

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

POUR OBTENIR LE TITRE DE

**DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Mention Chimie Structurale

par

Zoubir DERRICHE

Maître ès Sciences



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES EQUILIBRES DANS LE SYSTEME Pb - S - O ET DE  
LEURS DEPLACEMENTS EN PRESENCE DE SILICE

Soutenue le 28 Septembre 1972, devant la commission d'examen

MM. G. TRIDOT

Président

F. MONTARIOL

P. PERROT

Examineurs

SINDZINGRE

Membre invité

B.U. LILLE I



D 030 090082 9

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
Mle 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. BKOUCHE 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<sup>le</sup> 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 MES FRERES ET SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

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

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

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

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

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

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

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

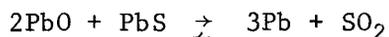
Nous n'oublierons pas ce que nous devons au personnel technique pour l'aide efficace qu'ils nous ont apporté dans la résolution de nos problèmes techniques.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale entreprise au Laboratoire sur les systèmes d'intérêt métallurgique à base de plomb, de zinc et de nickel. Les principaux composés rencontrés dans la métallurgie du plomb sont l'oxyde de plomb, la galène et la silice associés soit aux oxydes de fer provenant directement des minerais, soit à la chaux dans les fondants ajoutés au cours des opérations de traitement du minerai.

La nécessité de connaître les phénomènes qui se produisent au cours de la préparation du plomb a suscité de nombreux travaux portant principalement sur les systèmes oxygénés binaires:  $PbO - SiO_2$ ;  $PbO - Fe_2O_3$  ou ternaires:  $PbO, Fe_2O_3 - SiO_2$ . Ces études ont été également reprises au Laboratoire à l'aide de nouvelles méthodes (piles galvaniques).

L'étude des systèmes sulfurés et oxydés intéressant la métallurgie, a porté essentiellement sur le plus simple que l'on puisse envisager: le système  $Pb - S - O$ .

Dans ce triangle, trois composés ont été mis en évidence et sont maintenant bien connus: ce sont les sulfates monobasique  $PbO - PbSO_4$ , dibasique:  $2PbO - PbSO_4$  et tétrabasique  $4PbO - PbSO_4$ . Par contre les équilibres intervenant dans ce système sont moins bien connus. En effet, il est classique de schématiser l'extraction industrielle du plomb métallique après grillage partiel des minerais à base de galène par la réaction:



Cette réaction n'est toutefois nullement représentative des phénomènes réels en raison de la formation des sulfates de plomb extrêmement stables qui empêchent l'extraction totale du plomb métal.

Dans le système  $Pb - S - O$ , huit équilibres monovariants ont été déterminés dont six expérimentalement et deux par calcul.

Nous avons repris l'étude des six équilibres, dont les pressions de  $\text{SO}_2$  avaient été déterminées expérimentalement et mesuré un septième. Le dernier équilibre se situe dans un domaine de pressions de  $\text{SO}_2$  inaccessible par les méthodes utilisées dans ce travail, il a donc été déduit des sept autres.

En raison des températures élevées atteintes au cours du grillage des minerais, une partie importante de  $\text{PbO}$  ou de  $\text{PbS}$  se volatilise. Une étude par thermogravimétrie sous azote nous permettra de mesurer l'importance de celle-ci.

La réactivité de l'oxyde de plomb seul ou associé dans les sulfates de plomb, de la galène et du plomb sera mis en évidence par action de l'anhydride sulfureux.

Une fois les équilibres dans le système  $\text{Pb} - \text{S} - \text{O}$  soigneusement déterminés, il est possible de mesurer l'influence de l'addition d'un nouveau composé, la silice, choisie en raison de son importance dans les minerais de plomb.

Le système  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  a fait l'objet de nombreuses études. Par contre, le système quaternaire  $\text{Pb} - \text{O} - \text{S} - \text{SiO}_2$  n'a été examiné que par MANAKOV, BUKHALOVA, MALTSEV (1) et MARGULIS, KOPILOV (2) qui ont esquissé un diagramme de phase. Nous avons examiné l'influence de la silice sur les pressions partielles d'anhydride sulfureux à l'équilibre dans le système  $\text{Pb} - \text{S} - \text{O}$ . La pression est mesurée à différentes températures pour une quantité donnée de silice. Le diagramme  $RT \log P_{\text{SO}_2}$  en fonction de la température traduira un déplacement des pressions d'équilibre.

Ce travail est exposé d'après le plan suivant:

CHAPITRE I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- A - Méthode statique
- B - Méthode dynamique
  - a - ligne à gaz
  - b - thermobalance
- C - Piles galvaniques

CHAPITRE II: SYSTEME Pb - S - O

- A - Etude bibliographique
  - a - Système PbO - PbSO<sub>4</sub>
  - b - Système Pb - S - O
- B - Mesures des pressions de SO<sub>2</sub>
  - a - Equilibre A, B, C, E, G
  - b - Equilibre D
  - c - Equilibre H
  - d - Calculs
  - e - Discussion
- C - Thermogravimétrie
  - a - PbS et PbO sous azote
  - b - Pb sous SO<sub>2</sub>
  - c - PbS sous SO<sub>2</sub>
  - d - Réactivité des sulfates basiques sous SO<sub>2</sub>
- D - Piles
  - Mesure des forces électromotrices
- E - Conclusion

CHAPITRE III: SYSTEME Pb - SiO<sub>2</sub> - S - O

- A - Bibliographie
  - a - Système PbO - SiO<sub>2</sub>
  - b - Système PbO - PbSO<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>
- B - Expériences préliminaires
- C - Etude des équilibres A, B, C, D, G et H en présence de silice
  - a - Equilibre A + silice
  - b - Equilibre B + silice

- c - Equilibre C + silice
  - d - Equilibre H + silice
  - e - Equilibre G + silice
  - f - Equilibre D + silice
  - g - Représentation de  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $D_1$  et  $H_1$  dans le même plan
  - h - Equilibres  $A_2$ ,  $B_2$ ,  $D_2$  et  $H_2$  dans le même plan
  - i - Equilibres  $A_4$ ,  $B_4$ ,  $D_4$  dans le même plan
  - j - Equilibres  $A_5$ ,  $B_5$ ,  $D_5$  dans le même plan
  - k - Conséquences
- D - Essai de représentation du diagramme Pb - PbS - PbSO<sub>4</sub> - PbO - SiO<sub>2</sub>
- a - Diagramme PbS - SiO<sub>2</sub> - PbO et Pb - PbO - SiO<sub>2</sub>
  - b - Diagramme PbO - SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub>
  - c - Diagramme dans l'espace
  - d - Remarques

#### RESUME ET CONCLUSIONS

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



La mesure de la pression d'équilibre au dessus d'un mélange ne mettant en jeu qu'un seul gaz (dans le cas présent de l'anhydride sulfureux) peut se faire de trois manières différentes:

- par mesure directe de cette pression après établissement de l'équilibre: c'est la méthode statique.

- en imposant la pression du gaz considéré au dessus du mélange étudié et en suivant l'évolution de la réaction par thermogravimétrie. Cette dernière technique nécessite l'utilisation de gaz très pur et un débit régulé au maximum.

- par la mesure des forces électromotrices créées par différence de potentiel oxygène entre une électrode de référence où  $P_{O_2} = 1$  atmosphère et une électrode indicatrice où a lieu la réaction.

Nous décrirons brièvement la thermobalance et la ligne à gaz permettant d'obtenir une pression de gaz donnée, la méthode statique puis la méthode des piles galvaniques construites au laboratoire.

#### A - METHODE STATIQUE

L'appareil est essentiellement constitué d'un tube de silice fermé à un bout, l'autre extrémité étant reliée à un manomètre à mercure et à une pompe à palettes permettant de réaliser le vide préalable à toute manipulation. L'appareil est reproduit sur la figure 1.

Le mélange à étudier est introduit dans le tube à froid puis l'enceinte est évacuée. Une fois le vide réalisé, la température est augmentée progressivement jusqu'à la température la plus basse permettant d'effectuer une mesure de pression au manomètre à mercure. Cette opération s'effectue tout en continuant à faire le vide dans le tube laboratoire. Lorsque la température désirée est atteinte, le système est isolé de la pompe à palettes par un robinet à vide. La pression d'équilibre s'établit au bout de quelques heures (trois à quatre heures dans le système Pb - S - O, plus de 24 heures pour les mélanges comportant de la silice). La lecture de la pression ne se fait que lorsque celle-ci est parfaitement stable, c'est à dire si elle reste invariable au bout d'un certain temps (environ une heure pour les équilibres du système Pb - S - O, plusieurs heures pour les réactions dans le système Pb - S - O - SiO<sub>2</sub>). La pompe est alors rebranchée sur le tube laboratoire pour éliminer le SO<sub>2</sub> dégagé par la réaction et les traces de gaz désorbées de la silice.

Une mesure sera considérée comme correcte si, après plusieurs évacuations de l'anhydride sulfureux dégagé pour une même température, la pression lue sur le manomètre à mercure est toujours la même. Ensuite la température est augmentée et il n'est plus nécessaire de dégazer pour obtenir la valeur de la pression de SO<sub>2</sub> à l'équilibre.

Une entrée de gaz permet également d'introduire du SO<sub>2</sub> afin de suppléer à l'appauvrissement en soufre et oxygène du mélange réactionnel. Cette addition peut se faire de deux manières différentes:

- En introduisant une quantité d'anhydride sulfureux dans le système, telle que la pression de SO<sub>2</sub> ainsi imposée soit inférieure à la pression d'équilibre que l'on doit obtenir. L'équilibre est alors atteint par la désulfuration du contenu de la nacelle placée à l'intérieur du four.

- On impose une pression légèrement supérieure à la pression d'équilibre, l'excès de SO<sub>2</sub> étant absorbé par le mélange étudié.

Ces deux opérations permettent d'encadrer la valeur de la pression d'équilibre et de faire une mesure correcte. Cette méthode permet en outre d'atteindre l'équilibre en un temps inférieur au temps nécessaire si on laisse l'équilibre s'établir sans apport extérieur de SO<sub>2</sub>.

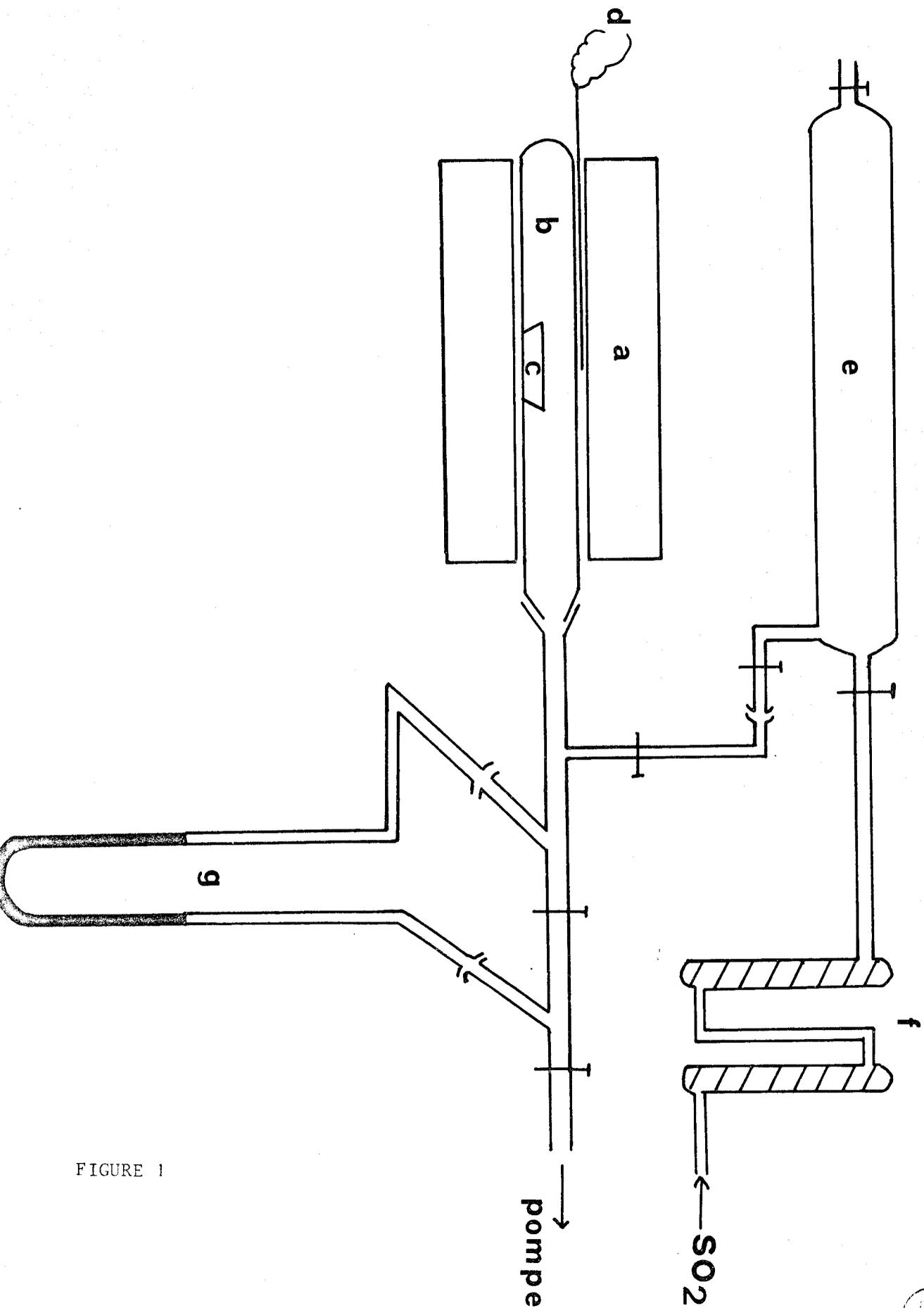


FIGURE 1

D'autre part on peut atteindre une pression d'équilibre à une température donnée soit en chauffant, ce qui doit être fait en augmentant progressivement la température, soit en refroidissant après avoir atteint une température supérieure. Dans les deux cas la mesure doit être identique.

## B - METHODE DYNAMIQUE

Cette technique a été montée au laboratoire pour fonctionner avec trois gaz:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Cependant, son utilisation ne pouvait être utile pour l'étude immédiate des systèmes  $\text{Pb} - \text{S} - \text{O}$  et  $\text{Pb} - \text{S} - \text{O} - \text{SiO}_2$  qu'en fonctionnant avec deux gaz ( $\text{SO}_2$  et  $\text{N}_2$ ) permettant d'imposer une pression donnée de  $\text{SO}_2$ . Or il est apparu que la pression partielle d'oxygène existant dans l'azote et  $\text{SO}_2$  déplaçait sensiblement les équilibres. Cette quantité d'oxygène, gênante pour l'étude sous atmosphère contrôlée de  $\text{SO}_2$  n'a pu être éliminée, l'utilisation du four à cuivre étant inefficace au bout de quelques heures. Une autre méthode de désoxygénation utilisant le magnésium liquide est actuellement essayée. De ce fait, la thermobalance n'a rendu de services importants que dans l'étude cinétique de la volatilisation de l'oxyde de plomb et de la galène, et l'étude de la réactivité de  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbS}$  et  $\text{Pb}$  sous  $\text{SO}_2$  ou des sulfates basiques de plomb sous  $\text{SO}_2$ .

L'appareil ayant été décrit par ailleurs (3), nous en rappelons simplement le principe. Il comprend deux grandes parties:

- a - La ligne à gaz (régulation et débitmètres)
- b - La thermobalance proprement dite

### a - La ligne à gaz (Fig. 2)

Cet ensemble permet de réaliser des atmosphères contrôlées d'un mélange de deux gaz grâce à une régulation obtenue par un jeu de soupapes, de pertes de charge variables et de self-capacités.

- Soupapes

Un tube comprenant deux sorties, rempli de dibutyle phtalate, maintient une perte de charge constante, variable suivant la pression à obtenir. Il permet l'évacuation vers l'extérieur du trop plein de débit gazeux.

- Pertes de charge

Elles permettent d'obtenir une régulation maximum des débits

- Self-capacités

Intercalées entre la soupape et la perte de charge, leur rôle consiste à éviter les à-coups du débit.

- Débitmètres

La mesure du débit des gaz utilisés se fait à l'aide de trois rotamètres "Yard et Brun" de domaine d'utilisation complémentaire, dont l'étalonnage a été effectué pour l'azote, l'anhydride sulfureux et l'oxygène au moyen d'un débitmètre à bulle de savon. Une série de robinets placés à l'entrée permet de faire passer le gaz dont le débit est à mesurer dans l'un ou l'autre rotamètre.

A la sortie de ces appareils de mesure, un mélangeur contenant des billes de verre de diamètres différents, agencées convenablement, permet l'homogénéisation du mélange.

b - La thermobalance Mac Bain (Fig. 2)

Elle fut initialement montée avec un ressort en acier inoxydable sur le type de celle décrite par JEANNOT (3). La corrosion de l'acier par SO<sub>2</sub> nous a amenés à remplacer le ressort métallique par un autre en quartz plus sensible, mais ne permettant qu'une prise d'essai beaucoup plus faible.

Le phénomène de ségrégation thermique est minimisé en utilisant un diamètre du tube laboratoire le plus petit possible et en faisant circuler les gaz à grande vitesse. L'enregistrement se fait par l'intermédiaire d'un système de miroirs mobiles réfléchissant l'image d'une fente donnée par

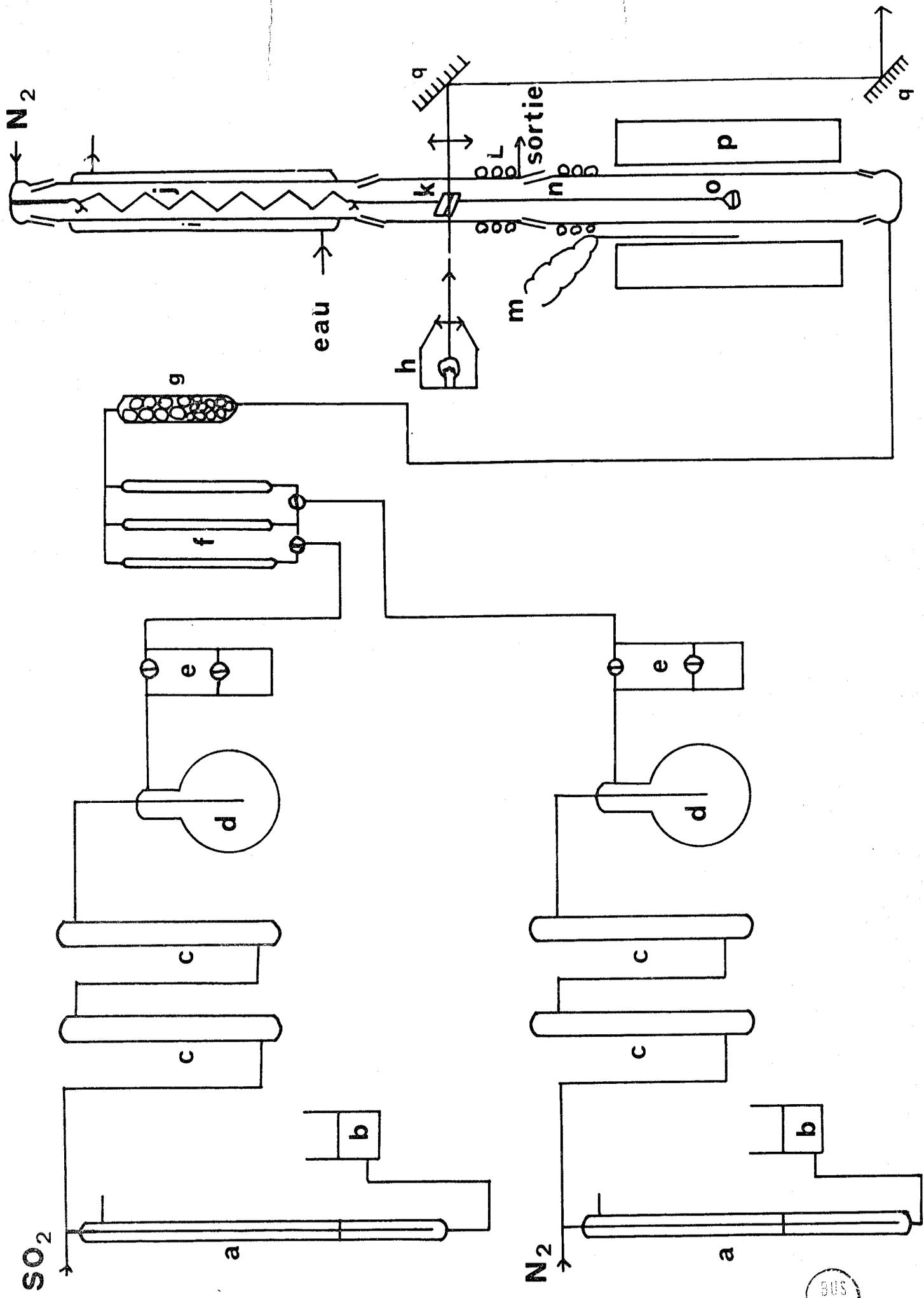


FIGURE 2

BUS  
LILLE

LEGENDE FIGURE 2

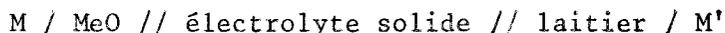
- a - soupapes
- b - réservoirs de phtalate de dibutyle
- c - désséchants
- d - self-capacités
- e - pertes de charges
- f - débitmètres
- g - mélangeur
- h - source lumineuse
- i - réfrigérant
- j - ressort en silice
- k - fente
- l - réfrigérant
- m - thermocouple
- n - tige en silice
- o - nacelle
- p - four ADAMEL
- q - miroirs

une lentille convergente. La longueur du faisceau lumineux obtenu conditionne la précision du déplacement enregistré de l'image.

### C - LA METHODE DES PILES

Deux types de piles galvaniques peuvent être utilisés

- Les piles à électrolyte solide



- Les piles à électrolyte liquide



M et M' = métal

L'électrolyte solide le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à la chaux. Ce type de pile ne peut malheureusement pas être utilisé pour les systèmes à base de plomb; en effet, la zircone résiste très peu à l'attaque de l'oxyde de plomb.

La pile construite (Fig. 3) est analogue à celle utilisée par MINENKO et IVANOVA (4), SRIDHAR et JEFFES (5) pour l'étude des silicates de plomb, ainsi que par REMY (6) au laboratoire pour celle du système ternaire  $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . C'est une pile de concentration d'oxygène dont la force électromotrice provient de la différence de potentiel oxygène existant entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

La cellule comprend un creuset en alumine dans le fond duquel du plomb a été fondu enserrant une gaine d'alumine. L'alumine a été choisie en raison de sa résistance à l'oxyde de plomb.

L'électrode de fer, choisie pour sa bonne tenue au contact du plomb, sert uniquement à échanger les électrons. L'électrode à oxygène est constituée d'un fil de platine traversant la gaine d'alumine, pour venir en contact du laitier fondu. Un barbotage d'oxygène assure un potentiel oxygène de référence constant et égal à une atmosphère. La position de

l'électrode de platine dans le bain fondu doit être précise de manière à assurer un bon contact triple électrode - laitier - oxygène.

Les mesures effectuées sont corrigées du potentiel fer - platine. En effet, il n'est pas possible d'effectuer les mesures avec deux électrodes en platine, celui-ci étant soluble dans le plomb fondu.

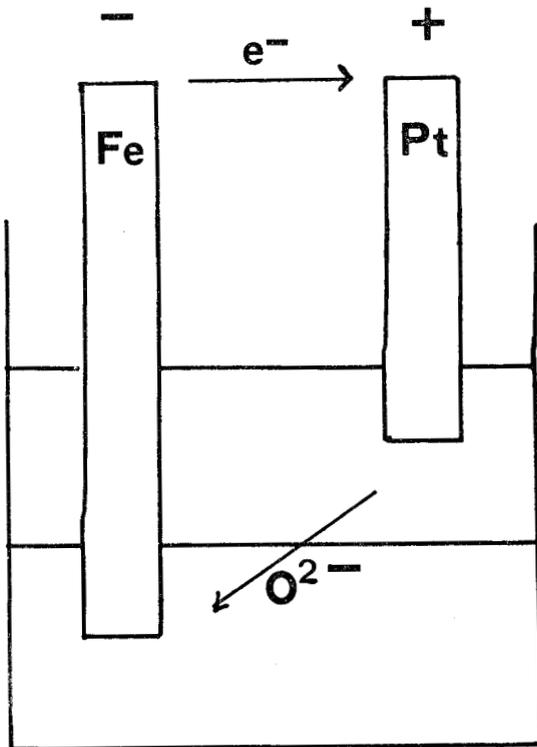
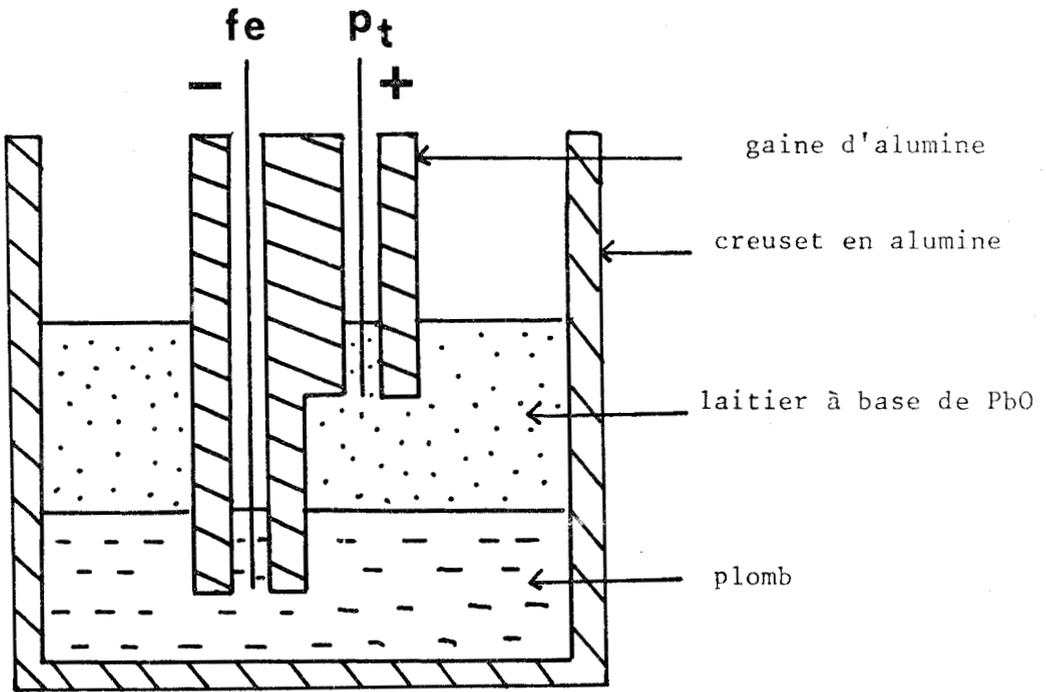


FIGURE 3



## CHAPITRE II

LE SYSTEME Pb - S - O



L'étude du système Pb - S - O a été effectuée surtout à l'aide de la méthode statique qui permet d'obtenir les pressions de  $\text{SO}_2$  à l'équilibre au-dessus des mélanges réactionnels en fonction de la température, ce qui conduit à la détermination de l'enthalpie libre de chaque réaction mettant en jeu les différents sulfates basiques en fonction de la température. Par calcul, il est aisé d'en déduire l'enthalpie libre de formation des sulfates basiques à partir de l'oxyde PbO et du sulfate  $\text{PbSO}_4$ . Cette grandeur est plus intéressante que l'enthalpie libre de formation à partir des éléments (Pb,  $\text{S}_2$  et  $\text{O}_2$ ) car elle permet de s'affranchir de l'incertitude qui règne sur les données thermodynamiques relatives à PbO et  $\text{PbSO}_4$ .

