces solutions solides en hématite.



BIBLIOGRAPHIE

1. P. PERROT - Rev. Chim. Miner. 4, 1967, p.465
2. ZAITSEV, BULGAKOVA - Zh. Fiz. Khim, 39, 1965, p.245
3. G. TRIDOT, P. PERROT, D. TURPIN - Bull. Soc. Chim. Fr. Min. 1970, p.4803
4. S.F. PAL'GUEV, A.D. NEUIMIN - Electrochemistry of molten and solid electrolyte, t.1, 1959, p.90
5. S.F. PAL'GUEV, Z.S. VOLCHENKOVA - Electrochemistry of molten and solid electrolyte, T.1, 1959, p.97
6. KUBACHEWSKI, EVANS - La thermochimie en métallurgie, Ed. Gauthier Villars Paris, 1964
7. K. KIUKKOLA, C. WAGNER - J. Electroch. Soc., 104 (6), 1957, p.379
8. F.D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES - J. Iron Steel. Inst., 1948, 160, p.261
1949, 163, p.397
9. C. BRISI, F. ABBATISTA - La metallurgia italiana, 57 (5), 1965, p.194
10. B.L. DOBROTSVIETOV, T.A.KOROLIEVA - Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Met.
1966, (2), p.20
11. J. REMY - Thèse Lille 1971
12. A. EUCKEN - Metall. Wirtsch, 1936, 15, p.63; Tension de vapeur des métaux, détermination
13. POPOV, SIMONOVA, UGOC'NIKOVA, CHUFAROV - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.
148, 1963, p.357
14. D. TURPIN - Thèse Lille, 1970