Les dépôts observés sur les parois froides sont dus à la volatilisation de PbO et de PbS. Une étude cinétique de départ de PbS et de PbO sous  $\text{N}_2$ , puis de réactivité de l'oxyde de plomb seul ou dans les sulfates basiques de plomb sous atmosphère de  $\text{SO}_2$  a été effectuée par thermogravimétrie.

## A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### a - Système PbO - $\text{PbSO}_4$

L'étude du système binaire PbO -  $\text{PbSO}_4$  a fait l'objet de nombreux travaux.

LANDERS (7) signale l'existence de trois composés: PbO -  $\text{PbSO}_4$ ,  $2\text{PbO} - \text{PbSO}_4$  et  $4\text{PbO} - \text{PbSO}_4$ . Par la suite ESDAILLE (8), MARGULIS et KOPYLOV (9), TRIDOT, THOMAS et BOIVIN (10) par analyse thermique différentielle et

diffraction à haute température et plus récemment BILLHARDT (11) confirment l'existence de ces trois sulfates basiques.

- Le sulfate monobasique  $PbO - PbSO_4$ , monoclinique, que nous symboliserons par I, a une fusion congruente à  $975^\circ C$ . Le cliché de diffraction des rayons X est identique à celui du minéral appelé lanarkite. La structure du sulfate I est donnée par BILLHARDT (11):

Groupe d'espace  $C_{2/m}$  avec comme paramètres:

$$a = 13,753 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$b = 5,697 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$c = 7,064 \text{ \AA} \pm 0,02$$

$$\beta = 115,9 \pm 0,2^\circ$$

- Le sulfate dibasique  $PbSO_4 - 2PbO$ , que nous symboliserons par II, a une fusion congruente à  $960^\circ C$ . Il est instable aux températures inférieures à  $616^\circ C$  et présente deux variétés allotropiques:

La forme  $\beta$  de haute température n'est pas trempable;

A température ambiante seule la variété  $\alpha$ , métastable, monoclinique, existe. A  $450^\circ C$ , on observe la transformation:



suivie presque immédiatement de la décomposition en sulfate monobasique et sulfate tétrabasique qui se recombinent dès  $616^\circ C$  pour aboutir à la forme  $\beta$ . TRIDOT, THOMAS et BOIVIN donnent la structure du composé II (10)

Groupe d'espace  $P_{21/m}$  ou  $P_{21}$  avec comme paramètres

$$a = 7,814 \text{ \AA}$$

$$b = 5,803 \text{ \AA}$$

$$c = 8,035 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102,64^\circ$$

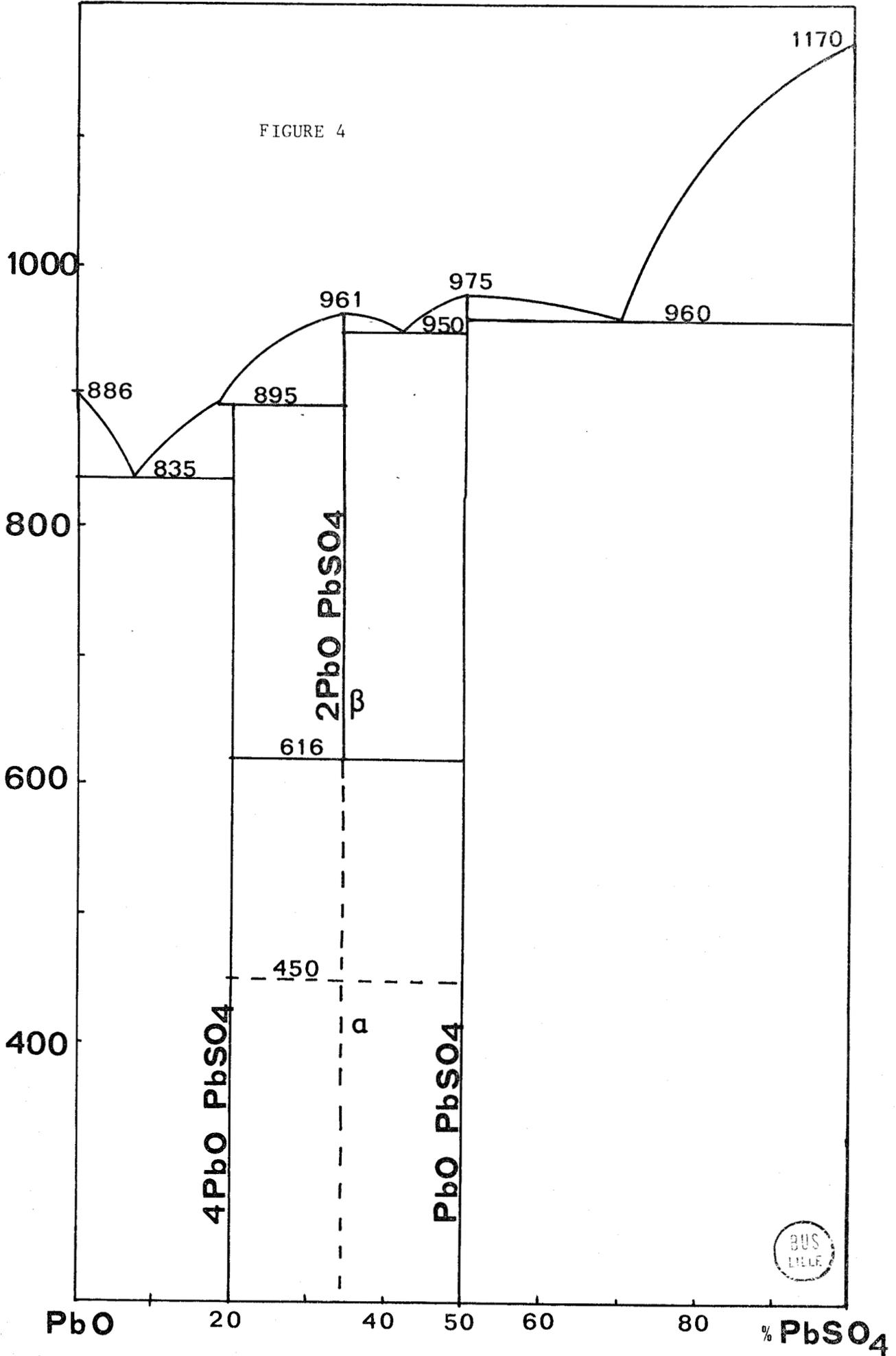
- Le sulfate tétrabasique  $PbSO_4 - 4PbO$ , que nous symboliserons par IV, a une fusion incongruente vers  $900^\circ C$ .

La figure 4 représente le diagramme binaire  $PbO - PbSO_4$  d'après les travaux de LANDERS (7), ESDAILLE (8), KELLOG et BASSU (12), TRIDOT, THOMAS et BOIVIN (10).

Le sulfate neutre se décompose avant de fondre dès  $760^\circ C$ .

1200 °C

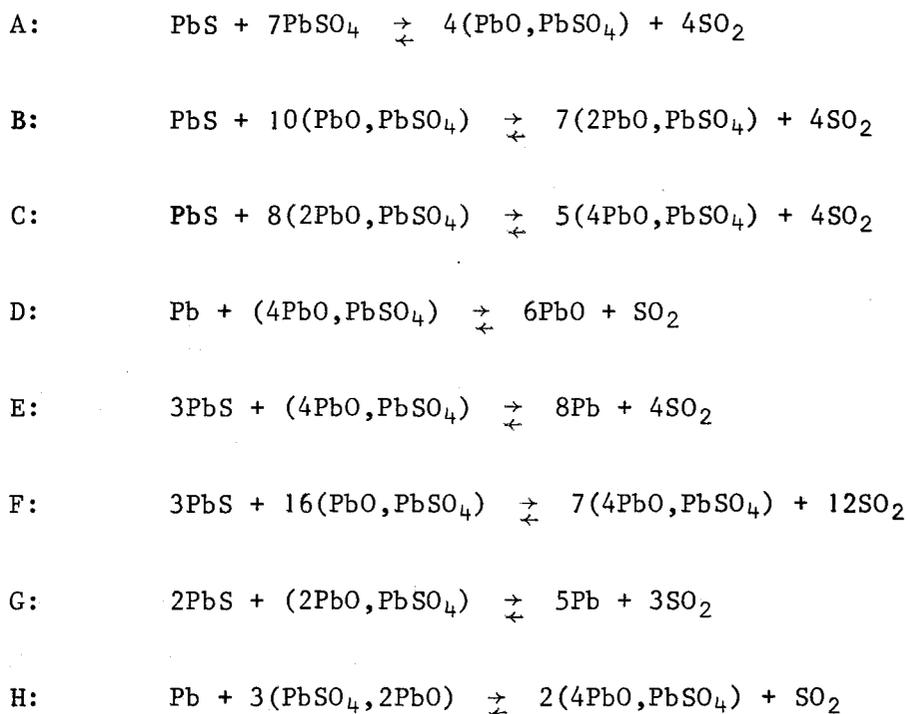
FIGURE 4



b - Système Pb - S - O

En 1960, KELLOG et BASSU (12) ont examiné les équilibres à l'intérieur du système, aux températures inférieures à 1100°K, par mesure de la pression de SO<sub>2</sub> qui s'établit au-dessus des mélanges plomb - sulfate de plomb ou sulfure - sulfate de plomb. Huit équilibres monovariants ont été ainsi mis en évidence, parmi lesquels cinq ont été obtenus expérimentalement et les trois autres par calcul.

Les équilibres monovariants correspondent aux réactions suivantes:



LLOYD (13) a repris l'étude des équilibres A, B, C, D et G jusque 1325°K et a mesuré les pressions d'équilibre de la réaction E.

Les huit réactions correspondent aux courbes d'équilibres univariants tracées sur la figure 5. Les lignes en trait plein ont été tracées expérimentalement, les lignes en pointillés obtenues par calcul. Les courbes sont volontairement limitées aux températures pour lesquelles toutes les phases sont solides à l'exception du plomb métallique, liquide.

Dans le domaine de température exploré se trouvent deux points invariants. Ces deux points délimitent trois domaines de température à l'intérieur

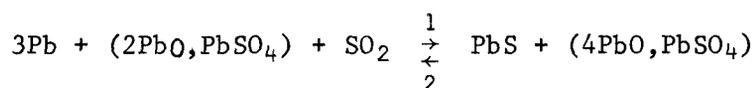
desquels la disposition relative des triangles est la même. La figure 6 représente pour les trois intervalles de température ainsi définis, l'équilibre des phases dans le système Pb - S - O. En raison du rôle particulier joué par le métal, l'oxygène et le soufre ont été rejetés à l'infini.

Le rapport O/Pb est porté en abscisse et S/Pb en ordonnée. Chaque triangle est caractérisé par une pression de SO<sub>2</sub> à l'équilibre qui ne dépend que de la température.

Chaque côté d'un triangle correspond à un domaine biphasé de la figure 5 et chaque triangle correspond à une ligne d'équilibre monovariante de la figure 5. Sur cette même figure, le domaine d'existence de PbO est délimité par la courbe D, celui de PbS par les courbes E et G.

Le premier point invariant à 616°C correspond à l'apparition du sulfate dibasique. Il se situe à la rencontre des courbes B, C et F. Les phases rencontrées sont: PbS, les sulfates I, II et IV. Aux températures inférieures à 616°C, le sulfate dibasique n'existe plus.

Le deuxième point invariant à 733°C est au point de rencontre des courbes C, G et H. A cette température, les quatre phases plomb, galène, sulfates dibasique et tétrabasique coexistent à l'équilibre. La réaction:



s'effectue dans le sens 1 pour  $T < 733^\circ\text{C}$  et dans le sens 2 pour  $T > 733^\circ\text{C}$ .

Toutes les courbes de la figure 5 correspondent à un équilibre entre trois phases solides et une phase gazeuse (SO<sub>2</sub>). Ces résultats, joints aux données de la littérature relatives à l'enthalpie libre de formation de PbO, PbS et SO<sub>2</sub>, ont permis à YAZAWA et GUBCOVA (14) de délimiter le domaine de stabilité des différentes phases du système dans le plan (P<sub>S<sub>2</sub></sub>, P<sub>O<sub>2</sub></sub>) aux températures respectives de 680°C, 900°C et 1100°C.

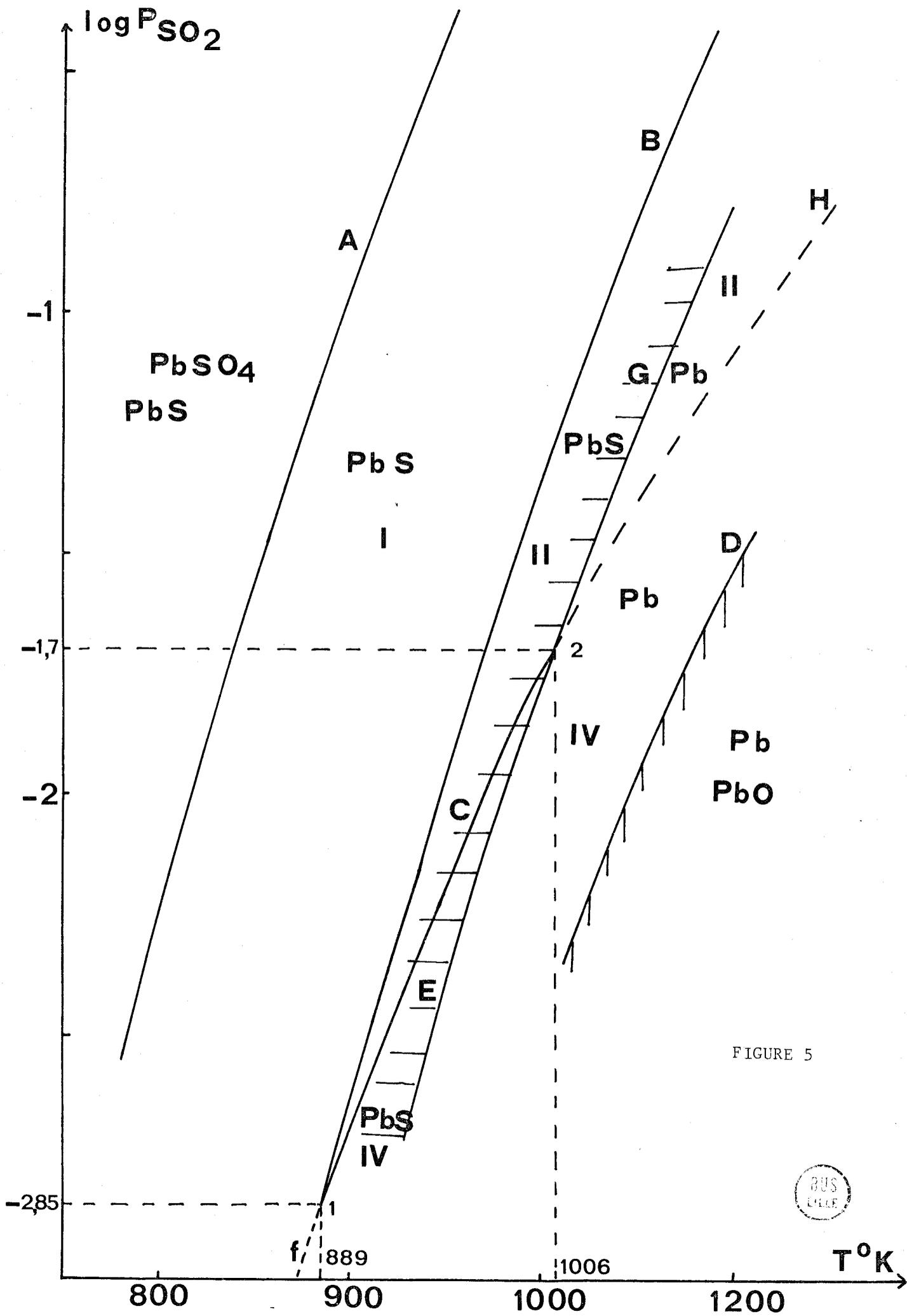


FIGURE 5



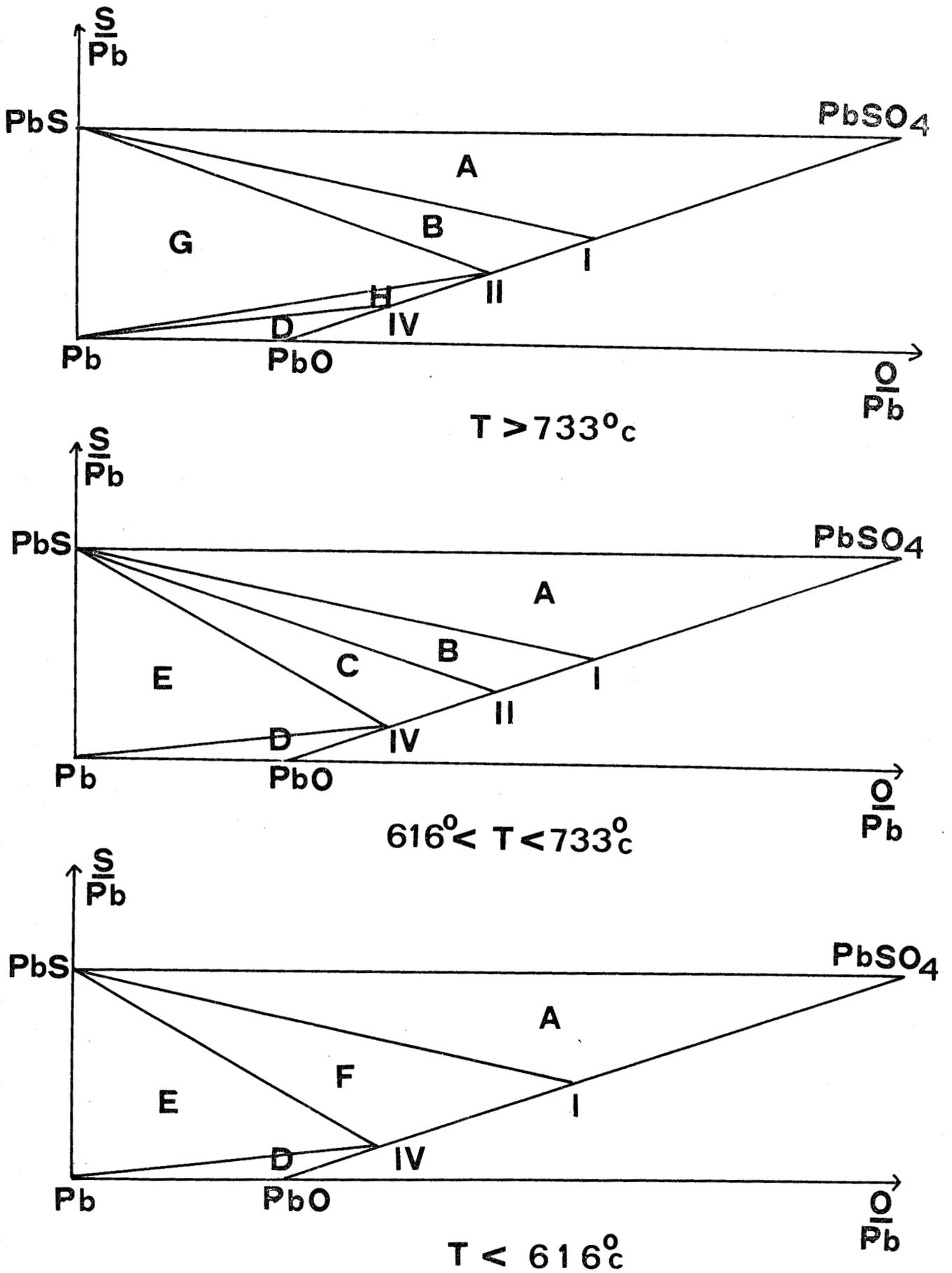


FIGURE 6



## B - MESURES DES PRESSIONS DE SO<sub>2</sub>

La phase gazeuse dans le système étudié est essentiellement formée de SO<sub>2</sub>. Cependant, d'autres gaz peuvent être présents, par exemple O<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> et surtout les vapeurs de plomb, de l'oxyde PbO et du sulfure PbS dont une quantité non négligeable est cristallisée sur les parties froides du tube laboratoire sous forme de cubes ou d'aiguilles.

La pression mesurée par le manomètre doit être la somme de ces différentes pressions partielles:

$$P_{\text{mesurée}} = P_{\text{SO}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{\text{SO}_3} + P_{\text{Pb}} + P_{\text{PbO}} + P_{\text{PbS}} + \dots$$

Les pressions de SO<sub>3</sub> et d'O<sub>2</sub> peuvent être négligées. En effet, leurs pressions partielles peuvent être calculées connaissant l'enthalpie libre de formation des sulfates basiques obtenue en identifiant, en première approximation, la pression mesurée à la pression partielle de SO<sub>2</sub>. Le calcul montre que la pression d'oxygène la plus forte pouvant exister, pour l'équilibre D est 10<sup>-10,5</sup> atmosphère à 1100°K et celle de l'anhydride sulfurique 10<sup>-6,8</sup> atmosphère. Ces valeurs très faibles nous permettent de ne pas en tenir compte dans nos calculs.

La pression partielle de la galène (15) n'est appréciable qu'à partir de 700°C. Celle ci est déduite de la pression totale pour obtenir la pression partielle de l'anhydride sulfureux. La correction est toujours inférieure à 0,5% de la pression totale dans tous les cas.

Compte tenu de ce résultat et de la précision de la méthode employée, les pressions partielles de plomb (15) et d'oxyde de plomb (15), très nettement inférieures à celle de PbS, ne seront pas prises en considération.

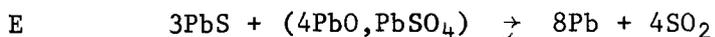
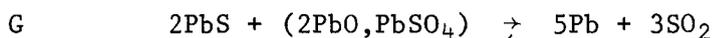
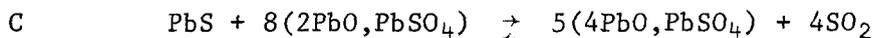
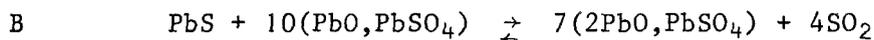
Les produits réactionnels ont été systématiquement analysés par diffraction des rayons X.

a - Equilibres A, B, C, E et G

Les pressions de SO<sub>2</sub> pour chaque équilibre ont été mesurées dans un intervalle de température variant de 100 à 200°C, suivant les réactions. La lecture des mesures a toujours été inférieure à une atmosphère, la limite inférieure des pressions est fixée par la sensibilité du manomètre. Cependant toutes les valeurs prises en considération sont supérieures à deux millimètres de mercure.

Les pressions d'anhydride sulfureux obtenues expérimentalement pour les équilibres A, B, C, E et G sont en parfait accord avec ceux déterminées par KELLOG et BASSU (12) puis par LLOYD (13). Ce résultat prouve que notre appareillage est parfaitement adapté à une telle étude.

Les équations de ces cinq équilibres sont les suivantes:



La représentation graphique de l'enthalpie libre de chaque réaction en fonction de la température, pour une mole de SO<sub>2</sub> dégagée, est portée sur la figure 7.

Par extrapolation, les courbes B et C se coupent au point invariant I dont l'abscisse est T = 889°K. On retrouve ainsi graphiquement la température à laquelle se recombinent les composés I et IV pour aboutir au sulfate dibasique suivant la réaction:

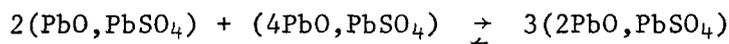
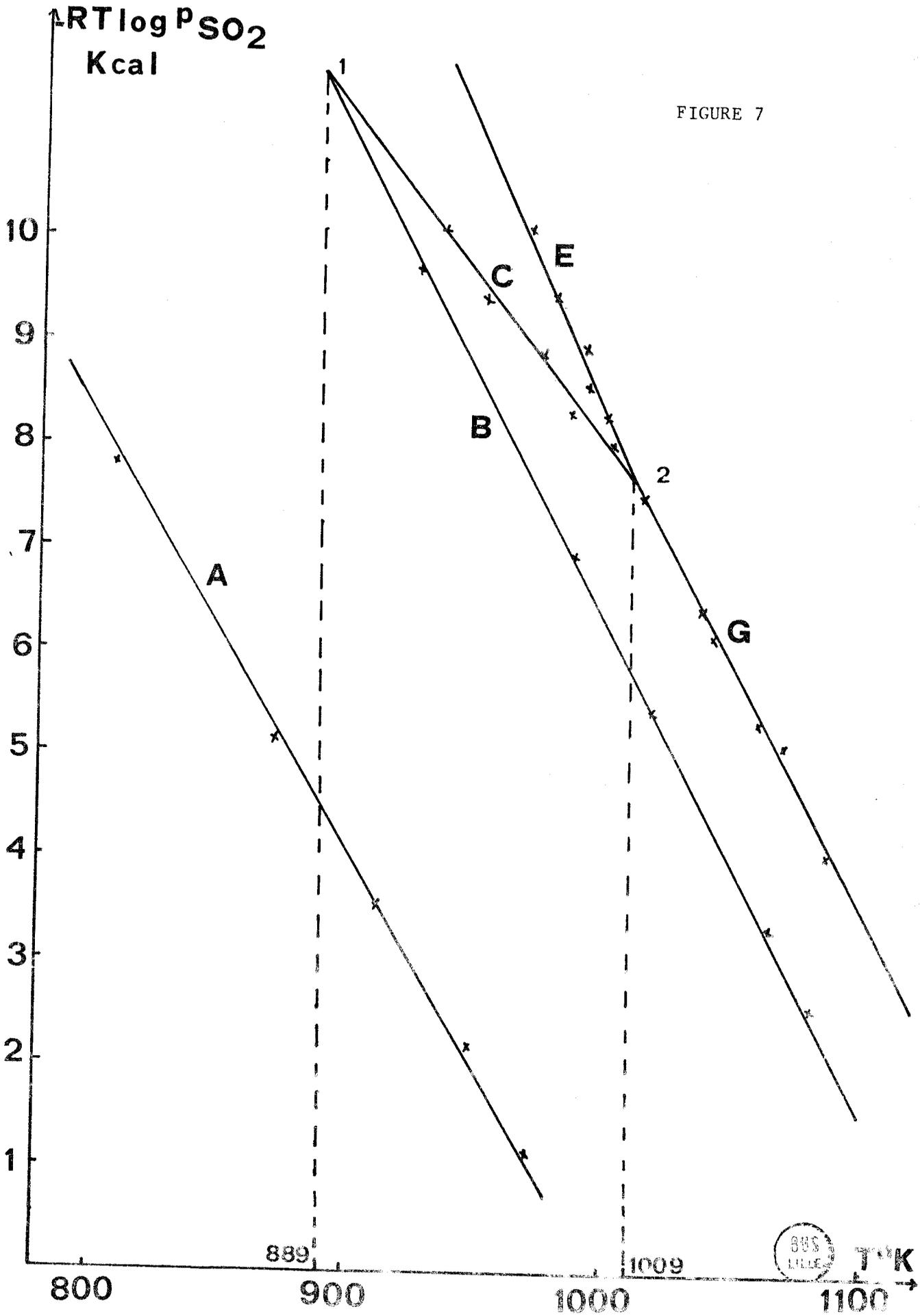


FIGURE 7



T°K

Le deuxième point invariant est déterminé par l'intersection des courbes E, G et C. Son abscisse est  $T = 1009^{\circ}\text{K}$ .

Les réactions E et G sont les seules productrices de plomb métallique. Le métal est produit par réaction entre le sulfure de plomb et le sulfate dibasique ou tétrabasique, et non comme on pouvait le supposer entre PbS et PbO.

L'activité du plomb est supposé égale à l'unité bien que le plomb liquide dissout une quantité non négligeable de sulfure de plomb. Celle-ci serait de 4 moles pour cent de soufre (16), l'activité du plomb étant alors de 0,96. Cependant, en l'absence de mesures précises, il n'a pas été tenu compte de ce phénomène dans le calcul des  $\Delta G$ .

Les produits mis en évidence par l'analyse aux rayons X sont:

- A I, PbSO<sub>4</sub>, PbS
- B PbS, I, IV
- C PbS, IV, II
- G II, PbS, Pb

On remarque la formation des composés I et IV pour la réaction B, alors qu'on s'attendait à obtenir le composé II. Ceci s'explique aisément par les conditions de l'analyse. En effet, lorsqu'une série de mesures est terminée, le tube est sorti du four et refroidi à l'air, la nacelle restant sous vide. La trempe est suffisamment lente pour que le passage par la température de  $616^{\circ}\text{C}$  provoque la décomposition du sulfate dibasique en sulfate I et IV.

#### b - Equilibre D

Les difficultés d'étude de cet équilibre sont nombreuses. En effet, les pressions de SO<sub>2</sub> sont obtenues pour les températures les plus élevées. Le plomb est ici un réactant qui, compte tenu de la température, forme une phase liquide réagissant difficilement avec le sulfate tétrabasique. De plus, l'oxyde de plomb formé à la température de travail se volatilise et il n'est pas possible de le mettre en évidence par analyse aux rayons X.

Toutefois on peut remarquer, à l'endroit où se trouve la nacelle, une forte coloration jaune, due probablement à la réaction des vapeurs d'oxyde de plomb jaune formé, avec la silice du tube de réaction. Ces mêmes difficultés sont signalées par les auteurs précédents (12), (13).

Le tableau I donne les résultats expérimentaux obtenus.

TABLEAU I

T°K	980	999	1016	1019	1040	1072	1083	1096	1107	1128
P en cm de Hg	2,5	3,5	6,5	6,6	10	11	17	24	27,5	33,5
ΔG	+11119	+10649	+9761	+9650	+8945	+9024	+8125	+7521	+7292	+6966

Les valeurs obtenues ont permis de calculer le ΔG de la réaction qui est porté en fonction de la température sur la figure 8. Sur ce même diagramme sont portés les résultats de KELLOG et BASSU (12) et LLOYD (13).

LLOYD a obtenu des valeurs très inférieures à celles de KELLOG et BASSU et de la présente étude. Nos résultats sont légèrement supérieurs à ceux de KELLOG et BASSU.

Les conditions opératoires permettent de penser que les pressions lues sont d'autant plus exactes qu'elles sont plus élevées. L'enthalpie libre de formation du sulfate tétrabasique à partir des éléments Pb liquide, O<sub>2</sub> et S<sub>2</sub> est calculable d'après l'équation de la réaction D.

$$\Delta G_{IV} = 6\Delta G_{PbO} + \Delta G_{SO_2} - \Delta G_D$$

$$\Delta G_{PbO} = -53300 + 25,7 T \quad (\text{KUBASCHEWSKI, EVENS (15)})$$

$$\Delta G_{SO_2} = \frac{1}{2} (-173240 + 34,62 T) \quad " \quad " \quad "$$

Les ΔG<sub>D</sub> calculés à 1000°K et 1100°K sont portés dans le tableau II

$-RT \log P_{SO_2}$   
Kcal

FIGURE 8

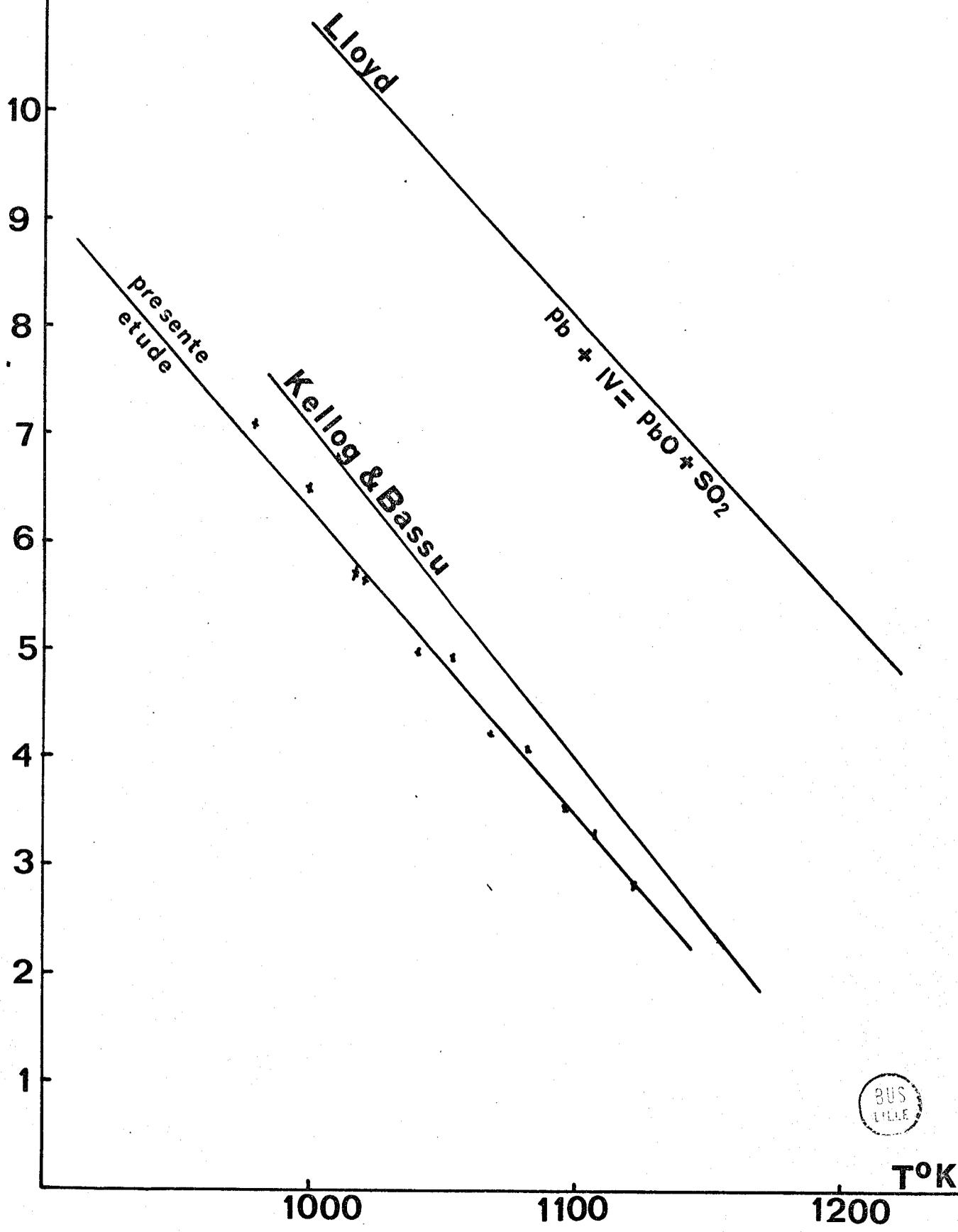


TABLEAU II

	$\Delta G_D$ Présente étude	$\Delta G_D$ Kellog et Bassu	$\Delta G_D$ Lloyd
1000°K	+10614	+11277	+14754
1100°K	+ 7548	+ 8000	+12228

Le calcul obtenu à partir de l'équation précédente aboutit au  $\Delta G_{IV}$  dont les valeurs à 1000 et 1100°K sont portées dans le tableau III

TABLEAU III

$\Delta G_{IV}$	Présente étude	Kellog et Bassu	Lloyd	détermination paragraphe d
1000°K	-245524	-246187	-249664	-246853
1100°K	-225307	-225760	-229987	-227164

Les valeurs de  $\Delta G_{IV}$  obtenues par nos mesures sont donc relativement en bon accord avec celles obtenues par le calcul des résultats du paragraphe d de ce même chapitre. Toutefois, il n'est pas possible de tirer une conclusion de ces valeurs, celles-ci étant obtenues en utilisant des déterminations d'enthalpie libre ( $PbO$ ,  $SO_2$ ,  $PbSO_4$ ) qui sont bien souvent anciennes et mériteraient d'être confirmées. On peut cependant remarquer que nos résultats concernant l'enthalpie libre de formation du sulfate tétrabasique sont en assez bon accord avec ceux de KELLOG et BASSU (12) et présentent un écart inférieur à 1850 calories par rapport à la détermination du paragraphe d. Cet écart, compte tenu de la précision de la méthode, est relativement acceptable ( $\pm 2500$  calories à 1000°K)

c - Equilibre H

Les pressions d'équilibre de cette réaction avaient été déterminées par le calcul suivant:

$$H = \frac{2 C - G}{5}$$

$$\text{Log } K_H = \frac{1}{5} (2 \log K_C - \log K_G)$$

LLOYD avait tenté de mesurer expérimentalement cet équilibre (11), mais n'avait obtenu que des pressions nettement inférieures à celles calculées.

Le tableau IV donne les valeurs mesurées pour l'équilibre H

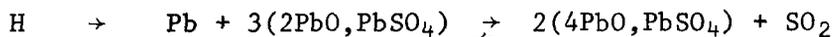
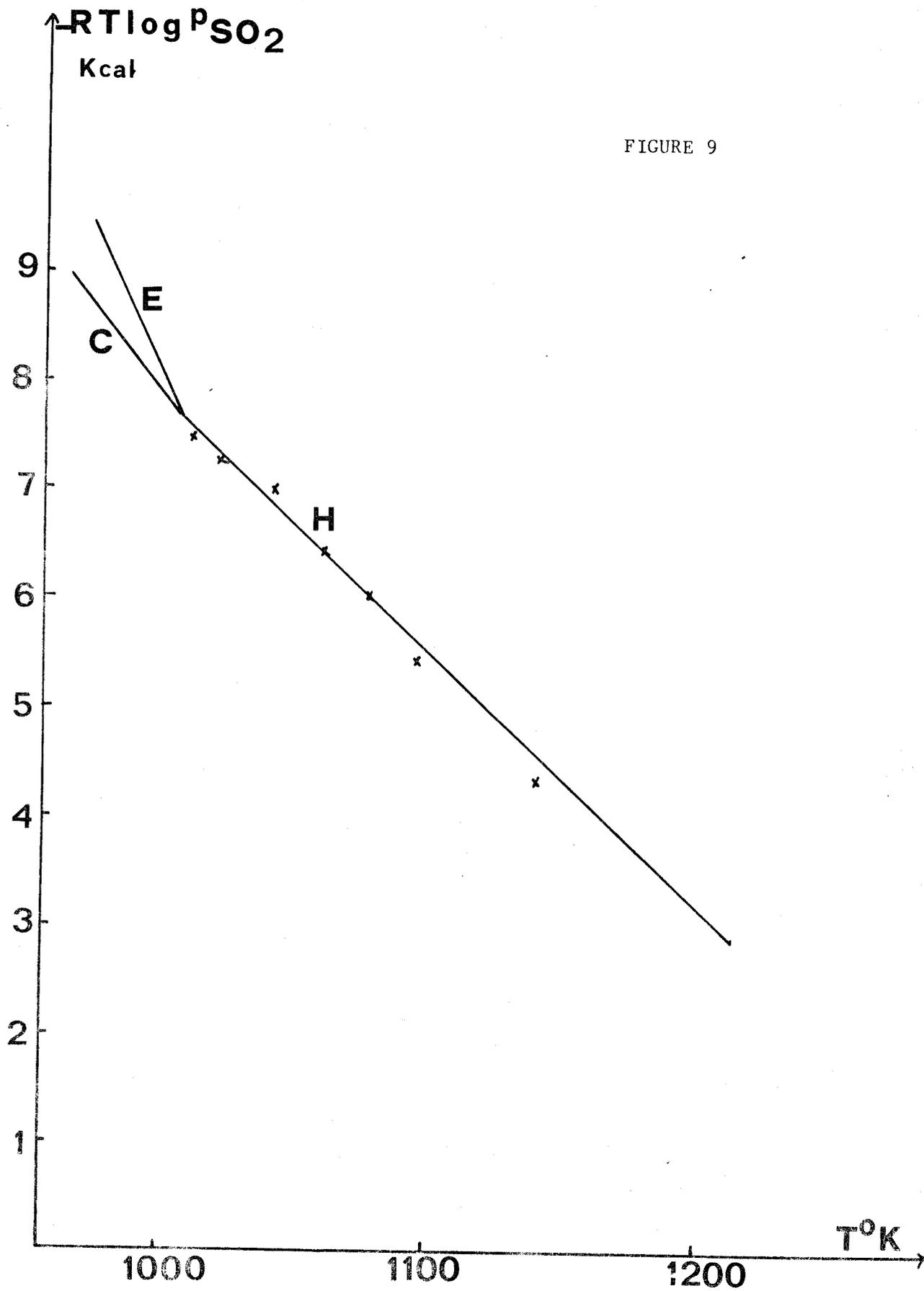


TABLEAU IV

T°K	1024	1045	1065	1083	1100	1143
P <sub>SO<sub>2</sub></sub> en cm de Hg	2,1	2,5	10,1	45	64	114
ΔG	+7308	+7075	+6480	+6044	+5415	+4287

Sur la figure 9 sont représentées les valeurs expérimentales. La courbe obtenue est confondue avec la courbe théorique. Les faibles pressions mesurées par LLOYD (13) sont peut-être dues au fait que le plomb métallique réagit très mal avec le sulfate dibasique car formant deux phases distinctes, le plomb métal se trouvant dans le fond de la nacelle. Pour obtenir une meilleure réaction du métal et du sulfate dibasique, nous avons placé le plomb en feuille au-dessus du sulfate. Lors de la fusion, le plomb coule à travers le composé II avec lequel il réagit pour aboutir au sulfate tétrabasique et à l'anhydride sulfureux. Aucune trace de plomb liquide n'a été retrouvée au fond de la nacelle au cours de cette réaction, ce qui prouve que tout le plomb, placé en quantité stoechiométrique dans le mélange initial a réagi.



d - Calculs

Les équations des sept courbes expérimentales sont les suivantes:

A:	$\Delta G_A = 164850 - 165,1 T$	1, 2, 3
B:	$\Delta G_B = 211960 - 186,97 T$	1, 2, 3
C:	$\Delta G_C = 158490 - 126,51 T$	1, 2, 3
D:	$\Delta G_D = 38243 - 27,95 T$	1
E:	$\Delta G_E = 211540 - 178,82 T$	1, 3
G:	$\Delta G_G = 152220 - 127,8 T$	1, 2, 3
H:	$\Delta G_H = 32954 - 25,02 T$	1

1: présente étude; 2: Kellog et Bassu; 3: Lloyd

L'équilibre F se déduit de B et C par le calcul suivant:

$$F = \frac{8B + 7C}{5}$$

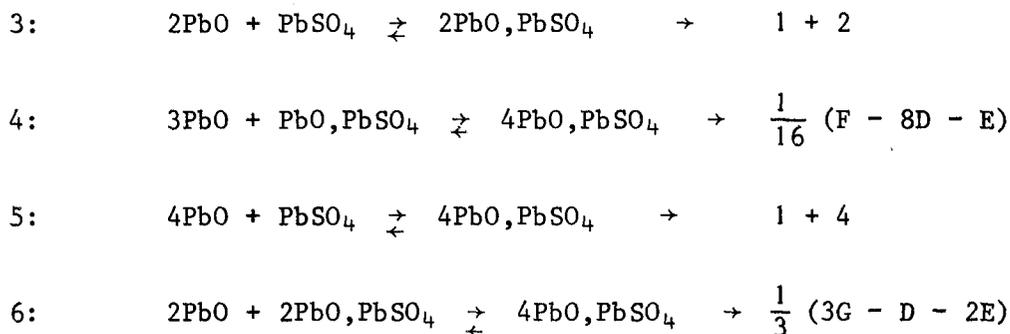
$$\Delta G_F = \frac{1}{5} (8\Delta G_B + 7\Delta G_C)$$

$$\Delta G_F = -476,26 T + 561022$$

L'enthalpie libre de formation des sulfates basiques peut se calculer soit à partir des éléments Pb<sub>liquide</sub>, S<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, ou encore à partir de PbO et PbSO<sub>4</sub>. Dans ce dernier cas, une combinaison linéaire des huit équations précédentes permet d'aboutir aux relations suivantes.

$$1: \quad \text{PbO} + \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{PbO}, \text{PbSO}_4 \rightarrow \frac{1}{210} (30A - 35D - 5F - 7G - B)$$

$$2: \quad \text{PbO} + \text{PbO}, \text{PbSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbO}, \text{PbSO}_4 \rightarrow \frac{1}{30} (3B - 5D - C - G)$$



Les enthalpies libres de ces six équilibres dépendent linéairement de la température.

$$\begin{aligned}
 1: & \quad \Delta G_1 = -2,43 T - 2264 = \Delta G_{\text{I}} \\
 2: & \quad \Delta G_2 = -5,56 T + 4465 \\
 3: & \quad \Delta G_3 = -7,99 T + 2200 = \Delta G_{\text{II}} \\
 4: & \quad \Delta G_4 = -4,61 T + 2721 \\
 5: & \quad \Delta G_5 = -7,04 T + 457 = \Delta G_{\text{IV}} \\
 6: & \quad \Delta G_6 = 0,73 T - 1554
 \end{aligned}$$

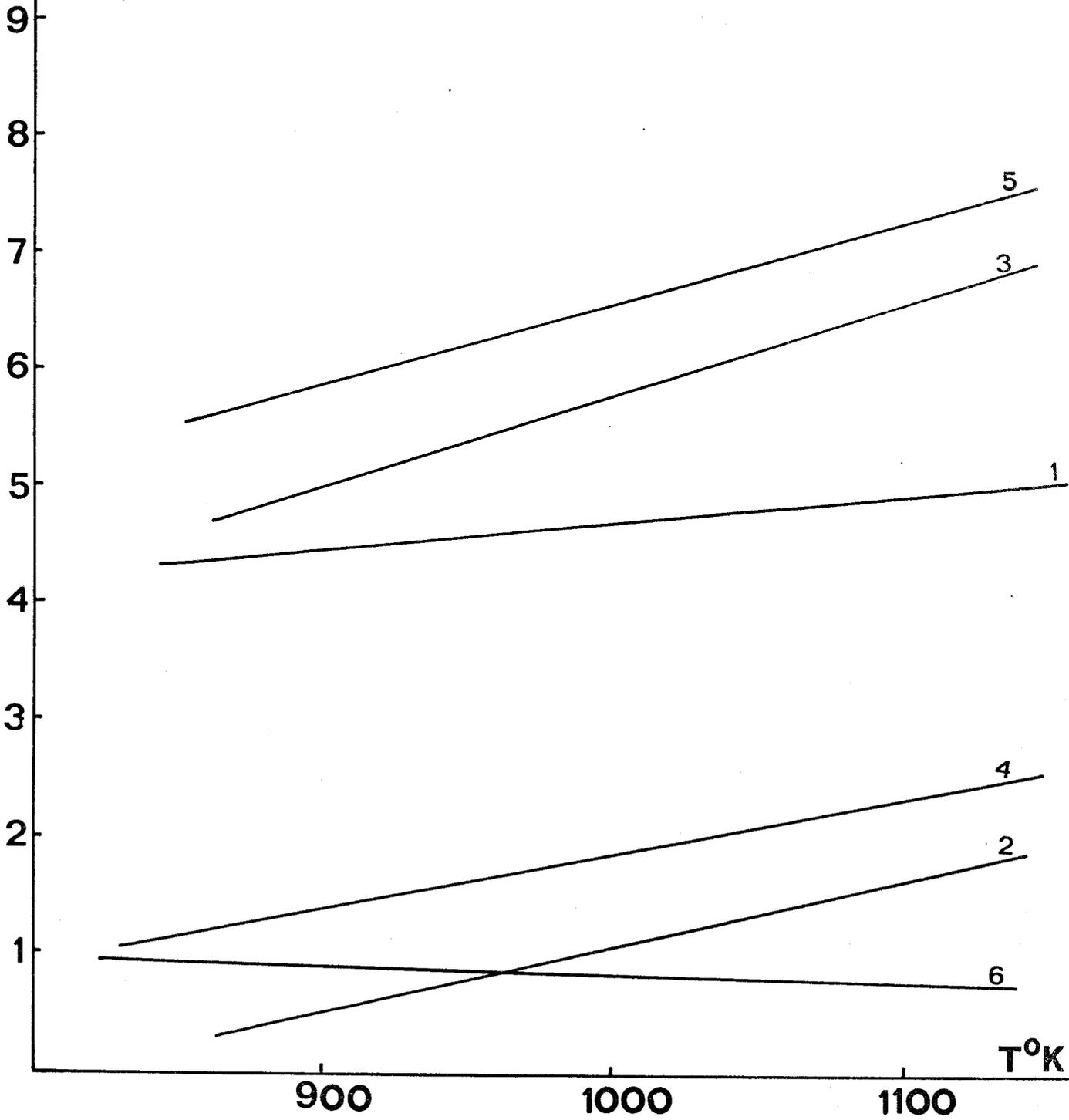
Les courbes représentatives de ces équilibres sont tracées figure 10. L'enthalpie libre de formation des sulfates I, II et IV à partir des éléments plomb, soufre et oxygène peut se calculer soit à partir d'une des réactions caractérisant les huit équilibres mesurés expérimentalement, soit par calcul obtenu des trois valeurs de  $\Delta G$  déterminées pour les trois sulfates basiques à partir de PbO et PbSO<sub>4</sub>. Il suffit pour cela de connaître l'enthalpie libre de formation de PbO et PbSO<sub>4</sub> que l'on trouve dans les tables.

$$\text{PbO} \quad \Delta G = -53300 + 25,7 T \quad \text{KUBASCHEWSKI, EVENS (15)}$$

$$\begin{aligned}
 \text{PbSO}_4 \quad \Delta G = & +8,944 T - 14,82 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,725 \cdot 10^5 T^{-1} + 35,67 T \log T - \\
 & - 230720 \quad \text{LLOYD (13)}
 \end{aligned}$$

$RT \log P_{SO_2}$   
Kcal

FIGURE 10



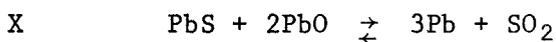
Les  $\Delta G$  de formation des trois composés I, II et IV sont portés dans le tableau V

TABLEAU V

	$\Delta G_I$ par équation 1	$\Delta G_{II}$ par équation 3	$\Delta G_{IV}$ par équation 5
900°K	-174771	-205481	-266722
1000°K	-163534	-190898	-246853
1100°K	-149707	-176329	-227164

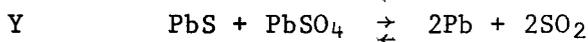
Ces valeurs calculées sont toutefois entachées de l'incertitude liée à celle qui règne sur l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de plomb et du sulfate de plomb neutre (1 kcal/mole).

On remarque que parmi les huit équilibres existant dans le système Pb - S - O aucun ne fait intervenir la réaction X par laquelle on a coutume de caractériser la réaction de formation du plomb:



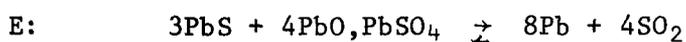
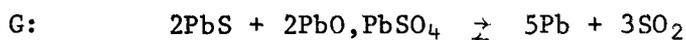
Par simple lecture du diagramme ternaire Pb - S - O représenté figure 6, on s'aperçoit qu'un mélange initial PbS - 2PbO se trouve situé dans le triangle Pb - PbS - IV pour  $T < 733^\circ\text{C}$  et dans le triangle Pb - PbS - II pour  $T > 733^\circ\text{C}$ . La réaction  $\text{PbS} + 2\text{PbO}$  se fera avec libération de plomb, mais également avec formation de sulfate dibasique et tétrabasique suivant la température.

Un autre équilibre métastable, producteur de plomb métallique est l'équilibre Y



Un mélange PbS-PbSO<sub>4</sub> se trouve situé dans le triangle Pb - PbSO<sub>4</sub>- I. La réaction PbS - PbSO<sub>4</sub> se fera avec libération de plomb, mais ne sera pas complète comme le voudrait le schéma Y: il y aura également formation de sulfate de plomb monobasique.

Les seuls équilibres stables générateurs de plomb métal sont:



Toutefois, on peut calculer l'enthalpie libre de formation des deux réactions X et Y

$$X = \frac{E - D}{3} \quad \Delta G_X = -50,29 T + 57765$$

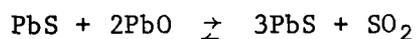
$$Y = \frac{5A + 2B + 14G}{35} \quad \Delta G_Y = -85,38 T + 96550$$

Les courbes  $RT \log P_{SO_2} = f(T)$  respectives des équilibres X, Y et B sont tracées figure 11.

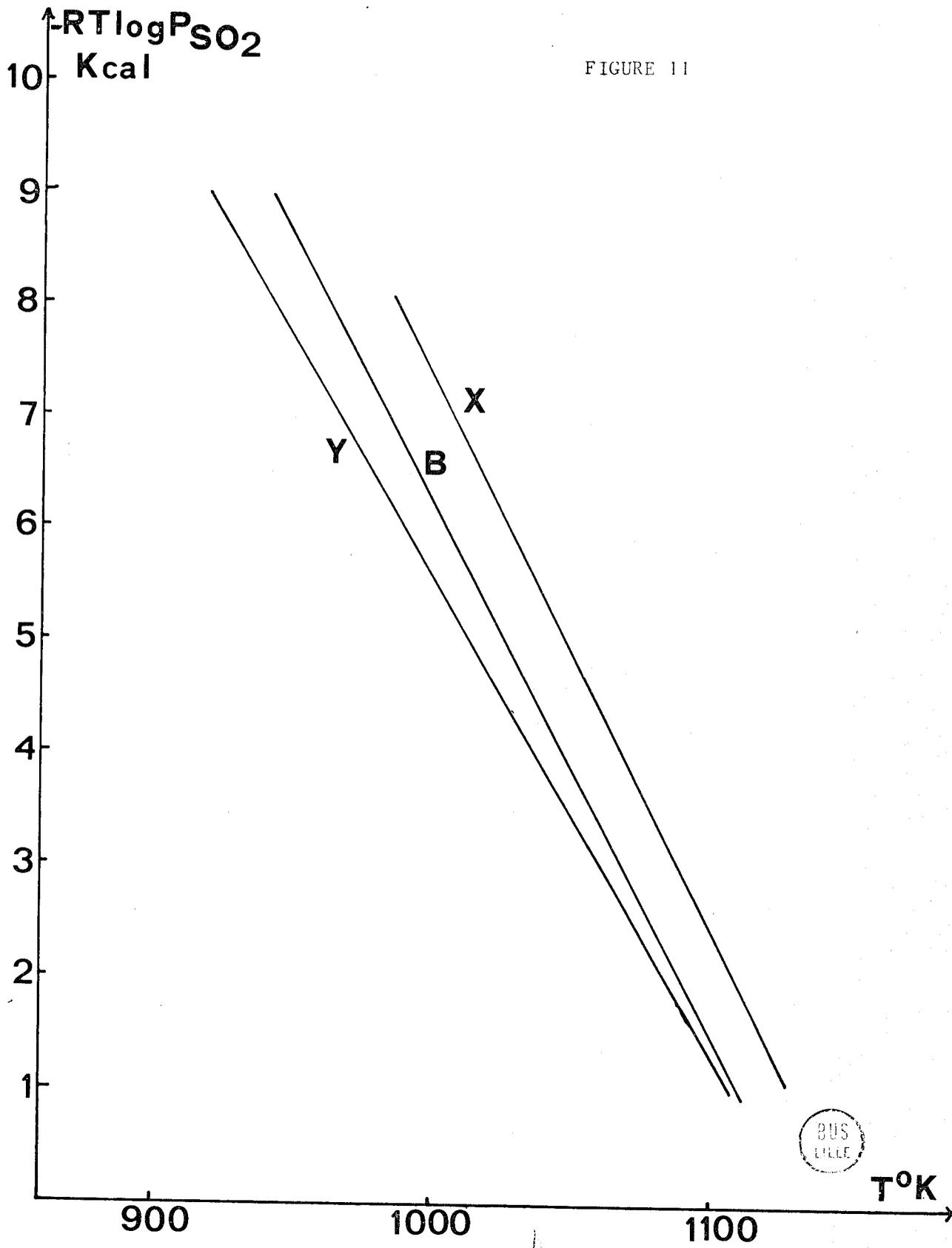
Les enthalpies libres des réactions X et Y sont inférieures à celle de l'équilibre B, ce qui confirme la métastabilité des équilibres X et Y.

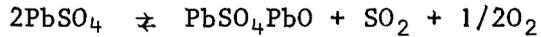
#### e - Discussion

L'étude du système Pb - S - O permet d'affirmer la métastabilité de l'équilibre classique



et la grande stabilité des sulfates de plomb. Cependant, la représentation des phénomènes sur un diagramme  $RT \log P_{SO_2} = f(T)$  ne permet pas de rendre compte de tous les phénomènes que l'on peut observer dans le traitement des minerais de plomb. Il est nécessaire de faire intervenir les pressions d'oxygène en représentant les équilibres bivariants par des réactions telles que:





ou



Sur un diagramme  $\log P_{\text{SO}_2} = f(\log P_{\text{O}_2})$ , les équilibres bivariants sont caractérisés par des droites. L'intersection de trois courbes bivariantes a lieu en un point qui correspond à un des équilibres univariants de la figure 5. Les régions comprises entre deux courbes correspondent au domaine de stabilité d'un seul composé. Il est alors très facile de déterminer la pression de  $\text{SO}_2$  permettant de passer d'un composé à un autre pour une pression d'oxygène donnée et inversement.

KELLOG et BASSU ont construit un tel diagramme à 1100°K d'après les résultats qu'ils ont obtenus dans leur étude.

Nous nous proposons de construire le même diagramme à 800°C, température à laquelle ont été effectuées les réactions sous  $\text{SO}_2$  par la méthode dynamique. Il est nécessaire pour tracer un tel diagramme d'après les résultats des figures 7, 8 et 9, de connaître la pression d'équilibre de la réaction:



à 1073°K:

$$\Delta G_1 = 51448 \rightarrow \log P_{\text{O}_2} = -10,48$$

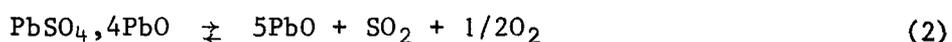
L'équilibre (1) est indépendant de la pression de  $\text{SO}_2$  ce qui se traduit par une droite verticale pour la courbe représentative de la réaction (1) dans le diagramme  $\log P_{\text{SO}_2} = f(\log P_{\text{O}_2})$  de la figure 12.

L'oxyde de plomb n'est en équilibre avec le plomb métal que pour une pression de  $\text{SO}_2$  inférieure à celle de l'équilibre D. A 1073°K, la pression de  $\text{SO}_2$  pour la réaction D est telle que

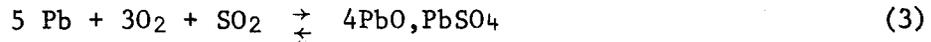
$$\log P_{\text{SO}_2} = -1,69$$

Cette pression représente la limite supérieure de la réaction (1). On a alors trois phases en équilibre: Pb, PbO et  $4\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ .

Au point D deux réactions différentes ont lieu: soit la réaction de décomposition du sulfate tétrabasique:



soit la formation du composé IV à partir de plomb



Les constantes d'équilibre de ces deux équations peuvent être calculées à partir des données au point D

$$\text{Log } P_{\text{SO}_2} = -1,69 \qquad \text{Log } P_{\text{O}_2} = -10,48$$

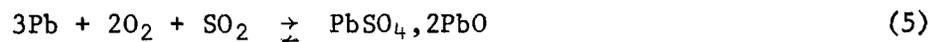
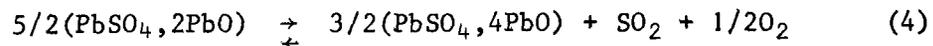
$$\text{Log } K_2 = \text{Log } P_{\text{SO}_2} + 1/2 \text{Log } P_{\text{O}_2} = -6,93$$

$$\text{Log } K_3 = -\text{Log } P_{\text{SO}_2} - 3\text{Log } P_{\text{O}_2} = -33,13$$

Les expressions  $\text{Log } K_2$  et  $\text{Log } K_3$  permettent de construire les droites (2) et (3).

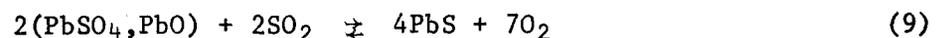
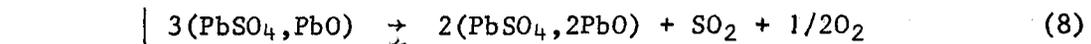
L'équilibre entre le plomb et le sulfate tétrabasique n'est stable que pour une pression de  $\text{SO}_2$  inférieure à celle de la réaction H. La ligne 3 atteint sa limite quand  $\text{Log } P_{\text{SO}_2} = -1,28$ , pression d'équilibre de H à  $1073^\circ\text{K}$ .

Du point H deux autres équilibres se produisent:



Les constantes d'équilibres sont alors déterminées comme précédemment.

De même les points G, B et A sont atteints et les différents équilibres tracés figure 11 ont pour équations:



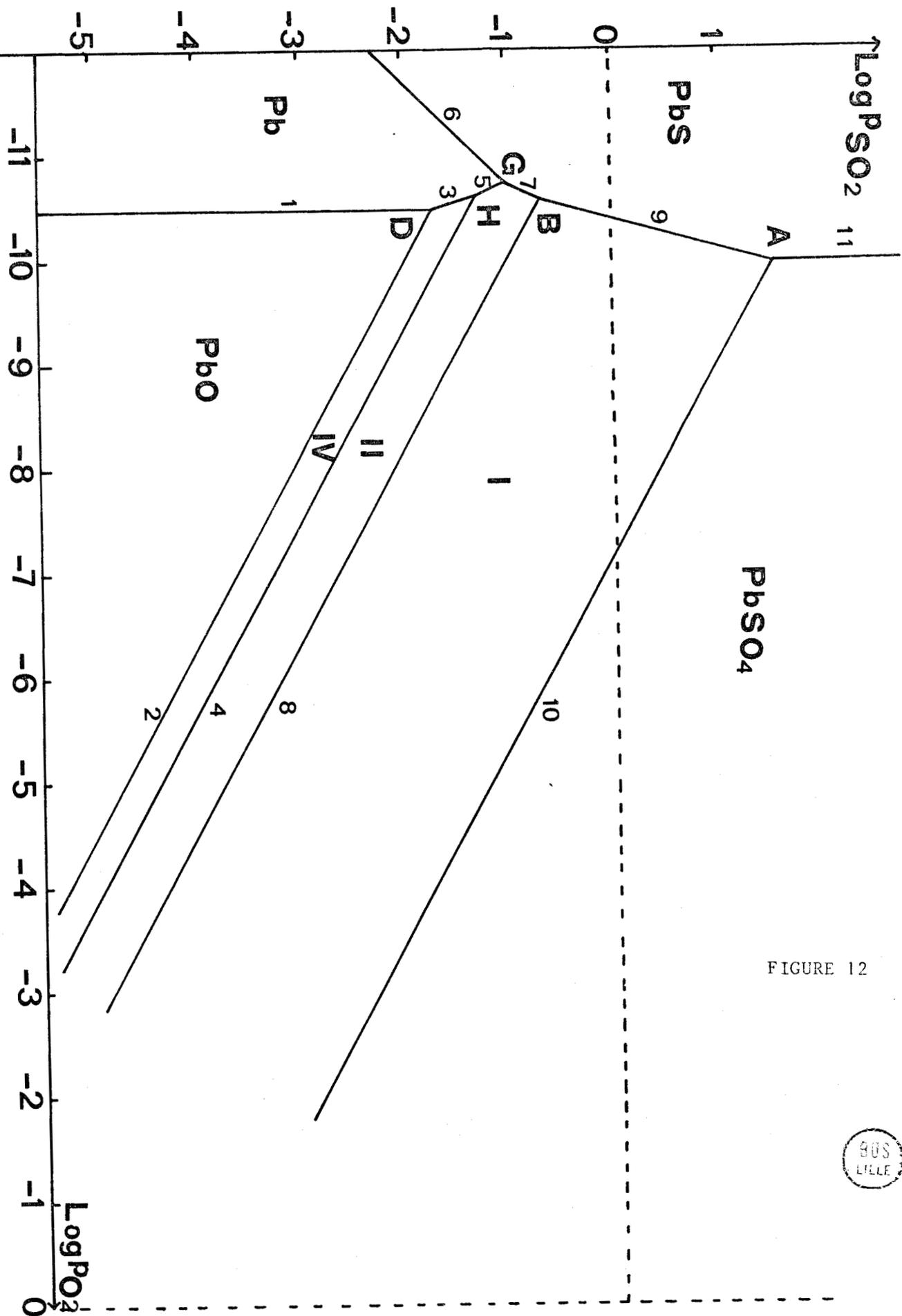
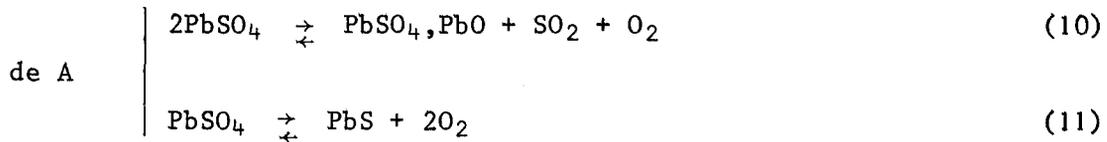


FIGURE 12





L'équilibre 11 est également, comme l'équilibre 1, indépendant de la pression de  $\text{SO}_2$ . La pression d'oxygène à l'équilibre est calculable à partir de l'expression:

$$\text{à } 1073^\circ\text{K} \quad \text{Log } K_9 = 7\text{Log } P_{\text{O}_2} - 2\text{Log } P_{\text{SO}_2} = -72,77$$

$$\text{pour (11)} \quad \text{Log } P_{\text{SO}_2} = -0,55 \text{ pour l'équilibre A}$$

$$\text{Log } P_{\text{O}_2} = -10,55 \quad P_{\text{O}_2} = 10^{-10,55}$$

Il suffit donc d'une pression d'oxygène très faible pour faire passer le sulfure de plomb en sulfate de plomb, d'où la production importante des composés sulfatés en métallurgie où les pressions d'oxygène sont nettement supérieures.

On remarque également à la lecture d'un tel diagramme que le passage de  $\text{PbO}$  à  $\text{PbSO}_4$  se fait par passage aux trois sulfates basiques, sous des pressions de  $\text{SO}_2$  dont la valeur minimum est fixée par la ligne 2, pressions qui sont très faibles.

Le plomb n'est stable que pour une pression d'oxygène inférieure à celle déterminée par la ligne 1 ( $P_{\text{O}_2} = 10^{-10,48}$  atmosphère).

C - THERMOGRAVIMETRIE

a - PbS et PbO sous azote

Les expériences en statique ont montré qu'une quantité appréciable de PbS se volatilise et se dépose par transport sur les parties froides du tube laboratoire sous forme de cubes et d'aiguilles monocristallines. Il nous est apparu intéressant de faire une cinétique de la volatilisation du sulfure de plomb sous azote et de la comparer à celle de l'oxyde de plomb jaune à la même température.

La volatilisation commence instantanément pour les deux composés avec une vitesse supérieure pour le sulfure de plomb ce qui est en bon accord avec la littérature.

Le thermogramme reproduit figure 13 montre l'importance de celle-ci à 800°C pour des prises d'essai de 18 mg.

Vitesse initiale pour PbS: 20 mg/h.  
pour PbO: 2,2 mg/h

b - Pb sous SO<sub>2</sub>

Le thermogramme n° 1 de la figure 14 concernant une prise d'essai d'environ 18 mg fait apparaître un gain de poids rapide et important. Le cliché de diffraction des rayons X du produit obtenu sous SO<sub>2</sub> pur, au bout de 25 heures, montre la formation du sulfate neutre de plomb et du sulfate monobasique. Ce résultat confirme donc que la sulfatation par SO<sub>2</sub> se fait par passage aux sulfates basiques.

Sur la figure 12 nous remarquons que sous une pression de SO<sub>2</sub> de une atmosphère (soit  $\text{Log } P_{\text{SO}_2} = 0$ ), le plomb réagit avec formation de sulfure, de sulfate monobasique ou de sulfate neutre suivant la température et la pression d'oxygène existant dans le SO<sub>2</sub>. Le fait de trouver du sulfate neutre et du sulfate monobasique montre que celle-ci est supérieure à  $10^{-7,15}$  atmosphère. Le calcul théorique montre que la pression d'oxygène

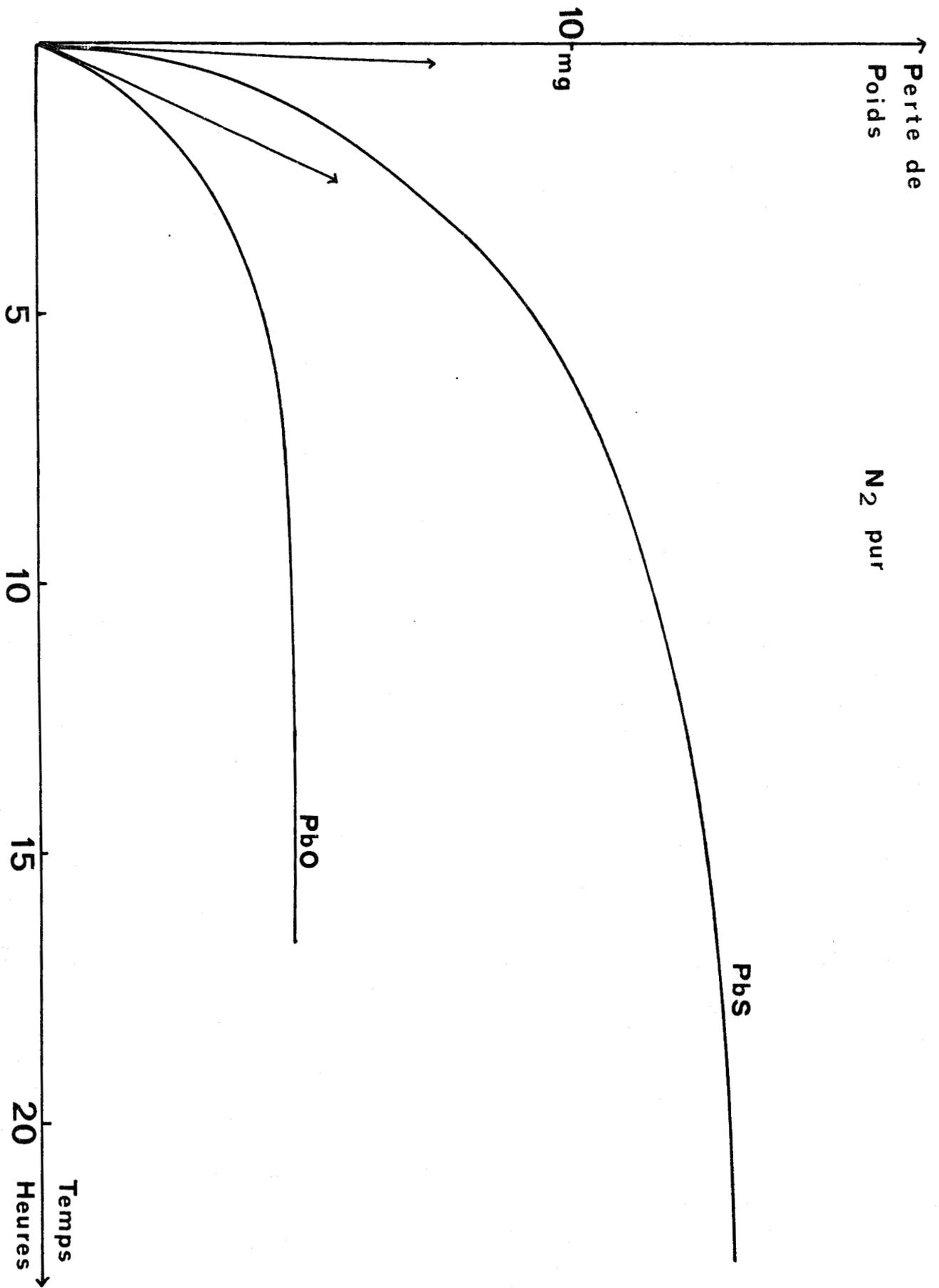


FIGURE 13

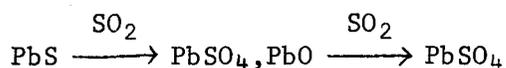


dans SO<sub>2</sub> pur à cette température (800°C) est de 10<sup>-8,84</sup> atmosphère. L'anhydride sulfureux commercial utilisé présente donc des traces d'oxygène comme impuretés qui, bien que faibles en valeur absolue, déplacent considérablement les équilibres.

c - PbS sous SO<sub>2</sub>

Le sulfure de plomb sous SO<sub>2</sub> pur à 800°C ne se volatilise pas mais conduit directement au sulfate neutre. En diminuant la pression partielle de SO<sub>2</sub>, par exemple par dilution avec l'azote, la réaction conduit aux sulfates basiques et éventuellement à l'oxyde de plomb pour P<sub>SO<sub>2</sub></sub> très faible. A 800°C sous une pression de SO<sub>2</sub> = 0,21 atmosphère, le sulfure de plomb nous donne le sulfate monobasique. La courbe 2 de la figure 14 représente pour la même prise d'essai de 18 mg, à 800°C, la cinétique de la réaction de PbS avec SO<sub>2</sub> pur.

La période d'induction est importante, environ huit heures, puis la prise de poids varie rapidement jusqu'à atteindre un plafond qui correspond à la formation de sulfate neutre mais aussi d'un peu de sulfate monobasique, ce qui confirme, comme le montre la figure 12, que l'on a d'abord formation du composé I puis du sulfate neutre:



Ces deux étapes ne sont pas visibles sur le thermogramme n° 2 de la figure 14.

d - Réactivité des sulfates basiques sous SO<sub>2</sub>

Les essais sont effectués toujours à la même température de 800°C sur des prises d'essai de 18 mg.

Dans le cas de PbO pur à 800°C, la prise de poids est beaucoup plus importante que pour PbS avec une réaction très rapide au départ et une période d'induction négligeable. La prise de poids rapide correspondrait à la formation du sulfate monobasique, après passage aux sulfates tétra et dibasiques. Puis il semble que le sulfate monobasique se sulfate lentement, ce

qui correspondrait à la partie en pente douce de la courbe 3 de la figure 14. En effet, le produit final analysé par diffraction des rayons X, est du sulfate neutre de plomb.

Le passage par les différents sulfates, que prévoit la figure 11, est trop rapide pour être visible sur le thermogramme.

Les sulfates basiques placés sous anhydride sulfureux pur conduisent tous au sulfate neutre suivant des temps plus ou moins longs, avec une anomalie pour le composé II pour lequel semble se former une couche protectrice puisque la réactivité avec  $\text{SO}_2$ , rapide au début, s'arrête puis reprend au bout d'un certain temps.

#### D - PILES

Deux types de piles peuvent être utilisées pour mesurer des pressions de gaz à l'équilibre dans le système à base de plomb. Ce sont :

$\text{Fe} / \text{Pb liquide} // \text{laitier} / \text{Pt}, \text{O}_2$  ( $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm.}$ )

$\text{Me} / \text{MeO} // \text{électrolyte solide} // \text{Pb, laitier} / \text{Pt}$  où Me = métal

Dans la deuxième chaîne, l'électrolyte le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à la chaux, qui malheureusement ne résiste pas à l'oxyde de plomb, ce qui limite son intérêt.

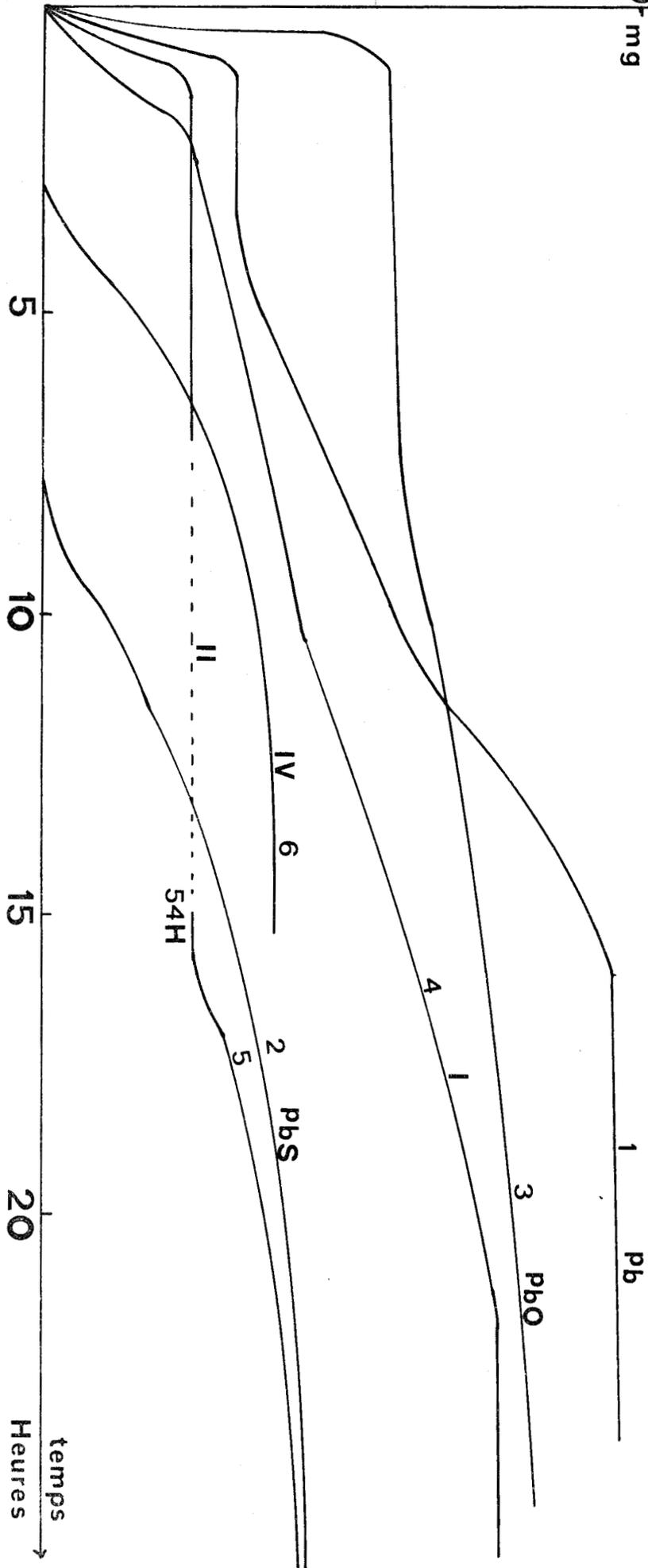
Nous avons donc utilisé la première méthode, déjà employée avec succès par REMY (6) pour l'étude des silicates de plomb, puis du système  $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Toutefois il faut remarquer que jusqu'ici, cette méthode n'avait été mise en oeuvre que pour des laitiers ne comportant que des oxydes fondus, ce bain liquide servant d'électrolyte conducteur d'ions  $\text{O}^{--}$ .

La transposition de ce schéma à des réactions ne faisant pas intervenir d'oxydes seuls peut être l'objet de réserves qui, nous le verrons, seront en partie fondées. La conduction dans les laitiers à base de sulfate

gain de poids

10 mg

FIGURE 14



de plomb est différente de celle des bains à base de PbO et d'oxydes.

### Mesures des forces électromotrices

Le laitier choisi est le sulfate tétrabasique de plomb en raison de sa stabilité à l'air et de son point de fusion relativement accessible ( $T_f = 895^\circ\text{C}$ ).

Plusieurs autres conditions nécessaires à la réalisation d'une telle pile ont été réunies:

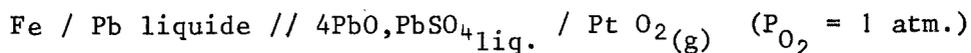
- La faible miscibilité du plomb et du sulfate tétrabasique à l'état fondu.

- La densité différente du métal ( $d = 11,341 \text{ g/cm}^3$  à  $20^\circ\text{C}$ ) et de ses sulfates ( $d = 7,07 \text{ g/cm}^3$  pour le sulfate monobasique) fait que l'on obtient deux couches distinctes des deux phases quand elles sont fondues.

- La réversibilité des phénomènes

Cependant seul le type de conduction et la nature des grandeurs mesurées pouvaient faire l'objet de réserves au départ. La conception même de la pile nous permet d'émettre l'hypothèse que la conduction à l'intérieur de cette cellule se fait par transfert d'ions  $\text{O}^{--}$ , la différence de potentiel mesurée est alors due à la différence entre le potentiel oxygène existant à l'électrode de référence ( $P_{\text{O}_2} = 1$  atmosphère) et le potentiel oxygène existant à l'électrode indicatrice (potentiel à l'équilibre plomb - laitier); les électrons sont en principe transportés par les ions  $\text{O}^{--}$ .

La force électromotrice de la pile



a été mesurée entre  $1140^\circ\text{K}$  et  $1300^\circ\text{K}$ . Pour effectuer ces mesures, la pile est placée au milieu du four vertical, la température se situant aux environs de  $800^\circ\text{C}$ . La température est alors augmentée jusqu'à atteindre la fusion du sulfate tétrabasique, le plomb étant déjà liquide. A la fusion, la force électromotrice, instable lorsque le laitier était solide, croît brusquement. Le barbotage d'oxygène commence alors de façon que la pression

reste toujours de une atmosphère d'oxygène. La mesure se fait une fois que la stabilité de la f.e.m. est obtenue. L'équilibre s'établit rapidement.

Le tableau VI donne les résultats expérimentaux corrigés du potentiel du couple platine - fer.

TABLEAU VI

T°K	1140	1195	1201	1217	1229	1245	1247	1265	1285	1299
E <sub>mv</sub>	110	120	122	123	124	127	128	132	132	136

Sur la figure 15 sont portées les forces électromotrices en fonction de la température.

Les électrons sont portés par les ions  $O^{2-}$ . A l'électrode de platine on a :



$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_1}{|O^{2-}|^2}$$

A l'électrode de fer :



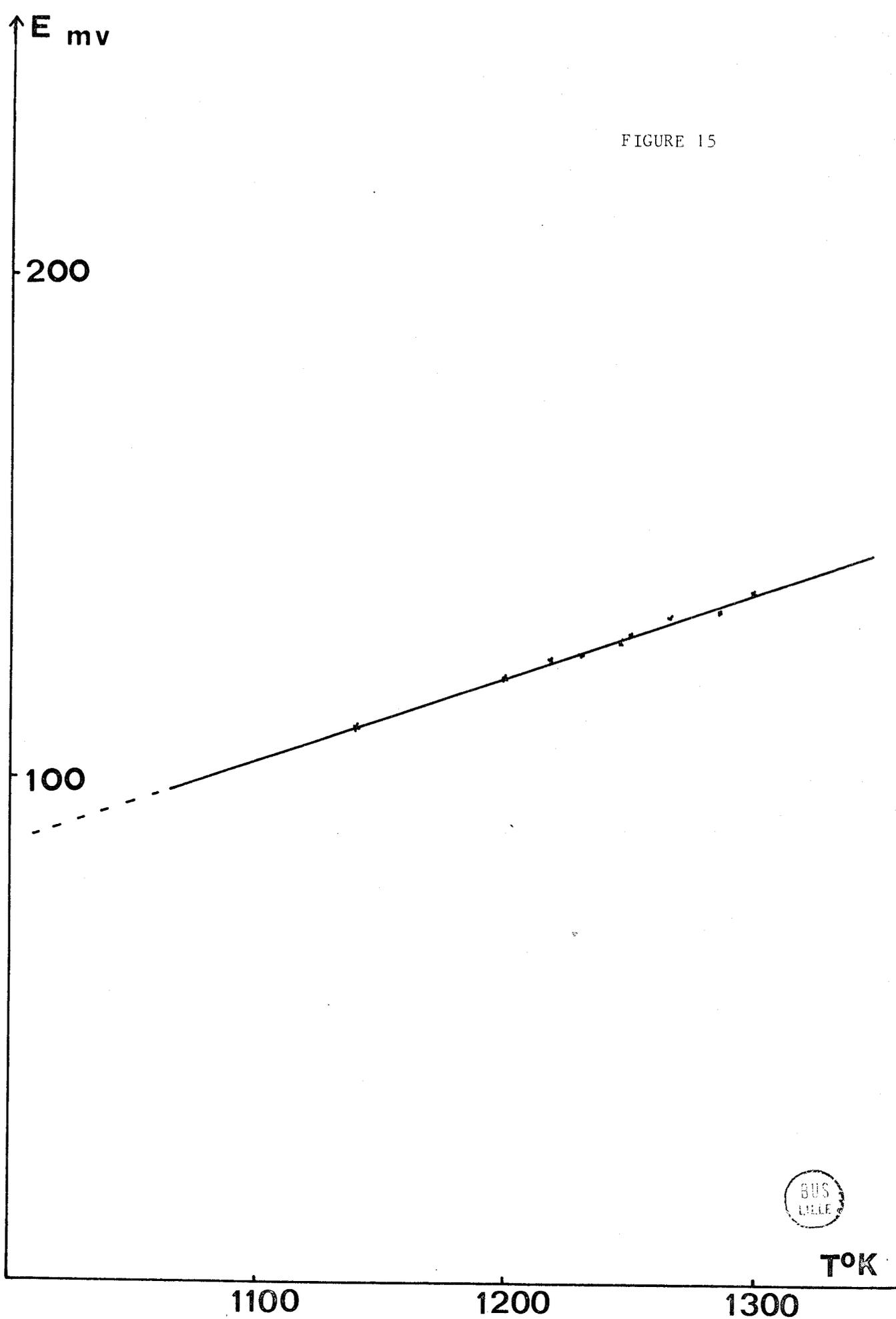
$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_2}{|O^{2-}|^2}$$

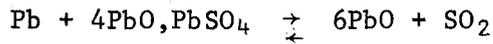
$$E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{4F} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

$$(P_{O_2})_1 = 1 \Rightarrow E = -\frac{RT}{4F} \text{Log} (P_{O_2})_2$$

Or l'équation de la réaction :

FIGURE 15





fait intervenir une pression de  $\text{SO}_2$  au lieu d'oxygène. Ceci laisse donc supposer que la  $(P_{\text{O}_2})$  mesurée est due à l'oxygène de l'anhydride sulfureux.

Considérons la réaction de formation d'une molécule de  $\text{SO}_2$



$$\Delta G = -86520 + 14,48 T$$

$$= -RT \text{Log } K_p$$

$$\text{log} \frac{P_{\text{SO}_2}}{(P_{\text{O}_2})(P_{\text{S}_2})^{1/2}} = \frac{86520}{4,575 T} - \frac{17,48}{4,575}$$

Or  $P_{\text{O}_2} = 2P_{\text{S}_2}$  si l'anhydride sulfureux est pur

$$\text{Log} \frac{P_{\text{SO}_2} \sqrt{2}}{(P_{\text{O}_2})^{3/2}} = \frac{18911}{T} - 3,82$$

$$\boxed{\text{Log } P_{\text{SO}_2} = \frac{3}{2} \text{Log } P_{\text{O}_2} + \frac{18911}{T} - 3,97} \quad (1)$$

Or

$$E = -\frac{RT}{4F} \text{Log } P_{\text{O}_2}$$

$$\boxed{\text{Log } P_{\text{O}_2} = -\frac{92240 E}{4,575 T}} \quad (2)$$

L'expression (1) fournit  $\text{log } P_{\text{O}_2}$  à partir des pressions partielles d'anhydride sulfureux mesurées directement par les méthodes d'équilibres, tandis que l'expression (2) fournit  $\text{Log } P_{\text{O}_2}$  déduit des forces électromotrices.

A  $1100^\circ\text{K}$ , nous obtenons respectivement:

$$- \text{d'après la relation (1): } \text{log } P_{\text{O}_2} = -9,80$$

- d'après la relation (2):  $\log P_{O_2} = -1,89$

Le désaccord est total. Les forces électromotrices mesurées sont environ cinq fois plus faibles que prévu.

Cette différence est peut-être due à l'existence d'une conduction électronique importante à l'intérieur de la pile. Des études ultérieures seront donc nécessaires afin de vérifier cette hypothèse, en mesurant le nombre de transfert ionique de l'électrolyte.

#### E - CONCLUSION

Les équations des équilibres existant dans le système Pb - S - O ont été déterminées expérimentalement à l'exception de l'équilibre F que l'on obtient par calcul. Les phases existant lors de ces différents équilibres sont parfaitement connues.

L'enthalpie libre de formation des trois sulfates basiques à partir de PbO et PbSO<sub>4</sub> est déterminée en fonction de la température. L'enthalpie libre de formation des mêmes sulfates à partir des éléments plomb liquide, soufre et oxygène est alors facilement obtenue, connaissant les grandeurs thermodynamiques relatives à la formation de l'oxyde de plomb jaune et du sulfate neutre.

La construction d'un diagramme  $\log P_{SO_2} = f(\log P_{O_2})$  à partir des mesures expérimentales de la pression d'anhydride sulfureux en fonction de la température, permet de mieux saisir les phénomènes se produisant lors de la réduction des minerais de plomb.

Les mesures de volatilisation et de réactivité avec SO<sub>2</sub> ont permis de comparer l'importance des volatilisations de sulfure de plomb et d'oxyde de plomb qui posent de nombreux problèmes et d'explorer les domaines d'existence des différents composés du diagramme  $\log P_{SO_2} = f(\log P_{O_2})$ .

La méthode des piles galvaniques semble ne pas être applicable aux laitiers à base de sulfates, ceux-ci possèdent vraisemblablement une conduction électronique non négligeable.

CHAPITRE III

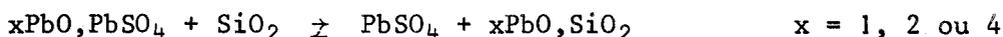
SYSTEME Pb - S - O - SiO<sub>2</sub>



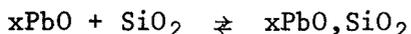
La méthode statique de mesures des pressions d'anhydride sulfureux employée à l'étude des mélanges plomb - sulfates de plomb ou sulfure de plomb - sulfates de plomb, peut s'appliquer aux mêmes mélanges en présence de silice, à condition que le gaz libéré ne soit formé que d'anhydride sulfureux.

La silice ajoutée peut réagir de deux manières:

- soit en se combinant aux molécules d'oxyde de plomb libres ou combinées sous forme de sulfates basiques, par destruction de ces derniers pour former des silicates de plomb suivant la réaction:



ou



Dans ce cas, la silice aura pour effet d'augmenter le domaine de stabilité de l'oxyde de plomb en réduisant son activité, ce qui se traduira par un déplacement des courbes d'équilibres vers les basses pressions ou vers les hautes pressions de  $\text{SO}_2$  suivant le sens de la réaction.

- soit en formant des solutions solides avec  $\text{PbO}$  ou  $\text{PbSO}_4$ .

Dans une première étape, une étude sous  $\text{SO}_2$  pur permettra d'examiner le comportement des silicates de plomb sous atmosphère d'anhydride sulfureux.

## A - BIBLIOGRAPHIE

### a - Le système PbO - SiO<sub>2</sub>

En raison des quantités importantes de silice rencontrées dans les minerais de plomb, de nombreux travaux ont porté sur l'étude cristallographique des différents composés susceptibles de se former, leurs analyses étant rendues difficiles par la nature vitreuse des silicates de plomb et par la complexité des réactions qui présentent en plus, la particularité de n'être jamais complète. D'autres recherches se sont intéressées aux relations activités - compositions dans ce système, soit par des méthodes classiques, soit par la méthode des piles, et ont permis d'accéder à l'enthalpie libre de formation des silicates de plomb.

Parmi les différents silicates de plomb proposés dans la littérature, trois composés sont aujourd'hui généralement admis. Ce sont les composés  $4\text{PbO}, \text{SiO}_2$ ;  $2\text{PbO}, \text{SiO}_2$  et  $\text{PbO}, \text{SiO}_2$  mis en évidence par GELLER, CREAMER et BUNTIG (17) en 1934. Un quatrième composé,  $3\text{PbO}, 2\text{SiO}_2$  est signalé par BEREZKINA et CHIZIKOV (18) et BILLHARDT (19).

La structure de ce dernier silicate serait celle de la barysilite, composé minéral répondant à la formule  $\text{Pb}_8, \text{X}(\text{Si}_2\text{O}_7)$  où  $\text{X} = \text{Mn}, \text{Mg} \dots$  OTT et MAC LAREN (20) confirment l'existence des quatre silicates précédents.

La barysilite est instable au-dessous de  $585 \pm 15^\circ\text{C}$  et l'alamosite ( $\text{PbO}, \text{SiO}_2$ ) en-dessous de  $525 \pm 15^\circ\text{C}$ .  $\text{PbSiO}_3$  présente deux variétés allotropiques H et T, la transition H  $\rightleftharpoons$  T ayant lieu à  $550^\circ\text{C}$ . BILLHARDT (19) observe également, par analyse thermique différentielle pour l'orthosilicate de plomb ( $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ) trois températures de transition se situant vers  $615^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ .

$\text{Pb}_4\text{SiO}_6$  présente trois variétés allotropiques, la transition  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  se situe à  $725^\circ\text{C}$  et la transition  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  vers  $155^\circ\text{C}$  (la forme  $\alpha$  est ici la forme haute température).

Enfin un cinquième silicate de formule  $3\text{PbO}, \text{SiO}_2$  a été signalé et serait stable aux températures inférieures à  $430^\circ\text{C}$ . De ce fait il n'interviendra pas dans la suite de ce travail.

Les structures cristallines de la barysilite et de l'alamosite ont été définies récemment.

BORDEAUX et LAJZEROWICZ (21) donnent la structure de la barysilite  $Pb_3Si_2O_7$ : groupe d'espace  $R\bar{3}c$  (hexagonal) avec comme paramètres:

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

BOUCHER et PEACOR (22) donnent la structure de l'alamosite  $PbSiO_3$ : système orthorhombique, groupe d'espace  $P2/n$ , avec comme paramètres:

$$a = 11,23 \text{ \AA} \quad b = 7,08 \text{ \AA} \quad c = 12,26 \text{ \AA} \quad \beta = 113,25^\circ \\ Z = 12$$

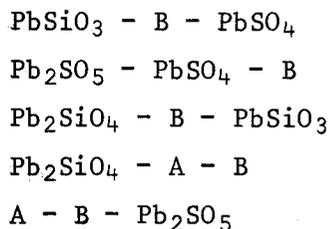
#### b - Le système $PbO - SiO_2 - PbSO_4$

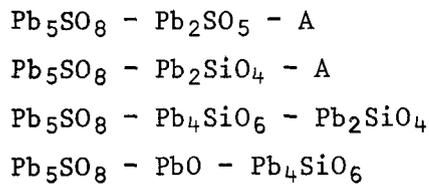
Peu de recherches ont été effectuées sur ce système. MARGULIS et KOPYLOV (2) ont essayé de déterminer les phases pouvant exister dans le système  $PbO - PbSiO_3 - PbSO_4$ , où les équilibres sont métastables.

La surface du liquidus dans le diagramme d'état métastable du système  $PbO - PbSiO_3 - PbSO_4$  comporte six régions de cristallisations primaires de  $PbO$ ;  $4PbO, PbSO_4$ ;  $2PbO, PbSO_4$ ;  $PbO, PbSO_4$ ;  $PbSO_4$  et une zone de solidification de silicate de plomb contenant du  $PbSO_4$  dissous, celui-ci n'étant pas éliminé lorsqu'on fait agir un solvant du sulfate de plomb.

Plus récemment, en 1971, V.M. MANAKOV, G.A. BUKHALOVA, V. MALTSEV (1) ont également donné le diagramme de phase dans le plan  $PbO - PbSiO_3 - PbSO_4$ . Deux composés nouveaux existeraient dans ce plan: ce serait le composé A ( $43\% PbO + 45\% PbSiO_3 + 12\% PbSO_4$ ) dont la fusion se situerait à  $773^\circ C$ , le composé B ( $20\% PbO + 68\% PbSiO_3 + 12\% PbSO_4$ ) dont la fusion est signalée à  $761^\circ C$ .

Le sulfate dibasique serait instable dans ce triangle. 9 domaines de stabilité sont ainsi définis par les triangles suivants:





B - EXPERIENCES PRELIMINAIRES

Il est intéressant, avant d'étudier l'influence de la silice sur les équilibres du système Pb - S - O de connaître les produits formés lorsqu'on soumet les trois silicates de plomb  $PbO, SiO_2$ ,  $2PbO, SiO_2$  et  $4PbO, SiO_2$  à une pression d'anhydride sulfureux d'une atmosphère à 800°C.

Des prises d'essai de 18 mg de PbO et SiO<sub>2</sub> en quantités stochiométriques ont été placées dans une nacelle à l'intérieur du four de la thermobalance sous un courant de SO<sub>2</sub>. Les produits formés, décelés par diffraction des rayons X, sont les suivants:

Produits de départ	Produits détectés aux R.X
PbO - SiO <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub>
2PbO - SiO <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub> + PbO, PbSO <sub>4</sub>
4PbO - SiO <sub>2</sub>	PbSO <sub>4</sub> + PbO, PbSO <sub>4</sub>

Aucune trace de silice n'a été retrouvé dans les produits finals. On peut donc dire que les silicates de plomb ne sont pas stables sous atmosphère de SO<sub>2</sub>, une quantité non négligeable de sulfate de plomb étant formée. La prise de poids détectée par thermogravimétrie est relativement faible.

Sur la ligne PbS - SiO<sub>2</sub> aucun composé ne semble exister ainsi que sur la ligne PbSO<sub>4</sub> - SiO<sub>2</sub>. Ce résultat a été obtenu en chauffant en tubes scellés à 660°C des proportions différentes de sulfure de plomb et de silice, puis de sulfate de plomb et de silice. Aucun composé n'est d'ailleurs signalé dans la littérature sur ces lignes de conjugaison. Il faut donc s'attendre lors de l'addition de SiO<sub>2</sub> dans les mélanges étudiés précédemment dans le chapitre II, à rencontrer les phases suivantes: PbS, SiO<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, les sulfates basiques, des silicates de plomb ou encore une solution solide de

sulfates dans les silicates de plomb. Quelques expériences effectuées au préalable à 800°C sur des mélanges d'oxyde de plomb, de sulfate de plomb et de silice ont abouti à la formation de sulfates basiques, l'analyse radiocristallographique ne faisant apparaître que des sulfates basiques moins riches en oxyde de plomb que la quantité réactionnelle initiale. On peut donc supposer que la silice a réagi avec une partie de l'oxyde de plomb initialement lié au sulfate pour donner un silicate de plomb et prévoir dès à présent que la silice a pour l'oxyde de plomb une affinité supérieure à celle du sulfate.

L'analyse radiocristallographique est insuffisante pour nous renseigner sur les phases existantes dans les mélanges. L'absorption infrarouge, quant à elle, a été inefficace. Nous avons alors eu recours à la microsonde électronique qui nous a permis, dans certains cas, de déceler la présence des solutions solides de sulfate de plomb dans les silicates et parfois de silicates seuls, mais dont le type n'a pu être précisé.

### C - ETUDE DES EQUILIBRES A, B, C, D, G ET H EN PRESENCE DE SILICE

#### a - Equilibre A + silice



Dans une première étude, l'addition de la silice dans le mélange initial de sulfure de plomb et de sulfate de plomb de l'équilibre A, a été faite de façon progressive afin d'examiner le sens de déplacement de l'équilibre. Les pressions d'équilibre ont été mesurées pour les rapports  $\text{Si}/(\text{Si} + \text{Pb}) = 0,1; 0,2; 0,3$ .

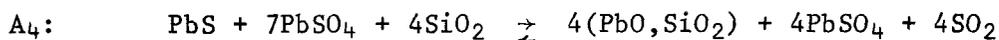
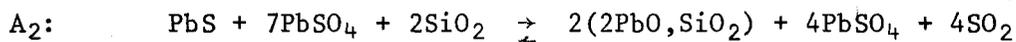
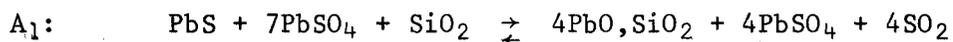
Les lectures effectuées à différentes températures sont supérieures à celles obtenues pour l'équilibre A. Les courbes d'équilibre se déplacent dans le sens qui diminue le domaine de stabilité de  $\text{PbSO}_4$  et de  $\text{PbS}$  et

qui augmente celui du sulfate monobasique, les domaines étant limités, en l'absence de silice, par la courbe A. Le déplacement de cette courbe croît avec la quantité de silice ajoutée au mélange. Les clichés de poudre des produits obtenus en fin de réaction font apparaître les raies caractéristiques du sulfate de plomb neutre et de la galène. Ce résultat peut nous faire penser que la silice ajoutée suivant les rapports  $Si/(Si + Pb) = 0,1; 0,2; 0,3$  réagit avec l'oxyde de plomb, qui doit se former dans la réaction A sous forme de sulfate monobasique, pour aboutir au silicate  $SiO_2,4PbO$ . Ce dernier, non cristallisé, n'est pas décelable aux rayons X.

Les lignes d'équilibres métastables caractérisant ces réactions séparerait le plan en deux zones: la zone d'existence du sulfate de plomb neutre et la zone d'existence du silicate de plomb.

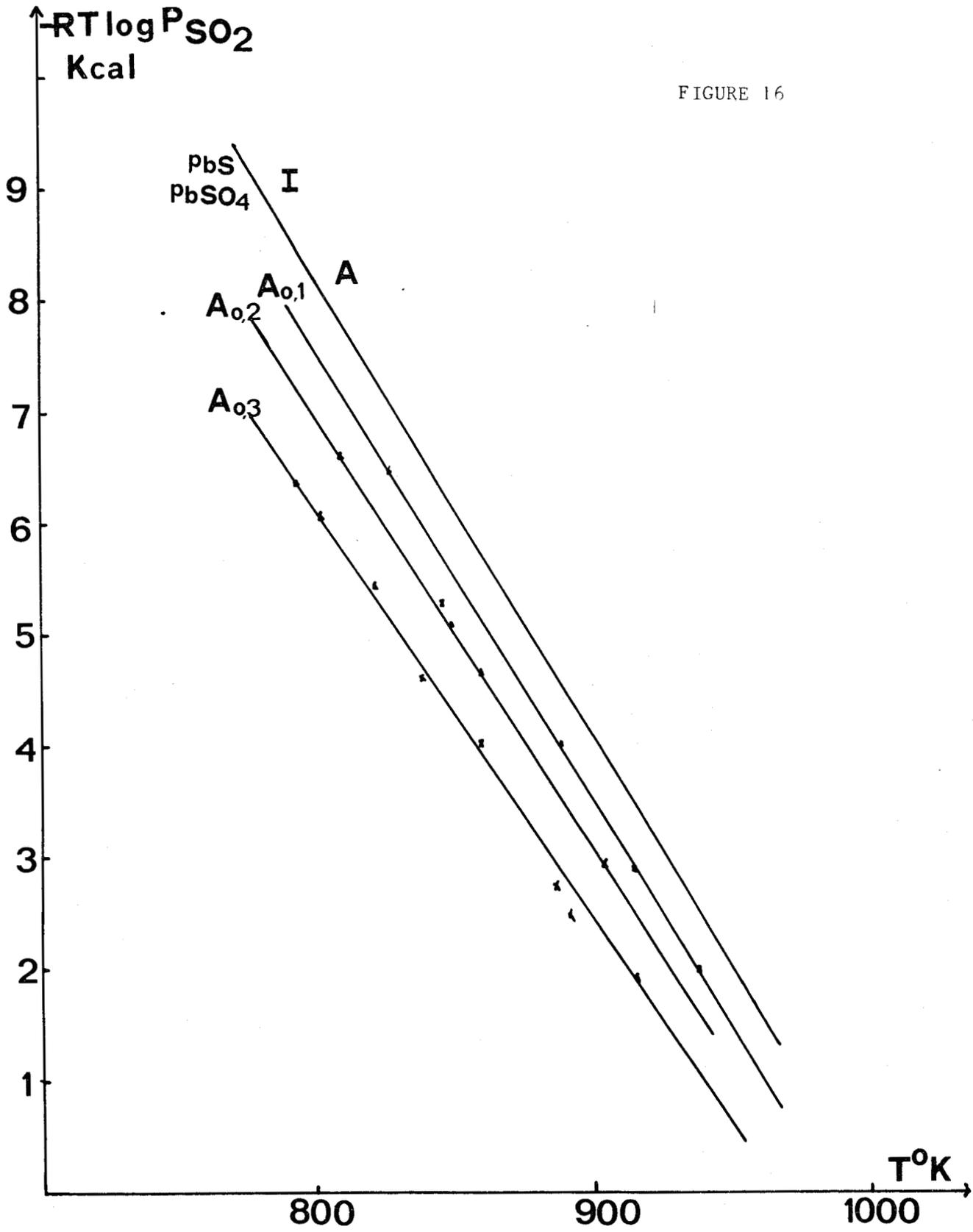
Dans le diagramme de phases proposé par MARGULIS et KOPYLOV (2), les silicates de plomb ne sont pas purs. En effet, en présence de sulfate de plomb, ils dissolvent une partie du sulfate neutre pour aboutir à une solution solide homogène de sulfate dans le silicate de plomb. Cependant il n'a pas été possible de détecter à la microsonde la présence d'un tel composé. Quelques grains de silice n'ayant pas réagi sont toutefois mis en évidence ainsi que des grains très fins dont la nature n'a pu être précisée par cette analyse.

La figure 16 représente  $-RT \log P_{SO_2}$  en fonction de la température pour les divers équilibres étudiés. L'addition de la silice dans le mélange initial de la réaction A a été faite ensuite de façon que l'on se trouve dans les conditions stoechiométriques de formation d'un des trois silicates dont l'existence est parfaitement reconnue, c'est à dire que les courbes  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_4$  devraient correspondre aux réactions suivantes:



Le mélange  $A_5$ :  $PbS + 7PbSO_4 + 5SiO_2$  correspond à un excès de silice

FIGURE 16



par rapport à la quantité nécessaire pour obtenir le composé  $\text{PbO}, \text{SiO}_2$  qui pourrait éventuellement se former.

Les courbes représentatives sont tracées sur la figure 17. On remarque que les courbes  $A_1$  et  $A_2$  sont parallèles à la courbe A dans le domaine de température étudié, par contre, les courbes  $A_4$  et  $A_5$  présentent des anomalies. La courbe  $A_4$  possède une cassure à  $825^\circ\text{K}$  avec une partie parallèle et en-dessous de la courbe  $A_2$ . La ligne  $A_5$  a la même allure que  $A_4$  avec une cassure à  $905^\circ\text{K}$  et une partie qui est voisine de la courbe A. La variation de pente à  $805^\circ\text{K}$  semble correspondre à l'apparition de la variété haute température du métasilicate de plomb: H.  $\text{PbSiO}_3$ , mais la variation est trop importante pour être attribuée à une transition. Toutefois, les analyses effectuées aux rayons X et à la sonde électronique n'ont permis de détecter que les phases  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSO}_4$  et  $\text{SiO}_2$ , une phase contenant un silicate de plomb, seul ou associé au sulfate de plomb, semble possible dans les grains très fins, mais n'a pas été détectée de façon certaine. La courbe  $A_2$  ne présente pas de variation de pente, néanmoins un mélange de silicate et de sulfate est décelé dans les produits finals. La courbe  $A_5$  présente une cassure importante à  $905^\circ\text{K}$ . les phases détectées sont le sulfure de plomb, le sulfate de plomb, un peu de sulfate monobasique et de la silice. Il est remarquable de constater que le sulfate monobasique, inexistant dans les mélanges  $A_{0,1}$ ;  $A_{0,2}$ ;  $A_{0,3}$ ;  $A_1$ ;  $A_2$ ;  $A_4$ , ce qui semble en accord avec l'hypothèse de la formation d'un silicate de plomb, réapparaisse en présence d'un excès de silice.

Dans les équilibres  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_4$ , le sulfate de plomb neutre introduit initialement, se trouve en excès et ne réagit pas dans l'hypothèse où on a formation d'un silicate de plomb. Les manipulations  $A_2$  et  $A_4$  ont donc été refaites en n'utilisant que la quantité de sulfate de plomb nécessaire à la formation de l'oxyde de plomb susceptible de réagir avec la silice, c'est à dire trois moles de  $\text{PbSO}_4$  au lieu de sept. Les pressions de  $\text{SO}_2$  obtenues permettent de tracer des droites  $-RT \log P_{\text{SO}_2} = f(T)$  confondues avec celles tracées en ajoutant un excès de sulfate de plomb.

Les équations des droites reproduites figure 17 sont les suivantes:

$$A_1: \quad -RT \log P_{\text{SO}_2} = -41,25 T + 40325$$

$$A_2: \quad - RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = -41,50 T + 39550$$

$$A_4: \quad - RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = \begin{cases} -41 T + 38600 \\ -13,9 T + 16230 \end{cases}$$

$$A_5: \quad - RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = \begin{cases} -32 T + 32525 \\ -8,5 T + 11275 \end{cases}$$

L'enthalpie libre de formation des silicates à partir de PbO et SiO<sub>2</sub> qui sont supposés se former dans les réactions A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>4</sub> à 913°K est reproduite dans le tableau VII

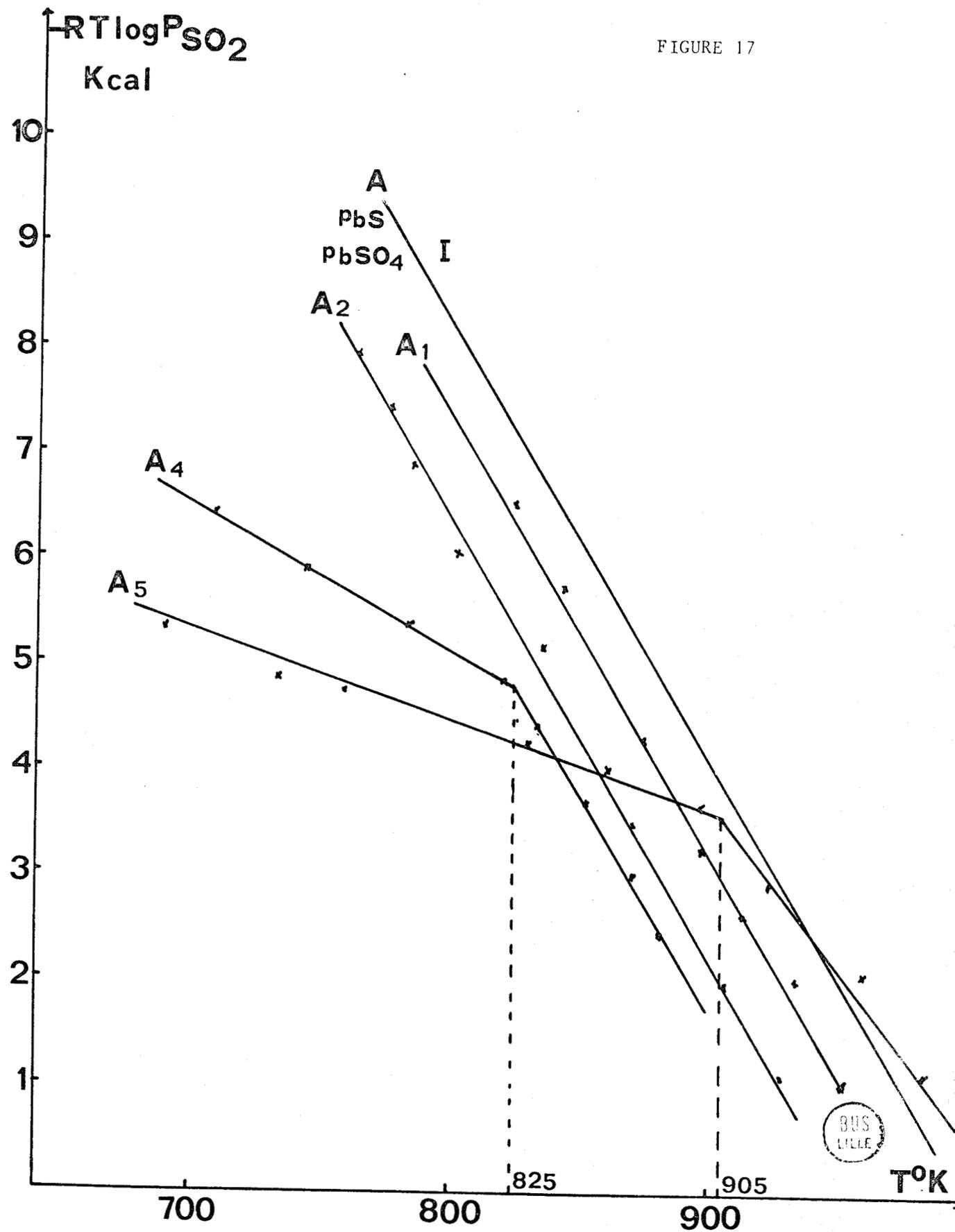
TABLEAU VII

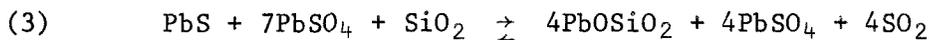
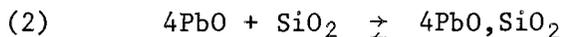
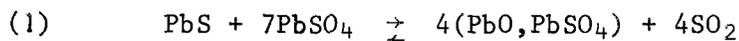
	$\Delta G$ Présente étude	$\Delta G$ KUBASCHEWSKI
$4\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 4\text{PbO}, \text{SiO}_2$	-45000 cal.	-8500 cal.
$2\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{PbO}, \text{SiO}_2$	-25560 cal.	-7500 cal.
$\text{PbO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{PbO}, \text{SiO}_2$	- 9780 cal.	-5200 cal.

Les enthalpies libres obtenues sont donc nettement inférieures à ce qu'elles devraient être. Il n'est donc pas possible, dans le cas présent d'affirmer la formation de l'un des silicates, mais on peut penser que si celui-ci se forme, il est associé à des sulfates, ce qui semble expliquer les énergies trouvées.

En tout état de cause, le principal résultat est que l'on a destruction du sulfate monobasique dans les réactions A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>4</sub> et déplacement des réactions dans le sens de la production de SO<sub>2</sub> suivant le schéma écrit pour la réaction A<sub>1</sub>:

FIGURE 17





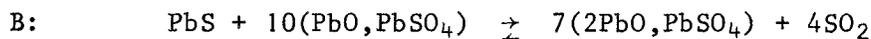
$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$\Delta G_2$  étant négatif on a alors:

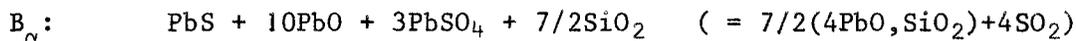
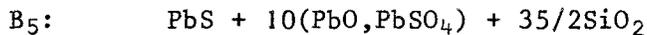
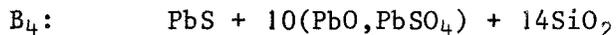
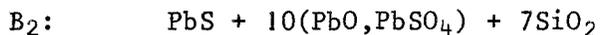
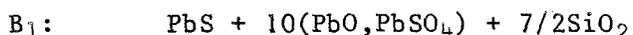
$$\Delta G_3 < \Delta G_1 \Rightarrow \text{Log} (P_{\text{SO}_2})_3 > \text{Log} (P_{\text{SO}_2})_1$$

de même pour  $A_2$  et  $A_4$ .

**b - Equilibre B + silice**



La silice est ajoutée de la même manière que précédemment, c'est à dire de façon à permettre, en supposant les réactions totales, la formation des silicates de plomb. Les courbes tracées figure 18 correspondent aux mélanges initiaux suivants:



La courbe  $B_\alpha$  a été tracée en mesurant les pressions d'anhydride sulfureux pour le mélange initial composé des quantités de réactifs suffisantes à la formation du silicate de plomb sans obtenir de sulfate de plomb

neutre dans les produits finals. Dans ces conditions, la courbe obtenue est en dessous de la courbe B mais au dessus de la courbe B<sub>1</sub>. Ceci s'explique aisément par le fait que le manque de sulfate de plomb dans les produits finals modifie l'enthalpie libre de la réaction donnant lieu à l'équilibre B<sub>1</sub>, bien que l'on devrait obtenir la formation d'un silicate de plomb.

L'analyse à la microsonde électronique détermine la présence de quatre phases solides dans les équilibres B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>4</sub>; ce sont PbS, SiO<sub>2</sub> et deux phases mélangées intimement (l'une riche en PbO et SiO<sub>2</sub> avec un peu de sulfate, et l'autre riche en PbO et PbSO<sub>4</sub>). L'équilibre B<sub>5</sub> est beaucoup plus riche en silice. On observe, pour la courbe représentative, une variation de pente qui se situe à 840°K.

Les courbes B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> sont confondues, les phases en présence sont donc identiques pour ces deux réactions.

Dans les produits de fin de réaction, aucune trace de sulfate dibasique n'a été décelée par analyse radiocristallographique, celui-ci a donc réagi avec la silice qui s'associe préférentiellement à l'oxyde de plomb. L'affinité de la silice pour l'oxyde de plomb du sulfate dibasique est supérieure à son affinité pour le sulfate monobasique qui reste stable malgré la présence de silice n'ayant pas réagi. Par conséquent, la silice s'attaque au sulfate basique de plomb le plus riche en oxyde de plomb. L'affinité de la silice pour l'oxyde de plomb est plus grande que celle du sulfate pour le même oxyde.

Les équations des droites de la figure 18 sont les suivantes:

$$B_{\alpha}: \quad - RT \log P_{SO_2} = - 45,25 T + 40150$$

$$B_1 \text{ et } B_2: \quad - RT \log P_{SO_2} = - 38,25 T + 39850$$

$$B_4: \quad - RT \log P_{SO_2} = - 44,25 T + 42050$$

$$B_5: \quad - RT \log P_{SO_2} \begin{cases} = - 35 T + 36250 \\ = - 5,75 T + 10975 \end{cases}$$

L'enthalpie libre de formation des silicates à partir de PbO et SiO<sub>2</sub> a été calculée et reproduite dans le tableau VIII.

FIGURE 18

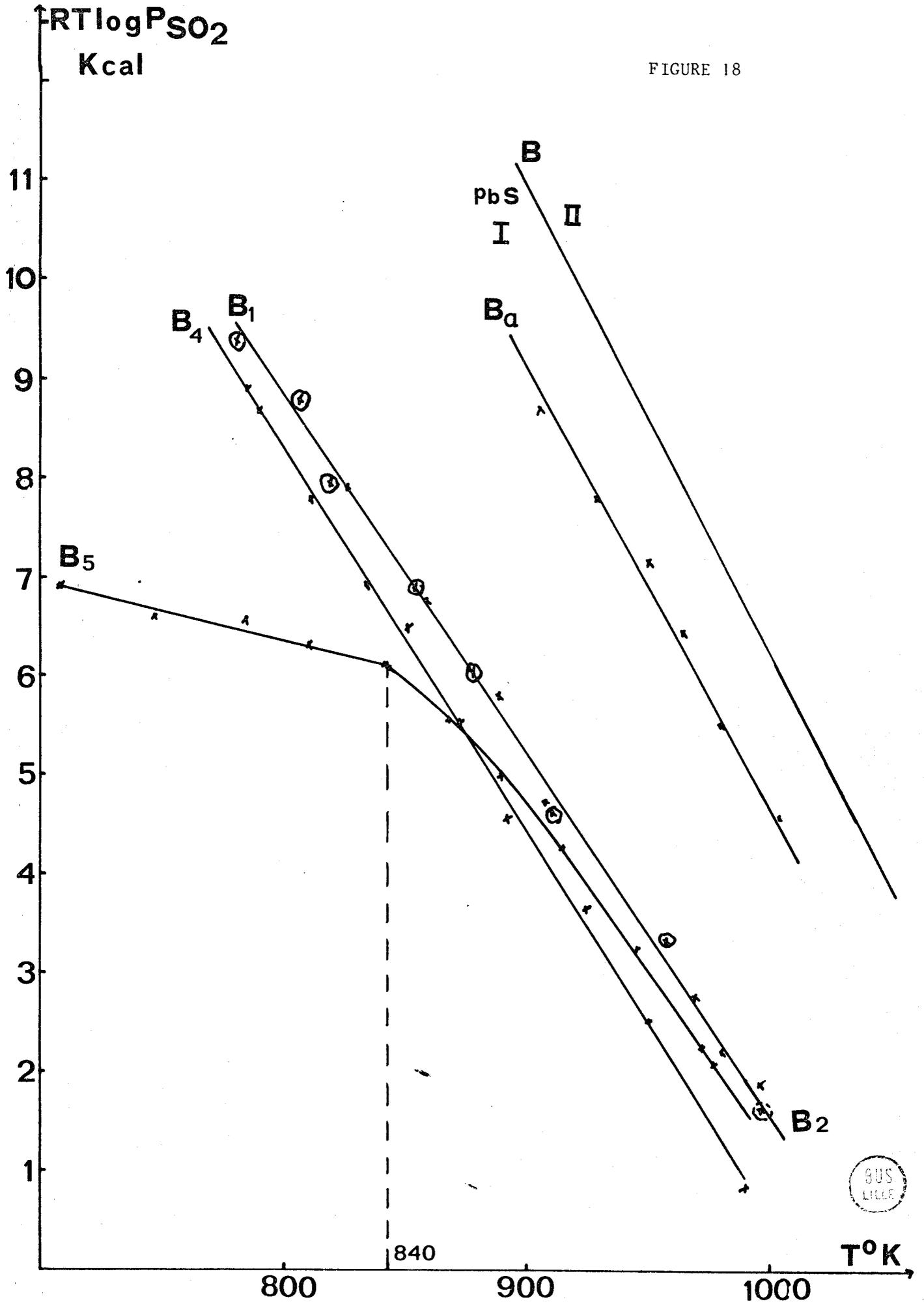
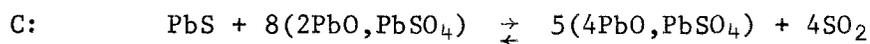


TABLEAU VIII

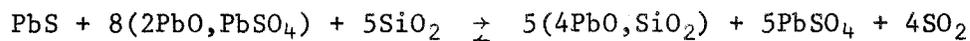
	$\Delta G$ en cal. Présente étude	$\Delta G$ en cal. KUBASCHEWSKI
$4PbO + SiO_2 \rightleftharpoons 4PbO, SiO_2$	-28075 par $B_1$ -21920 par $B_\alpha$	-8500
$2PbO + SiO_2 \rightleftharpoons 2PbO, SiO_2$	-13750	-7500
$PbO + SiO_2 \rightleftharpoons PbO, SiO_2$	- 6776	-5200

L'enthalpie libre diminue donc lorsque la quantité de sulfate de plomb présent dans la réaction augmente. En effet, l'énergie calculée par la réaction  $B_\alpha$  est plus faible que celle calculée à partir de  $B_1$ . Ceci confirmerait donc l'hypothèse qu'on ne forme pas de phase silicate pure lorsqu'on est en présence de sulfate de plomb, celui-ci n'est d'ailleurs pas isolable parmi les produits finals.

c - Equilibre C + silice



L'étude de cet équilibre a été effectuée afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle la silice s'attaque préférentiellement au sulfate basique le plus riche en plomb. La réaction est la suivante:



Celle-ci n'a été examinée que pour une température inférieure à 1008°K, l'équilibre C devenant métastable au-dessus de 1008°K. Les pressions mesurées sont plus grandes que celles de la réaction C.

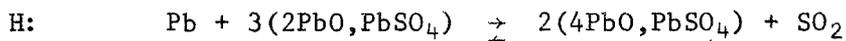
L'équation de la droite C<sub>1</sub> tracée figure 19 est:

$$- RT \log P_{SO_2} = - 31 T + 38500$$

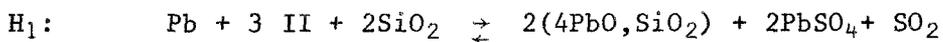
L'enthalpie libre du silicate qui devrait se former est une fois de plus inférieure à la valeur réelle, ce qui montre qu'il n'est pas pur. Ceci est confirmé par analyse à la microsonde qui révèle la présence de grains où sont associés du plomb, du silicium et du soufre, l'oxygène obligatoirement présent n'ayant pas été recherché. Sont également présents, une phase sulfate de plomb sans silice et quelques grains de silice n'ayant pas réagi. L'analyse radiocristallographique du mélange final nous révèle qu'il n'y a plus de sulfate dibasique mais du sulfate monobasique et des traces de sulfate tétrabasique (raies supplémentaires).

Ceci semble être en total désaccord avec l'hypothèse que seul est détruit le sulfate le plus riche en oxyde de plomb. On peut expliquer ce phénomène par la trempe qui a été effectuée; en effet, le sulfate dibasique, comme il a été vu dans le chapitre précédent, se décompose à 616°C en sulfates monobasique et tétrabasique, ce dernier est en partie consommé par la silice n'ayant pas réagi. On peut également retenir l'hypothèse de MANAKOV, BUKHALOVA et MALTSEV (1) selon laquelle le sulfate dibasique n'est pas stable en présence de silice.

#### d - Equilibre H + silice



Deux quantités différentes de silice ont été ajoutées à l'équilibre H pour obtenir les deux réactions suivantes:



La figure 20 représente  $- RT \log P_{SO_2} = f(T)$  pour ces deux équilibres.

FIGURE 19

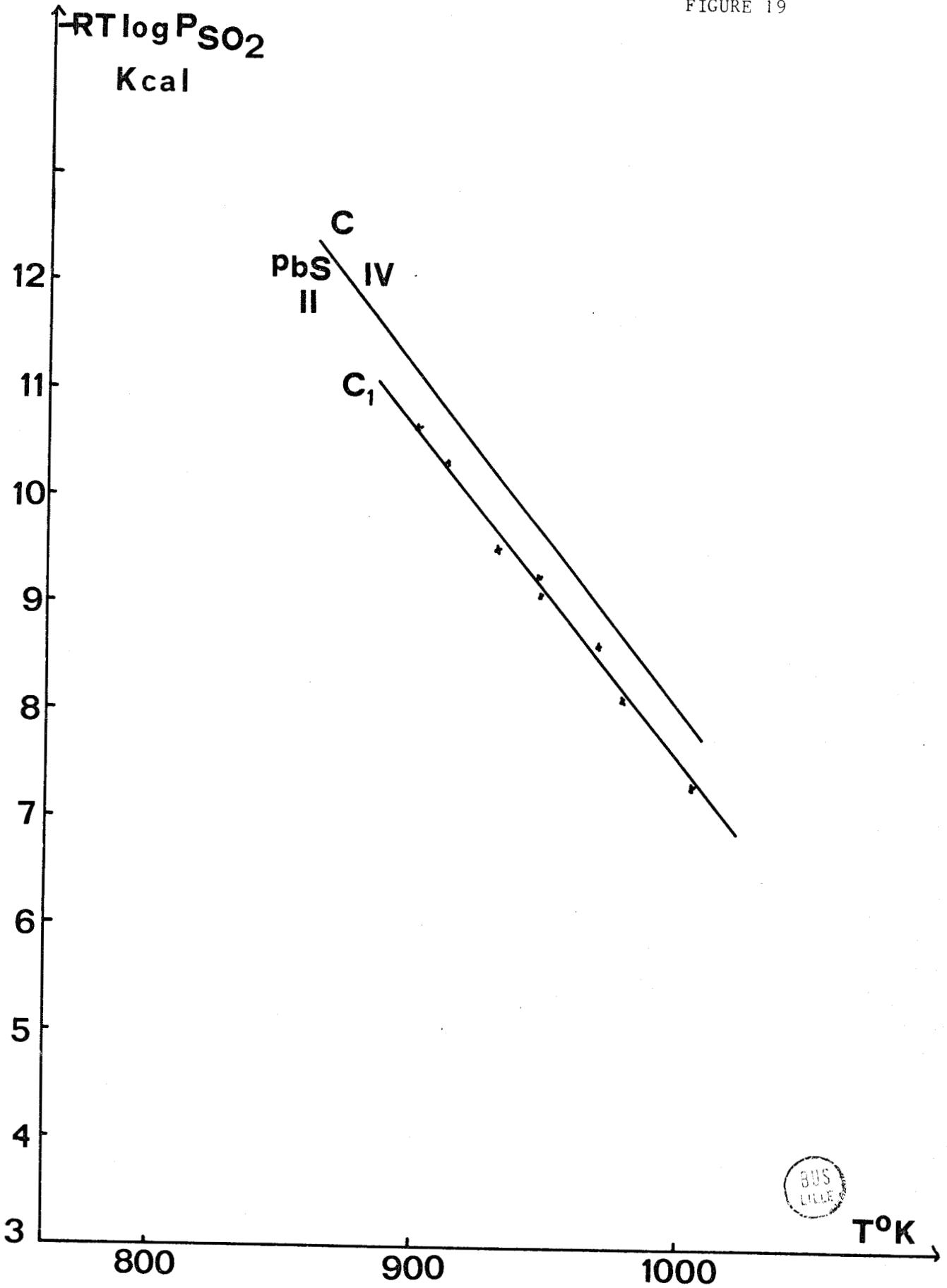
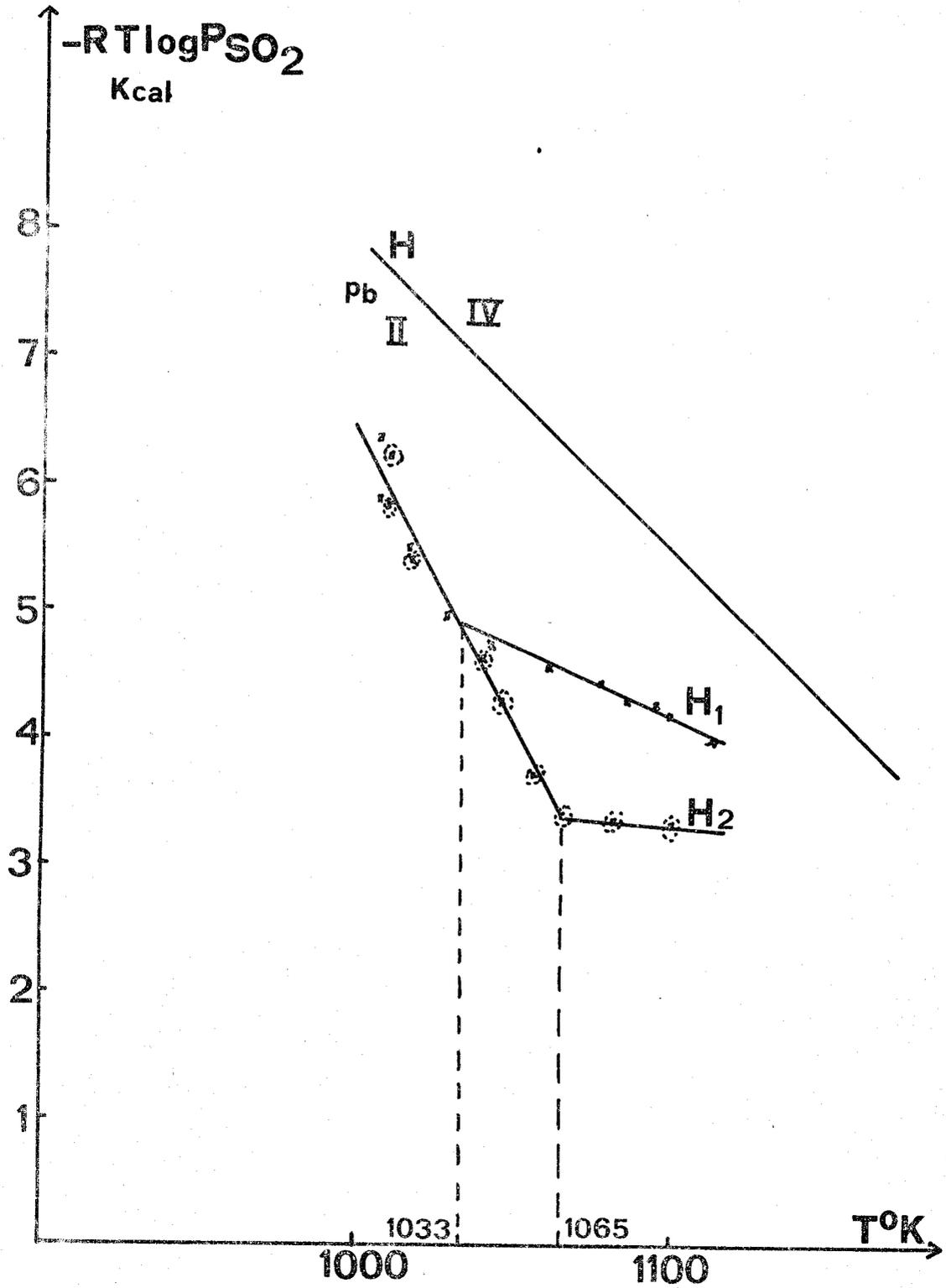
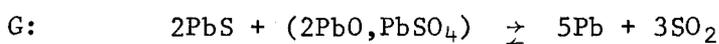


FIGURE 20



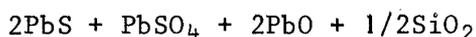
Les courbes représentatives de H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub> sont également en-dessous de celle de l'équilibre H. Elles présentent une partie commune jusque 1033°K température à laquelle H<sub>1</sub> présente une cassure. La variation de pente de H<sub>2</sub> se produit à 1065°K. Comme pour C<sub>1</sub>, la phase sulfate détectée est le sulfate monobasique au lieu du dibasique. La même explication que précédemment peut être donnée à cette anomalie. Du silicate de plomb se trouve également présent mais pas de sulfate neutre libre comme le laissent présager les réactions écrites pour H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>.

e - Equilibre G + silice

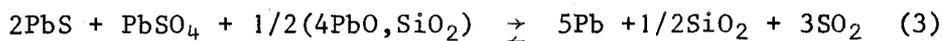
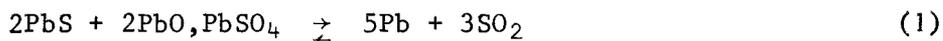


Cet équilibre possède la particularité de ne pas donner lieu à la formation de sulfate basique mais de plomb métallique.

Le mélange étudié est le suivant:



Les pressions mesurées (portées sur la figure 21) ne permettent pas de tracer une droite mais sont inférieures aux pressions mesurées pour l'équilibre G. Ce résultat confirme donc l'hypothèse selon laquelle la silice détruit les sulfates de plomb et déplace l'équilibre dans le sens de la formation d'un silicate. On le vérifie par le calcul suivant:



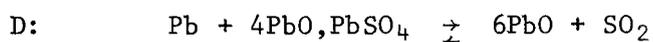
$$(3) = (1) - (2) \quad \Delta G_3 = \Delta G_1 - 1/2\Delta G_2$$

$$RT \log(P_{SO_2})_3 \Rightarrow RT \log(P_{SO_2})_1 + 1/2\Delta G_2$$

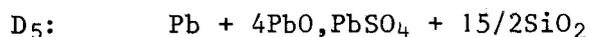
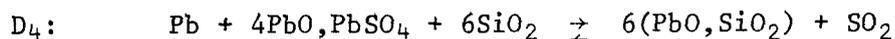
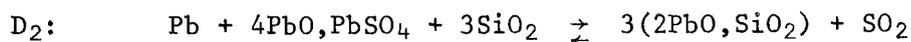
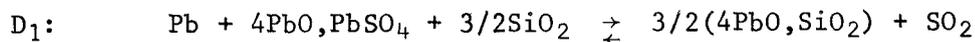
Or  $\Delta G_2 < 0 \Rightarrow \text{Log}(P_{\text{SO}_2}) < \text{Log}(P_{\text{SO}_2})$

Comme dans le cas précédent, du sulfate monobasique est retrouvé dans les produits de la réaction au lieu de sulfate dibasique. On peut l'expliquer également par le même phénomène de décomposition du sulfate dibasique lors de la trempe des produits finals ou d'instabilité en présence de silice.

f - Equilibre D + silice



Des huit équilibres existant dans le système Pb - S - O, c'est le seul où apparaît l'oxyde de plomb à l'état libre. Cet oxyde est susceptible de réagir avec la silice suivant la quantité ajoutée, pour former divers silicates:



Les courbes représentatives sont tracées figure 22. Les équations des droites sont:

D<sub>1</sub>:  $- RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = - 20,25 T + 27975$

D<sub>2</sub>:  $- RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = - 20,50 T + 24450$

D<sub>4</sub>:  $- RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = - 21,8 T + 24020$

D<sub>5</sub>:  $- RT \text{ Log } P_{\text{SO}_2} = \begin{cases} - 18,5 T + 21150 \\ - 5,85 T + 8625 \end{cases}$

FIGURE 21

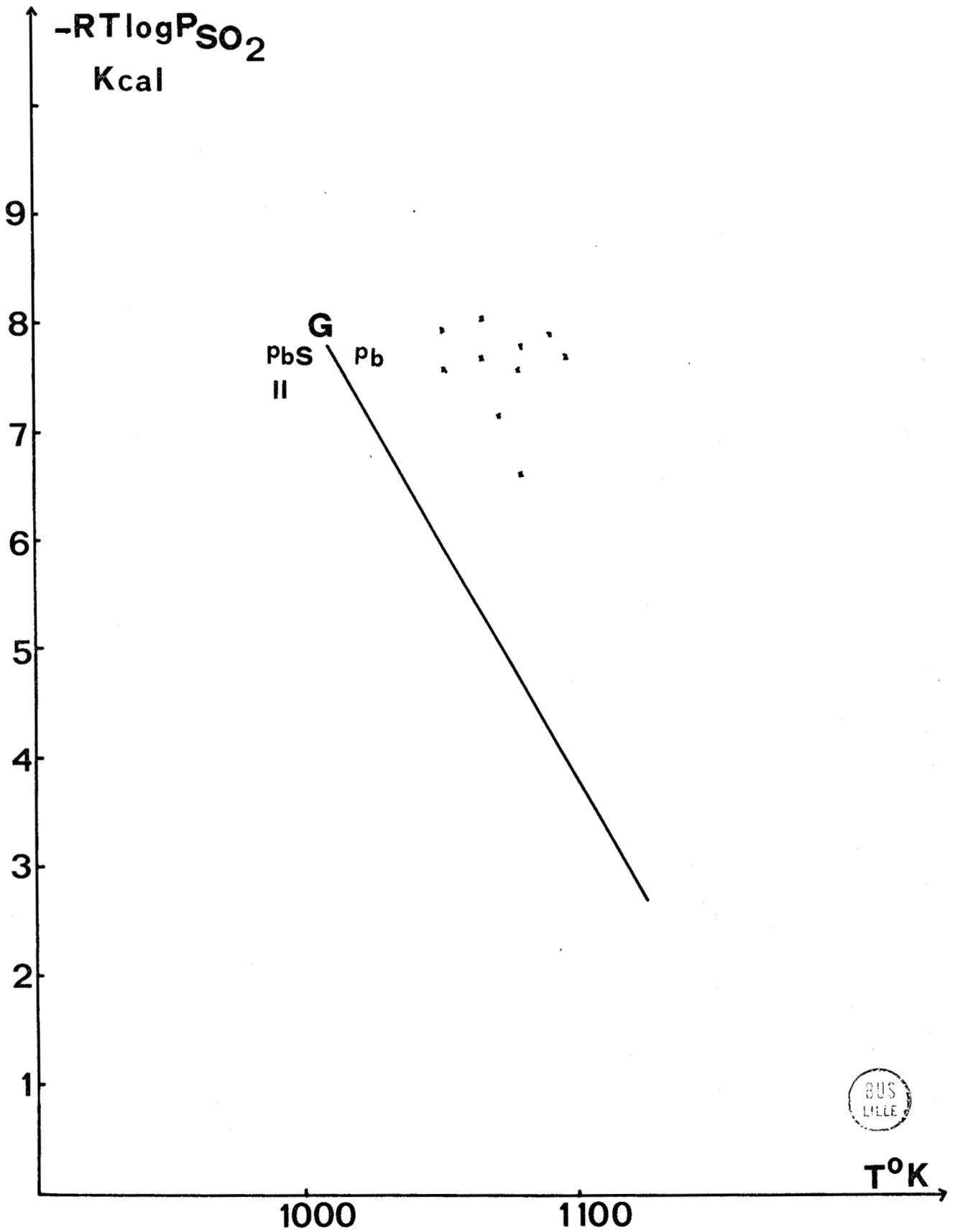
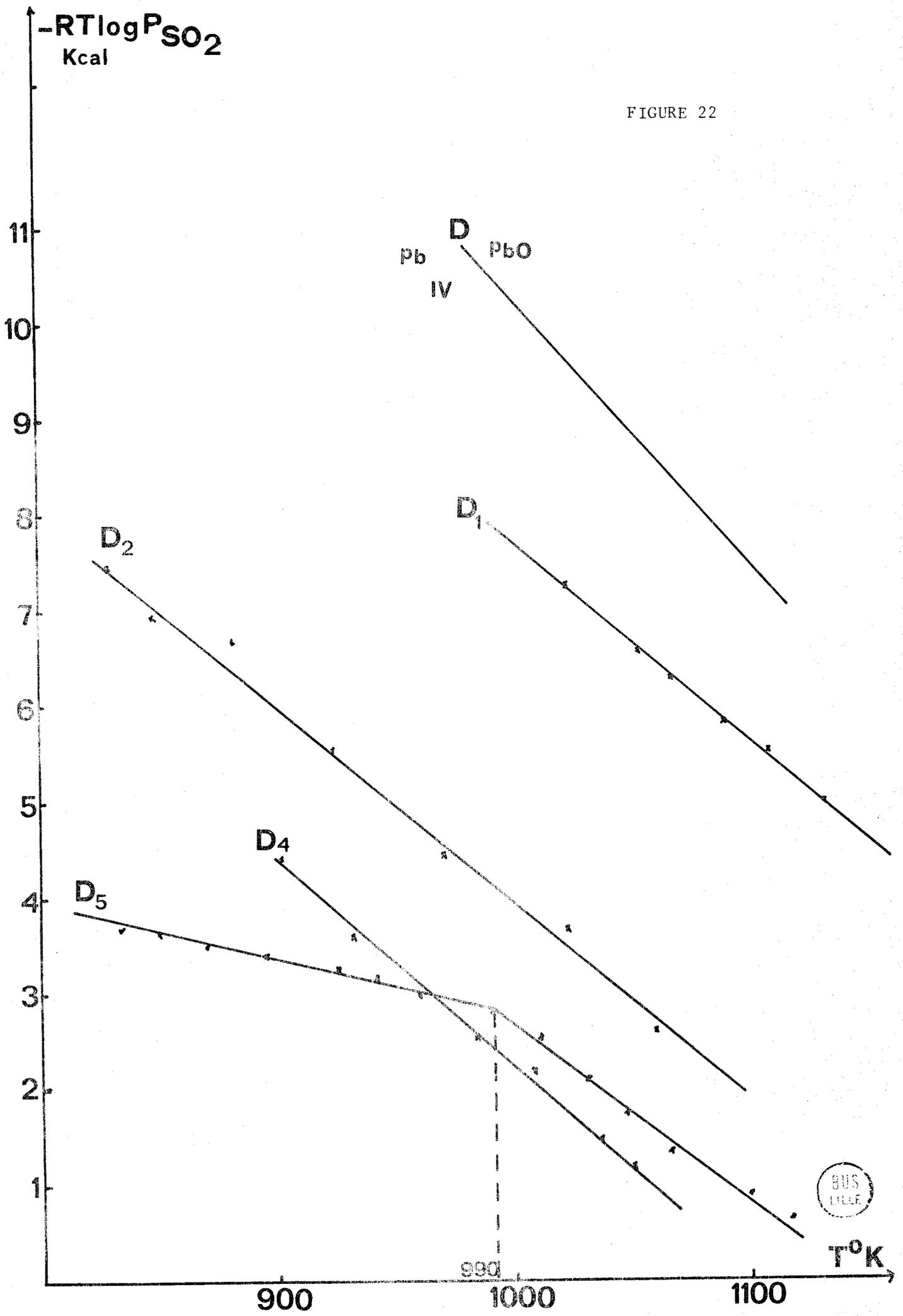


FIGURE 22



Le déplacement des courbes est ici beaucoup plus important que dans les cas précédents avec une anomalie pour l'équilibre  $D_5$  qui présente une variation de pente à  $990^\circ\text{K}$ , la portion de droite parallèle à  $D_4$  se trouvant au-dessus de celle-ci, les pressions mesurées étant plus faibles.

Les produits finals des réactions  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_4$  et  $D_5$  forment un verre jaune uniforme dont l'analyse à la microsonde a mis en évidence une seule phase constituée par des grains où l'on détecte du plomb, du silicium et du soufre. La quantité de silicium dans les grains augmente quand on passe de  $D_1$  à  $D_5$  ce qui est tout à fait logique, compte tenu des quantités initiales introduites. L'analyse aux rayons X n'a, par contre, pas permis de détecter la présence de plomb ou de sulfate tétrabasique n'ayant pas réagi. On remarque une quantité de produit final recueilli dans la nacelle beaucoup plus importante que la masse récupérée pour l'équilibre D sans silice. Il faut donc penser que l'oxyde de plomb que l'on n'avait pas pu retrouver à la fin de la réaction D, celui-ci s'étant volatilisé, est fixé par la silice ajoutée dans les mélanges et forme un silicate de plomb. Ce résultat apporte une preuve supplémentaire de la formation de l'oxyde de plomb par réaction entre le plomb métal et le sulfate tétrabasique dans l'équilibre D. L'absence de sulfate tétrabasique et de plomb dans les produits finals peut donner lieu à deux interprétations:

- La réaction est complète, le sulfate tétrabasique et le plomb ont réagi complètement.

- Le sulfate tétrabasique est instable en présence de silice et donne un silicate de plomb.

#### g - Représentation de $A_1$ , $B_1$ , $C_1$ , $D_1$ et $H_1$ dans le même plan

Les courbes  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$ ,  $D_1$  et  $H_1$  sont tracées sur la figure 23.

En plus de la cassure constatée pour la courbe  $H_1$  à  $1027^\circ\text{K}$ , on remarque l'intersection des courbes  $C_1$ ,  $D_1$  et  $H_1$  en un point X d'abscisse  $T = 970^\circ\text{K}$  et celle de  $A_1$  et  $B_1$  en un autre point Y d'abscisse  $T = 716^\circ\text{K}$ .

Au point X, quatre phases sont en équilibre avec la solution solide de sulfate et de silicate de plomb: le sulfate dibasique, le sulfate

tétrabasique, le sulfure de plomb et le plomb métal.

Au point Y coexistent cinq phases:  $\text{PbSO}_4$ ;  $\text{PbS}$ ;  $\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ ;  $2\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ ;  $\text{SiO}_2$ . Ce point Y semble être la limite d'existence du composé I. Au-dessus de Y ce sont les phases  $\text{PbSO}_4; 2\text{PbO}, \text{PbSO}_4$ ;  $\text{PbS}$ ;  $\text{SiO}_2$ ; solution solide qui doivent être en équilibre. En-dessous de  $970^\circ\text{K}$  la ligne  $D_1$  marque la limite d'existence du composé IV dont le domaine de stabilité semble être compris entre  $H_1$  et  $D_1$ .

Toutefois, on remarque certaines anomalies: en effet, l'équilibre  $G_1$  pour lequel aucune mesure précise n'a pu être effectuée, présente cependant des points qui se situent au-dessus de G, ce qui est logique, mais au-dessus de  $D_1$ , ce qui l'est moins. Cette anomalie expliquerait peut être l'impossibilité de mesurer des pressions stables pour  $G_1$ , le sulfate dibasique devant être instable au-dessus de  $H_1$ , bien que n'ayant jamais été isolé à la suite de nos équilibres. L'hypothèse que l'on peut émettre est que l'équilibre  $G_1$  est métastable. D'autre part, le domaine de  $\text{PbO}$  pur, s'il existe, est rejeté en dehors du domaine étudié vers des températures plus élevées.

Par contre, le domaine de stabilité du plomb augmente, sa limite inférieure est fixée par la courbe  $B_1$ , ce qui entraîne une région où coexistent en solution le sulfure de plomb et le plomb métallique, en plus du silicate de plomb contenant du sulfate de plomb et du sulfate dibasique.

#### h - Équilibres $A_2$ , $B_2$ , $D_2$ et $H_2$ dans le même plan

Le déplacement des courbes par la silice provoque dans ce cas, l'intersection de  $B_2$  et  $D_2$  en un point d'abscisse  $T = 823^\circ\text{K}$  sur la figure 24. Le sulfate de plomb pur existe pour des pressions supérieures à celles de l'équilibre  $A_2$  et le sulfure de plomb pour celles supérieures à celles de  $B_2$ . Le domaine d'existence du composé I est fixé par  $A_2$  et  $B_2$ . Le plomb métallique voit son aire de stabilité augmenter jusque  $B_2$ .

L'équilibre  $H_2$  est dans le cas présent au-dessus de  $D_2$  et aboutit à la formation d'une zone de stabilité du sulfate dibasique, si son existence est admise, au-dessus de la courbe  $D_2$ . Dans le cas où l'hypothèse de l'instabilité du sulfate dibasique est retenue, cette zone serait une aire de stabilité du composé I.

FIGURE 23

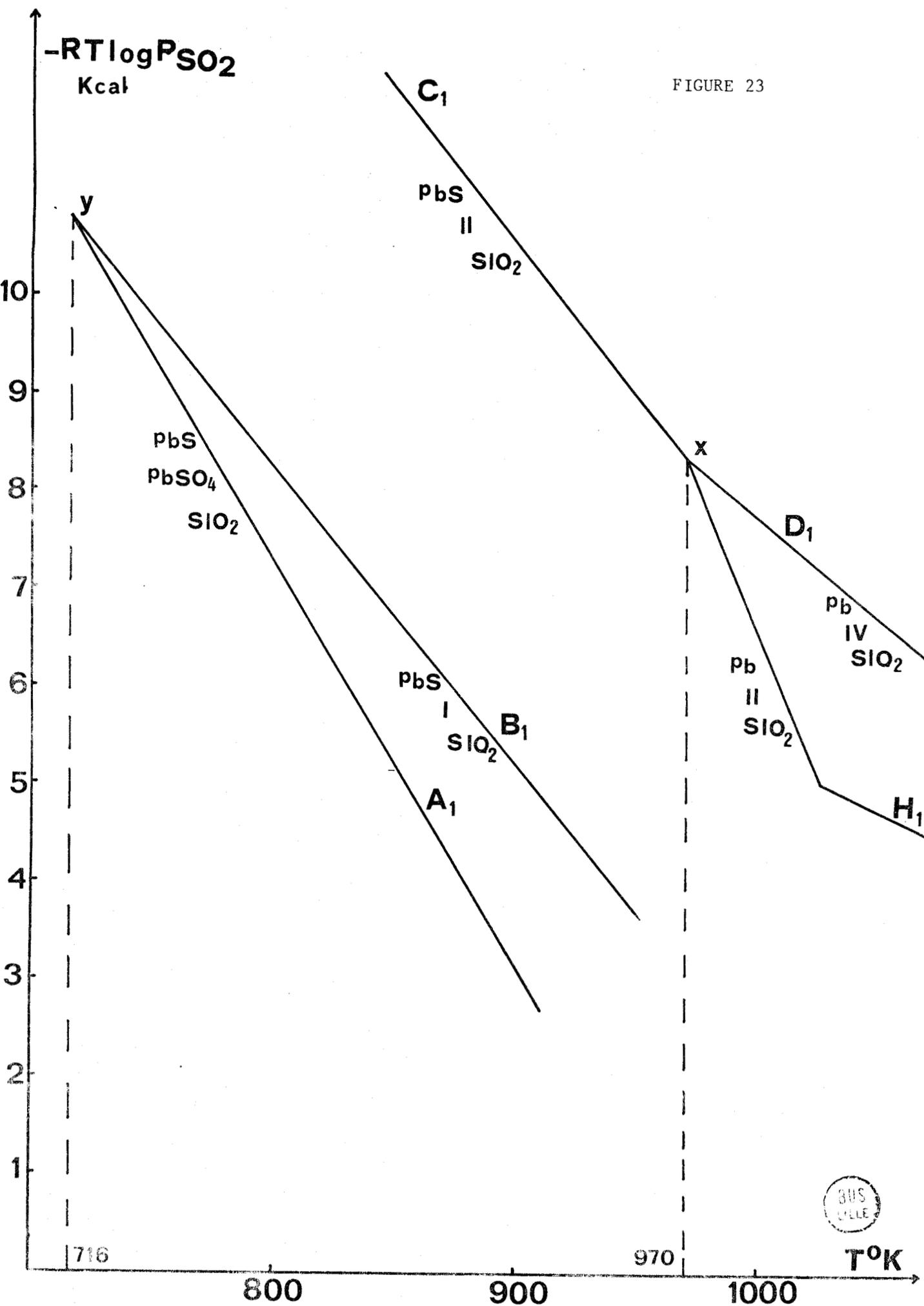
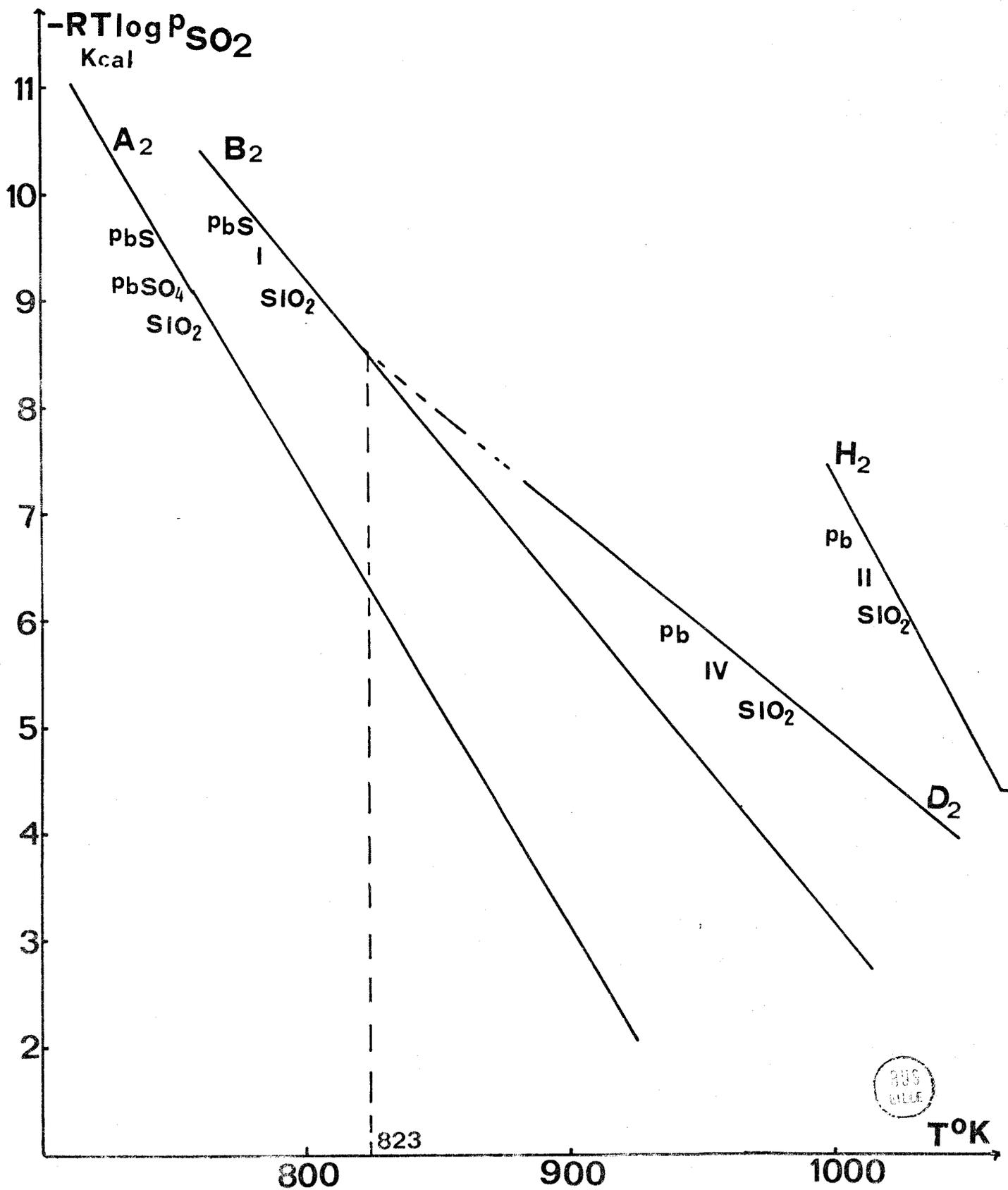


FIGURE 24



i - Equilibres A<sub>4</sub>, B<sub>4</sub> et D<sub>4</sub> dans le même plan

Sur la figure 25, la stabilité de PbSO<sub>4</sub> pur est limitée par A<sub>4</sub> qui présente une cassure à T = 824°K. L'intersection de B<sub>4</sub> et D<sub>4</sub> se produit à 900°K. Le domaine de stabilité de PbO, PbSO<sub>4</sub> a été déplacé vers les basses températures en même temps que B<sub>4</sub>, de même que le composé IV dont l'existence est limitée à l'intervalle compris entre B<sub>4</sub> et D<sub>4</sub> pour T > 900°K.

j - Equilibres A<sub>5</sub>, B<sub>5</sub> et D<sub>5</sub> dans le même plan

Les trois courbes présentent des changements de pente respectivement à 904°K, 886°K et 991°K sur la figure 26. A<sub>5</sub> et B<sub>5</sub> possèdent deux demi-droites parallèles. D<sub>5</sub> coupe les courbes représentatives de A<sub>5</sub> et B<sub>5</sub> en deux points d'abscisses T = 913°K et T = 946°K respectivement.

Au-dessus de A<sub>5</sub>, de la silice libre se trouve en équilibre avec PbSO<sub>4</sub>, PbO; PbSO<sub>4</sub> et PbS, le sulfate monobasique voit toujours son existence limitée à la zone comprise entre A<sub>5</sub> et B<sub>5</sub>. Pour T < 913°K, du sulfate de plomb et de la galène doivent se trouver en présence de 4PbO, PbSO<sub>4</sub> et de plomb, ceci pour des pressions de SO<sub>2</sub> élevées et des températures relativement basses.

h - Conséquences

L'addition de la silice dans les équilibres du système Pb - S - O a eu plusieurs effets:

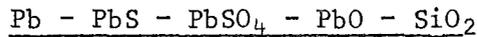
- le déplacement des courbes d'équilibre vers des pressions plus élevées à des températures plus basses. Ce déplacement a pour conséquence d'amener les zones de stabilité des sulfates basiques vers des températures moins élevées. Le sulfate neutre se trouve, quant à lui, présent dans tous les domaines, associé à des silicates de plomb.

- l'oxyde de plomb, dont l'aire d'existence était délimitée par la courbe D dans le système Pb - S - O, n'est pas stable en présence de silice. Il réagit pour former un silicate de plomb.

- le sulfure de plomb, dont le domaine d'existence dans le système Pb - S - O était fixé par les courbes G et E, voit sa stabilité augmentée en présence de silice en même temps que les courbes E + silice et G + silice devraient se déplacer vers les hautes températures.

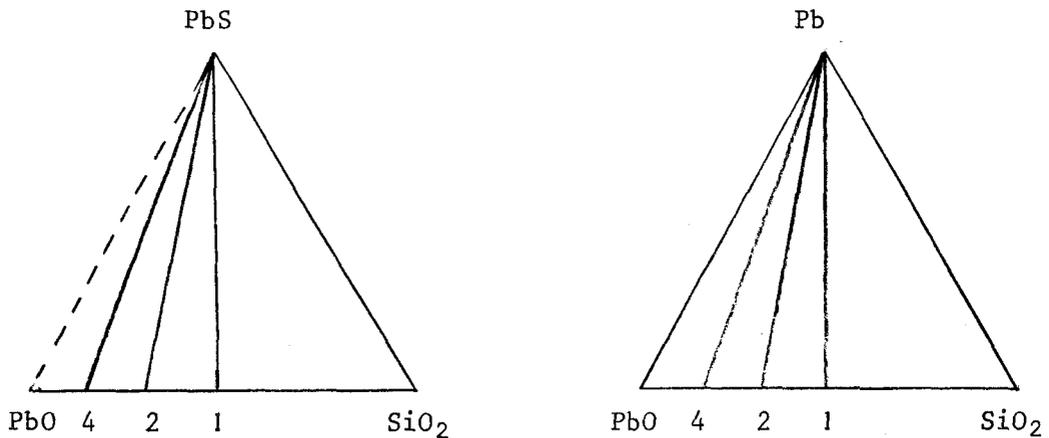
- le domaine de stabilité du plomb métal s'est déplacé en même temps que les courbes D + silice vers de plus basses températures.

D - ESSAI DE REPRESENTATION DU DIAGRAMME



a - Diagramme PbS - PbO - SiO<sub>2</sub> et Pb - PbO - SiO<sub>2</sub>

Nous avons vu précédemment qu'aucun composé d'addition n'existe sur les lignes PbS - SiO<sub>2</sub>, Pb - PbO et Pb - SiO<sub>2</sub>. Par contre, entre PbO et SiO<sub>2</sub> trois composés (PbO,SiO<sub>2</sub>; 2PbO,SiO<sub>2</sub>; 4PbO,SiO<sub>2</sub>) sont reconnus. L'allure des diagrammes est donc la suivante:



1: PbO,SiO<sub>2</sub>      -      2: 2PbO,SiO<sub>2</sub>      -      4: 4PbO,SiO<sub>2</sub>

FIGURE 25

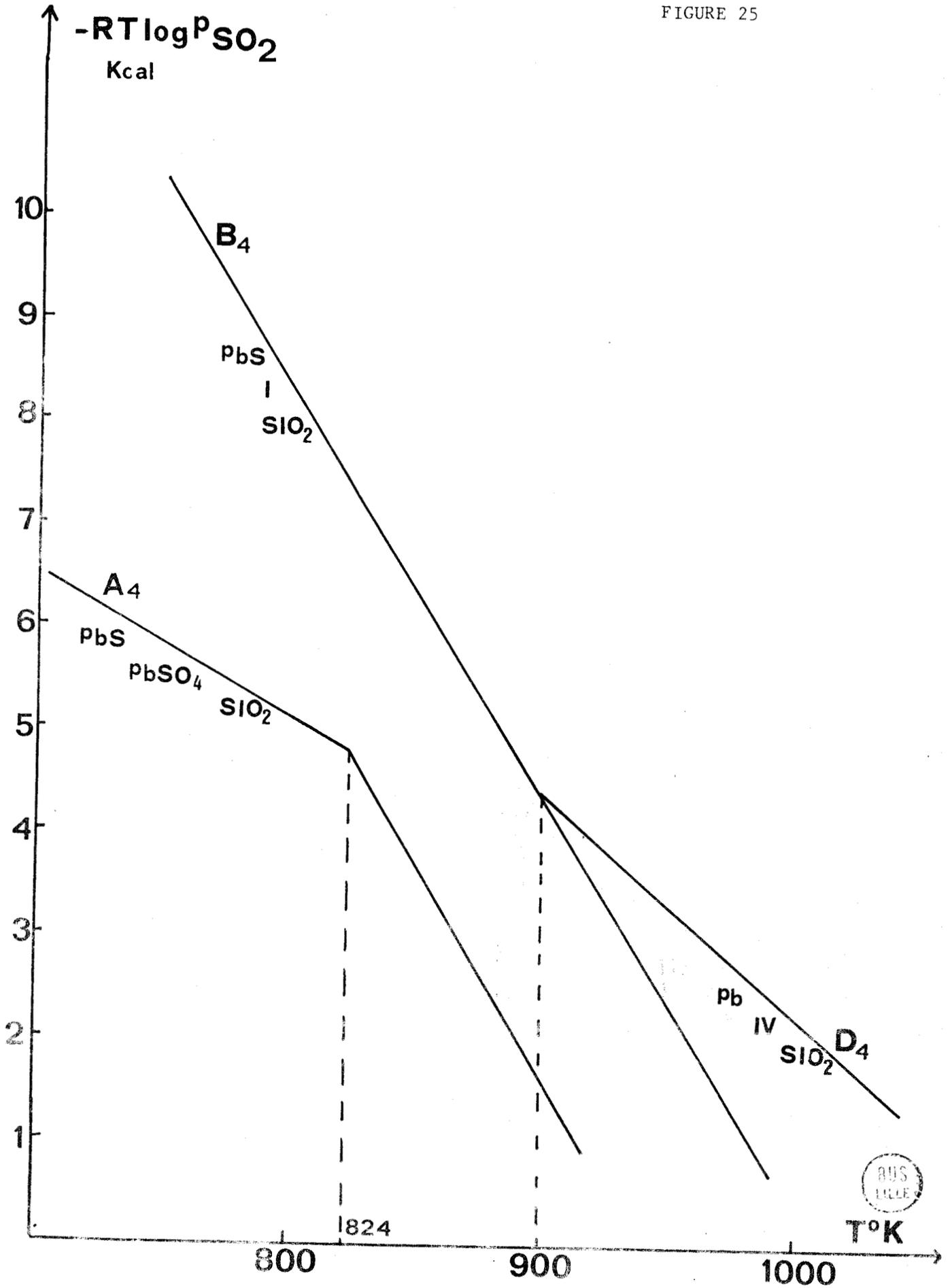
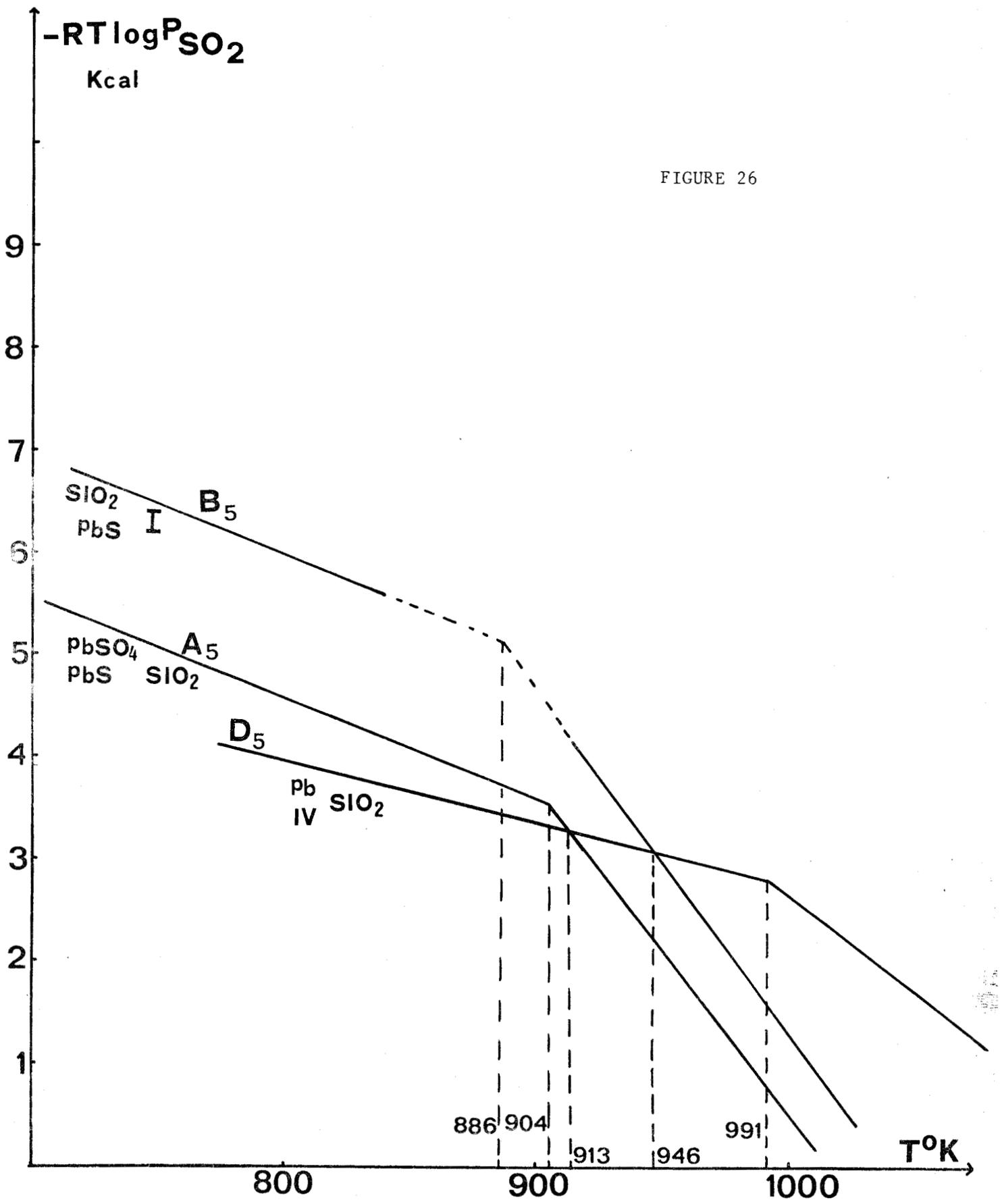


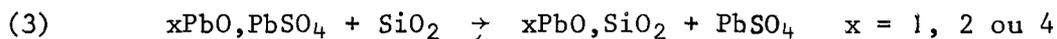
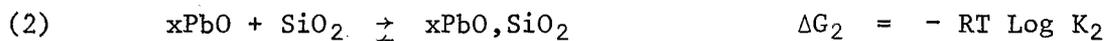
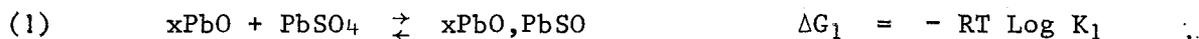
FIGURE 26



Le premier diagramme est pseudo ternaire, puisque nous savons que PbS réagit avec PbO pour donner du plomb métal, un sulfate basique et du SO<sub>2</sub>.

b - Diagramme PbO - SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub>

Dans une première approximation, le diagramme ternaire PbO - SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub> peut être tracé en supposant qu'aucun composé n'existe à l'intérieur du triangle défini par ces trois corps. Les réactions susceptibles de se produire sont de deux sortes: soit la formation d'un silicate de plomb, soit la formation d'un sulfate de plomb. Les réactions qui ont lieu sont les suivantes:



$$\Delta G_3 = -RT \text{ Log } K_3 = \Delta G_2 - \Delta G_1$$

$$\text{Si } \Delta G_2 < \Delta G_1 \Rightarrow \Delta G_2 - \Delta G_1 < 0$$

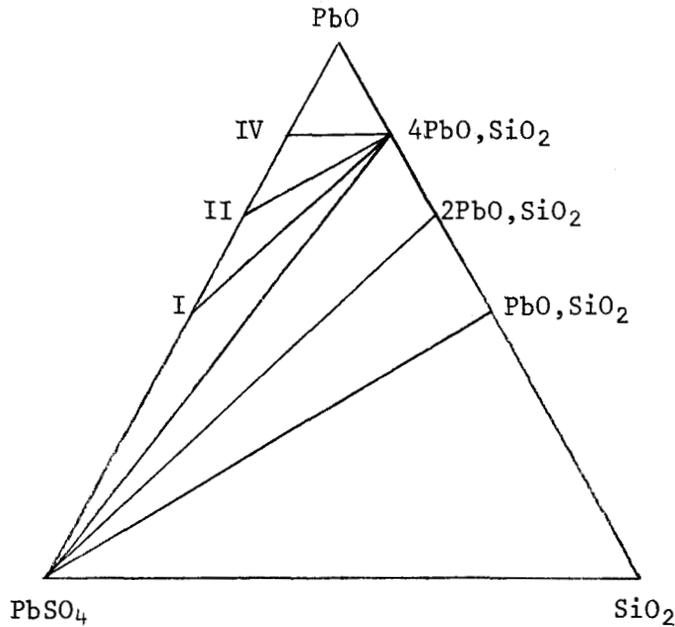
Les valeurs respectives de  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  à 913°K sont portées dans le tableau IX

TABLEAU IX

	PbO,PbSO <sub>4</sub>	2PbO,PbSO <sub>4</sub>	4PbO,PbSO <sub>4</sub>
$\Delta G_{1\text{cal.}}$	-4482	-5094	-5983
	PbO,SiO <sub>2</sub>	2PbO,SiO <sub>2</sub>	4PbO,SiO <sub>2</sub>
$\Delta G_{2\text{cal.}}$	-5200	-7500	-8500

Il apparaît à la lecture de ce tableau que l'hypothèse  $\Delta G_2 < \Delta G_1$  est vérifiée.

Le diagramme  $\text{PbO} - \text{PbSO}_4 - \text{SiO}_2$  doit donc avoir la forme suivante:



Cette représentation n'est valable que dans le cas où le composé II existe.

c - Diagramme dans l'espace

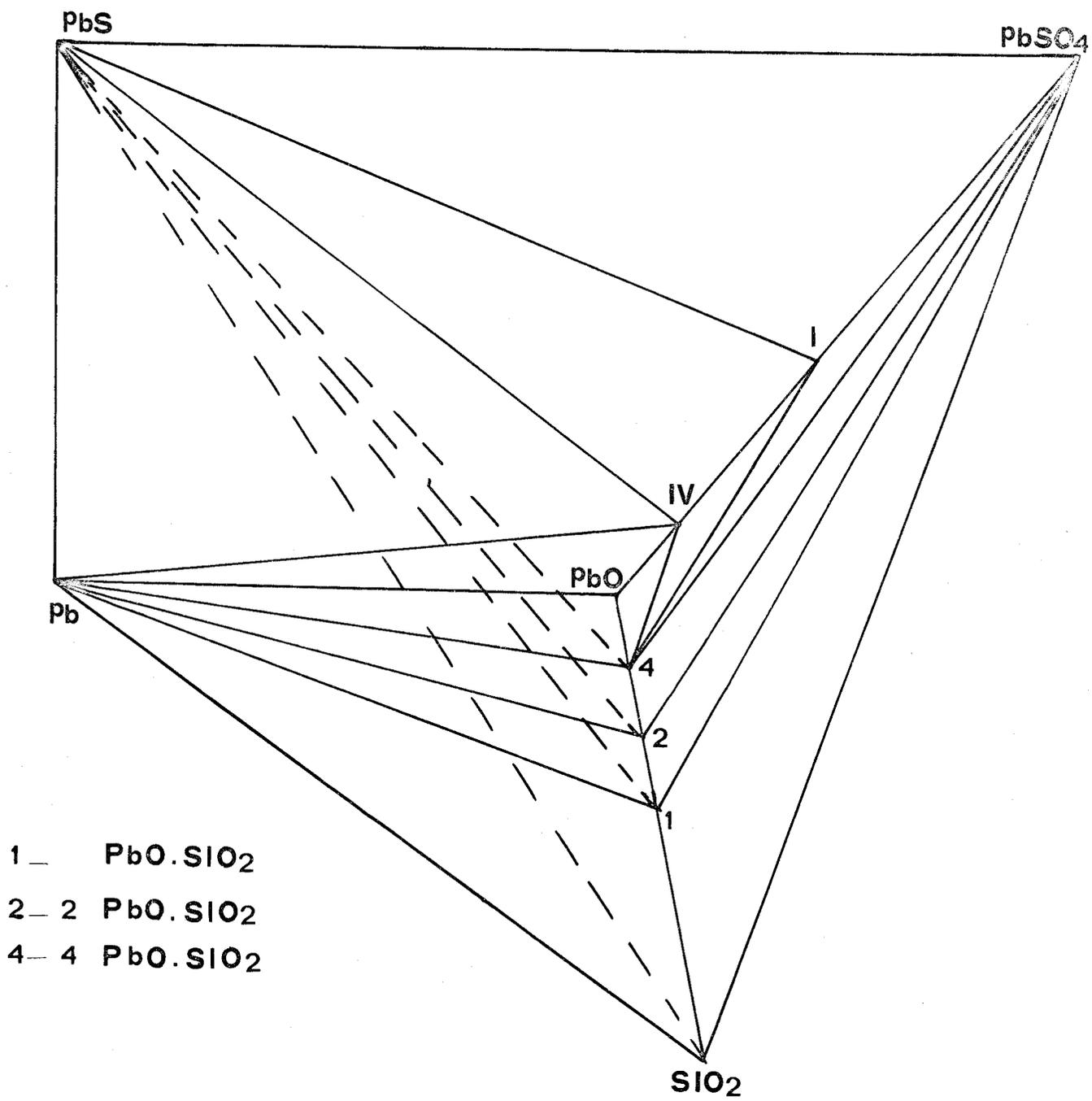
Trois cas sont à envisager dans l'espace suivant la stabilité du sulfate dibasique:

1er cas:  $T < 616^\circ\text{C}$  (Fig. 27)

On définit à l'intérieur du diagramme  $\text{Pb} - \text{PbS} - \text{PbSO}_4 - \text{PbO} - \text{SiO}_2$  plusieurs volumes à l'intérieur desquels la pression de  $\text{SO}_2$  à l'équilibre est constante pour une température donnée. Le passage d'un volume à un autre se fait par obtention d'un nouvel équilibre mettant en jeu de nouvelles phases pour lequel la pression d'équilibre est de nouveau constante à chaque température.

Les volumes sont les suivants:

FIGURE 27



Pb - PbS - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - PbO - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> (se partage en 3 volumes)  
PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub> (se partage en 3 volumes)  
PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - PbSO<sub>4</sub> (se partage en 2 volumes)

2ème cas: 616°C < T < 733°C (Fig. 28)

Les domaines de l'espace délimités dans le système sont:

volume: Pb - PbO - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - PbS - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> (se partage en 3 volumes)  
PbS - SiO<sub>2</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub> (se partage en 3 volumes)  
PbS - PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> (se partage en 3 volumes)

3ème cas: T > 733°C (Fig. 29)

Les volumes existants sont alors:

Pb - PbO - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - 2PbO, SiO<sub>2</sub>  
Pb - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - 4PbO, PbSO<sub>4</sub> - 2PbO, PbSO<sub>4</sub>  
PbS - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - 2PbO, PbSO<sub>4</sub> - PbSO<sub>4</sub> (se divise en 2 volumes)  
Pb - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - SiO<sub>2</sub> - PbS (se divise en 3 volumes)  
PbS - SiO<sub>2</sub> - 4PbO, SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub> (se divise en 3 volumes)

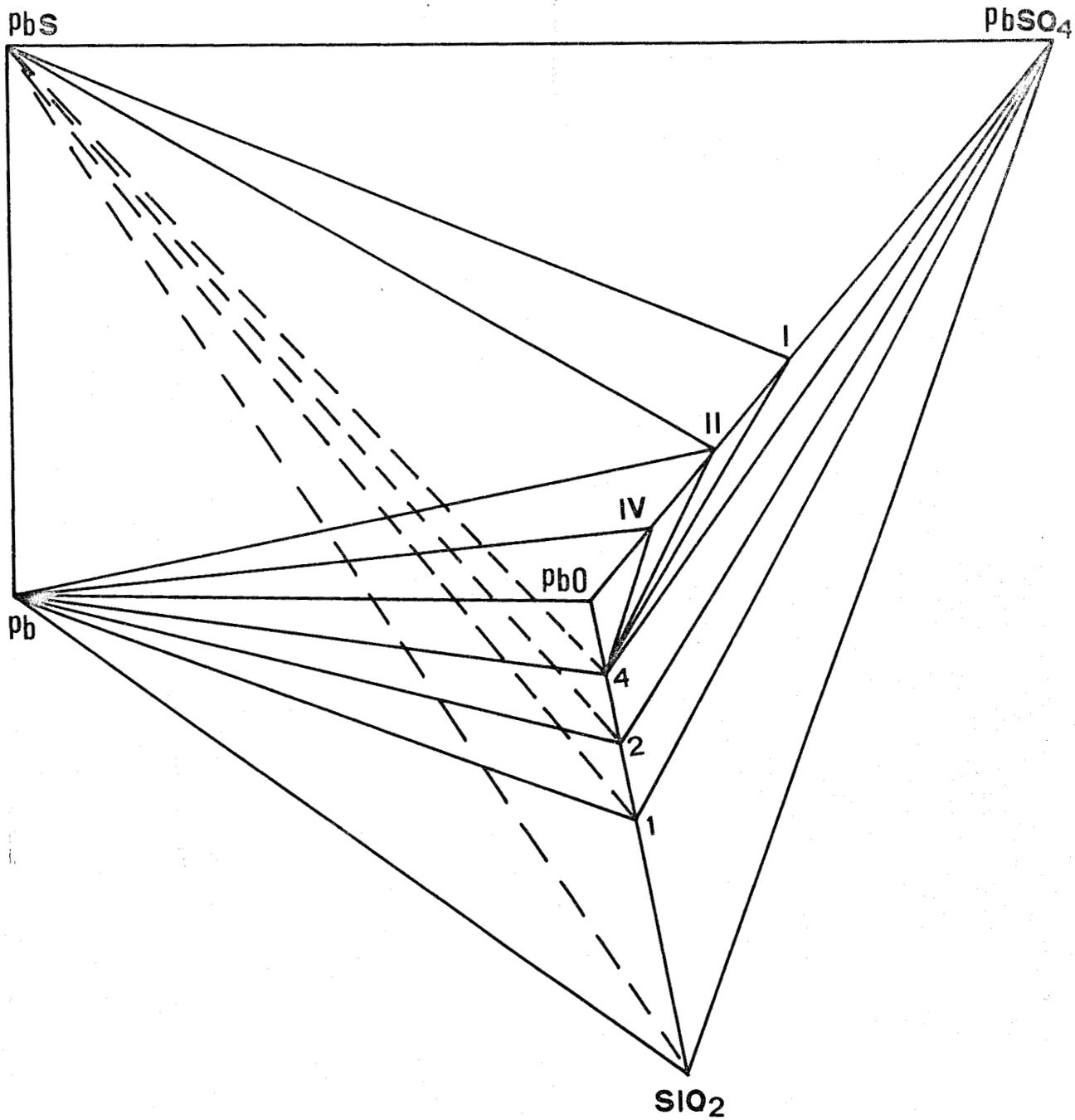
#### d - Remarques

La construction du diagramme dans l'espace peut être envisagée en tenant compte de l'étude faite par MANAKOV, BUKHALOVA et MALTSEV (1) par laquelle deux nouveaux composés A et B sont mis en évidence dans le triangle PbO - PbSO<sub>4</sub> - PbSiO<sub>3</sub>. Ils affirment également la non-existence du sulfate dibasique, ce qui semble en contradiction avec les travaux de MARGULIS et KOPYLOV (2) et de quelques essais que nous avons effectués à l'intérieur de ce triangle dans lequel le sulfate dibasique a été détecté positivement.

La disposition relative des volumes d'équilibre pour T < 616°C est cependant reproduite sur la figure 30.



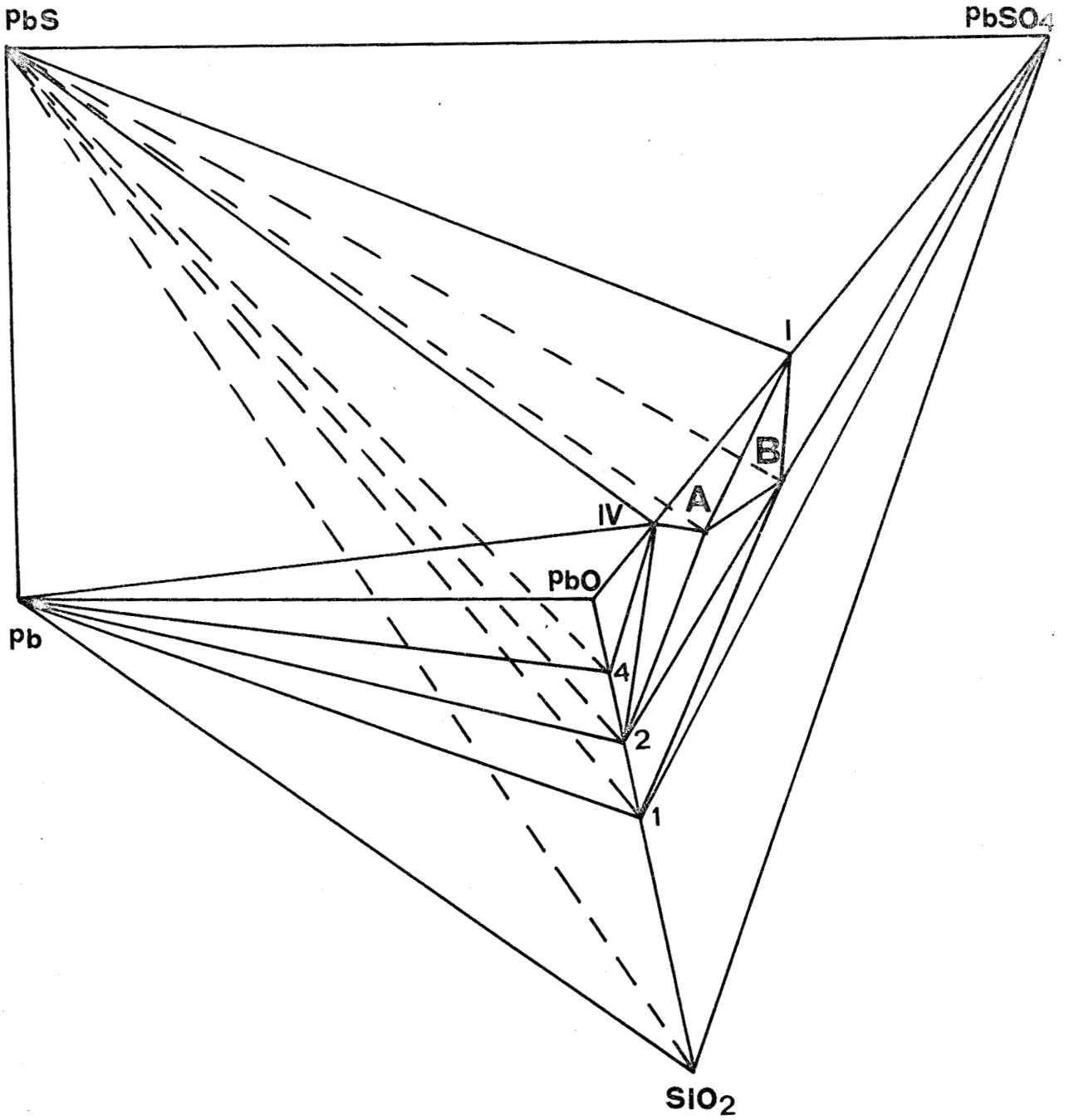
FIGURE 29



$T > 733^{\circ}\text{C}$



FIGURE 30



$T < 616^{\circ}\text{C}$



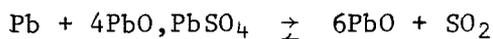


RESUME ET CONCLUSIONS



Ce travail a été consacré essentiellement à l'étude de l'influence de la silice sur les équilibres à l'intérieur du système Pb - S - O. L'affinité de la silice pour l'oxyde de plomb étant importante, il est à prévoir qu'elle aura pour effet d'augmenter le domaine d'existence de l'oxyde de plomb, stabilisé sous forme de silicate.

Les enthalpies libres des réactions correspondant aux huit équilibres stables existant dans le système Pb - S - O, ont toutes été déterminées expérimentalement par mesure directe des pressions de SO<sub>2</sub>. Nos résultats complètent ceux de la littérature et les confirment, à une exception près. En effet, KELLOG et BASSU (12) puis LLOYD (13) donnent pour l'équilibre D:



des pressions de SO<sub>2</sub> divergentes et inférieures aux notres. Or, les conditions opératoires permettent de penser que les pressions obtenues sont d'autant plus exactes qu'elles sont plus élevées. La nouvelle équation de D est:

$$\Delta G = - 27,95 T + 38243 \text{ en cal.}$$

Par ailleurs, l'enthalpie libre de l'équilibre H:



a été établie:

$$\Delta G_H = - 25,02 T + 32954 \text{ en cal.}$$

Cet équilibre est métastable aux températures inférieures à 1006°K. Les équations des huit équilibres du système Pb - S - O ont permis d'accéder à l'enthalpie libre de formation des trois sulfates basiques de plomb à partir de l'oxyde et du sulfate de plomb.





L'enthalpie libre de formation des mêmes sulfates à partir des éléments Pb liquide, S<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> gaz a été déduite des équations ci-dessus.

Le diagramme  $\text{Log } P_{\text{SO}_2} = f(\text{Log } P_{\text{O}_2})$  permet de définir le domaine de stabilité des composés existant dans le système Pb - S - O, et de prévoir les conditions métallurgiques d'extraction du plomb métal.

La volatilisation de la galène est nettement plus importante que celle de l'oxyde de plomb; cependant, sous atmosphère de SO<sub>2</sub>, la réactivité de PbO est plus grande.

La méthode des piles semble ne pas être applicable aux laitiers à base de sulfate de plomb, sauf si l'on arrive à déterminer le nombre de transfert ionique de l'électrolyte, les bains à base de sulfate de plomb possédant une conduction électronique non négligeable.

Les mesures de pression effectuées en présence de silice ont permis de constater le déplacement des courbes d'équilibre dans le sens de l'augmentation du domaine de stabilité de l'oxyde de plomb, par destruction des sulfates basiques les plus riches en oxyde et formation de silicate de plomb. L'oxyde de plomb réagit donc préférentiellement avec la silice et libère le sulfate neutre avec lequel il était associé.

La complexité des phénomènes où intervient la silice rend difficile la détermination de la nature exacte des composés formés, le sulfate de plomb se liant au silicate de plomb, soit par dissolution, soit par formation de nouveaux composés ternaires. Dans l'hypothèse où on a formation de silicate de plomb, le diagramme Pb - PbS - PbSO<sub>4</sub> - PbO - SiO<sub>2</sub> a été esquissé, cependant des études ultérieures sont nécessaires pour déterminer le diagramme ternaire PbO - SiO<sub>2</sub> - PbSO<sub>4</sub>, afin d'établir l'existence éventuelle de composés mixtes.

En conclusion, nous pouvons dire que les équilibres du système Pb - S - O sont maintenant parfaitement connus. Cependant, la compréhension des phénomènes complexes rencontrés lors des divers traitements des minerais

de plomb, nécessite l'étude de nouveaux équilibres, métastables, où intervient la silice dont la présence stabilise l'oxyde de plomb. Les études entreprises dans ce travail sont à continuer afin de délimiter exactement les nouveaux domaines de stabilité de l'oxyde de plomb, de la galène et du plomb pour différentes quantités de silice et, éventuellement, de retrouver les températures auxquelles se forment les nouveaux composés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - V.M. MANAKOV, G.A. BUKHALOVA, V. MALTSEV, Zhurn Neorgan Khimi  
17 (2), 1972, p.527
- 2 - N.I. KOPYLOV, E.V. MARGULIS, Izv. Akad. Nauk. SSSR Metallurgiya 1965,(4),p.72
- 3 - C. JEANNOT, Thèse 3ème cycle Lille 1969
- 4 - V.I. MINENKO, N.S. IVANOVA, Ukr. Khim. Zh., 29, 1963, p.1169
- 5 - R. SRIDHAR, J.H.E. JEFFES, Trans. Inst. Min. Met., 76, 1967, p.44
- 6 - J. REMY, Thèse 3ème cycle Lille 1971
- 7 - J.J. LANDER, Trans. Electrochem. Soc., 95, 1949, p.174
- 8 - J.D. ESDAILE, J. Electrochem. Soc., 113 (1), 1966, p.71
- 9 - E.V. MARGULIS, N.I. KOPYLOV, Zh. Neorgan Khim., 9 (3), 1964, p.763
- 10 - G. TRIDOT, D. THOMAS, J.C. BOIVIN, Journal of thermal analysis,  
1, 1969, p.35
- 11 - H.W. BILLHARDT, J. Electrochem. Soc. 117 (5), 1970, p.690
- 12 - H.H. KELLOG, S.K. BASSU, Trans. AIME, 218, 1960, p.70
- 13 - R.H. LLOYD, Univ. Microfilms Ann. Arbor, Mich order n° 65, 10, 216
- 14 - A. YAZAWA, A. GUBCOVA, Trans. AIME, 239 (12), 1967, p.2004
- 15 - O. KUBASCHEWSKI, E.L. EVENS, Metallurgical thermochemistry John Wiley 1960
- 16 - HANSEN, Constitution of binary alloys, 2nd ed. Mc Graw Hill, 1958
- 17 - GELLER, CREAMER, BUNTIG, J. Research Nat. Bur. Standarts, 13 (2), 1934,p.237
- 18 - BEREZKINA, CHIZIKOV, Zh. Neorg. Khim. 7, 1962, p.856
- 19 - H.W. BILLARDT, Glastechn. Ber., 42 (12), 1969, p.498
- 20 - W.R. OTT, M.G. MAC LAREN, J. Am. Ceram. Soc., 53 (7), 1969, p.374
- 21 - D. BORDEAUX, J. LAJZEROWICZ, Bull. Soc. Fr. Minér. Cristall., 92, 1969,p.383
- 22 - BOUCHER et PEACOR, Z. Kristall., 126, 1967, p.98