

50376
1973
115

50376
1973
115

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

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

Mention Chimie Structurale

par

Jackie LAUREYNS
Maître ès Sciences

CONTRIBUTION A L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLUTIONS DE METAUX TRIVALENTS
DANS LES SILICATES DE PLOMB FONDUS



Soutenue le 26 Septembre 1973, devant la commission d'examen:

MM. G. TRIDOT

Président

P. PERROT

Examineurs

C. DION

B.U. LILLE I



D 030 090081 2

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

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

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

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.	FAURE Robert	Mécanique
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 (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
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

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
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I. U. T. Lille
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. BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
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. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DEPREZ Gilbert	Physique (I. U. T.)
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I. U. T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I. E. E. A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I. U. T.)
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FONTAINE Jacques-Marie	I. U. T. Lille
M. FOURNET Bernard	I. U. T.
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie (E. N. S. C. L.)
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHET Pierre	C. U. E. E. P.
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I. U. T.)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I. E. E. A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. NICOLE Jacques	Chimie (E. N. S. C. L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques

M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur TRIDOT

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MONSIEUR PIERRE PERROT

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

A MES PARENTS

A MA FEMME

ET TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

TEMOIGNAGE DE MA PROFONDE AFFECTION

Ce travail a été effectué sous la Direction de Monsieur le Professeur Gabriel TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et de Monsieur Pierre PERROT, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

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 pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir et nous 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 l'assurons de nos sentiments respectueux.

Nous tenons à exprimer à Monsieur C. DION, Docteur ès Sciences, notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

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

Que tous nos camarades de laboratoire trouvent 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.

Le présent travail se situe dans le cadre général des études entreprises au Laboratoire sur la réactivité des systèmes à base de plomb. Les oxydes de plomb se caractérisant par une grande réductibilité, la métallurgie du plomb n'a jamais posé de grands problèmes, d'autant plus que la teneur relativement élevée des minerais permettait de tolérer une extraction incomplète du métal.

Ces méthodes empiriques ne sont plus concevables à l'heure actuelle. Les oxydes qui accompagnent le plus souvent le plomb dans les minerais sont, mis à part la silice et l'alumine, les oxydes de fer. De ce fait, les systèmes binaires $PbO - Fe_2O_3$, $PbO - SiO_2$ ont fait l'objet de nombreuses investigations; le système ternaire $PbO - Fe_2O_3 - SiO_2$ n'a, par contre, été que très peu examiné. Deux composés définis ont cependant déjà été mis en évidence:

- $2PbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$, analogue au minéral connu sous le nom de mélanotékite.

- $12PbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$, caractérisé uniquement par son spectre de diffraction X.

Une partie de ce travail est consacrée à la détermination du diagramme des phases sur la ligne $PbO - \text{mélanotékite}$ qui est la zone la plus accessible en raison des points de fusion qui y sont relativement peu élevés. De récentes études ayant montré le rôle particulier joué par l'hématite dans ces composés, il a été jugé utile d'en calculer l'activité thermodynamique.

L'une des principales méthodes de détermination des activités consiste à étudier les équilibres de réduction sous atmosphères contrôlées: $CO - CO_2$, $H_2 - H_2O$ ou $H_2 - CO_2$. Or les pressions d'oxygène mises en jeu, souvent très élevées, nécessitent l'utilisation de mélanges gazeux trop riches en oxydant. Les résultats obtenus deviennent alors trop imprécis, d'où la nécessité de faire appel à d'autres techniques.

Une méthode de choix consiste à utiliser les piles galvaniques. Les mesures de forces électromotrices fournissent, en effet, la différence de potentiel entre une électrode de référence et le système à étudier.

Il peut être intéressant d'établir des comparaisons entre le comportement d'oxyde ferrique dissous dans les silicates de plomb fondus et celui d'autres oxydes de métaux trivalents. A cet effet, nous avons été amenés à remplacer l'hématite par de l'oxyde de bismuth afin d'établir les relations activités - concentrations dans le système $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

L'oxyde de bismuth, comme l'oxyde de fer, présente la particularité d'être beaucoup plus facilement réductible que l'oxyde de plomb.

La volatilisation de l'oxyde de plomb étant étroitement liée à son activité, une étude thermogravimétrique permettra d'en mesurer l'importance.

Enfin, quelques essais sont effectués pour déterminer les différentes phases du système $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, en utilisant les méthodes d'analyse thermique différentielle et d'analyse radiocristallographique; nous verrons que ce système, dont l'étude n'a jamais été entreprise auparavant, est à la fois très riche et très complexe.

Notre étude a suivi le plan suivant:

Chapitre I: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- A) Thermogravimétrie sous atmosphères contrôlées
- B) Analyse thermique différentielle
- C) Analyse radiocristallographique
- D) Mesures de conductances des laitiers
- E) Piles galvaniques. Mesures de forces électromotrices
 - a) Piles à électrolyte solide
 - b) Piles à électrolyte liquide
- F) Analyse chimique

Chapitre II: LE SYSTEME PbO , Fe_2O_3 , SiO_2

- A) Bibliographie
- B) Thermogravimétrie
 - 1) Volatilisation
 - 2) Réduction
- C) Mesures de résistance dans les laitiers
- D) Détermination du diagramme des phases dans le système PbO - mélano-tékite
 - 1) Analyse thermique différentielle
 - 2) Analyse radiocristallographique

Chapitre III: MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES. DETERMINATION DES RELATIONS ACTIVITES - CONCENTRATIONS DANS LE SYSTEME PbO - MELANOTEKITE

- A) Mesures de forces électromotrices
 - 1) Piles à électrolyte solide
 - 2) Piles à électrolyte liquide
 - 3) Résultats
- B) Calcul de l'activité de PbO
- C) Validité des résultats

Chapitre IV: LE SYSTEME PbO , Bi_2O_3 , SiO_2

- A) Bibliographie
- B) Analyse thermique différentielle
- C) Analyse radiocristallographique
- D) Volatilisation

Chapitre V: MESURES DES FORCES ELECTROMOTRICES DANS LE SYSTEME PbO , Bi_2O_3 , SiO_2

- A) Calcul de l'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 liquide
- B) Détermination de l'activité de Bi_2O_3
- C) Détermination de l'activité de PbO

RESUME ET CONCLUSIONS

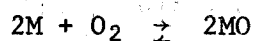
CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination de l'équilibre des phases à l'intérieur du système ternaire PbO, Fe₂O₃, SiO₂ et l'étude de la réactivité de l'oxyde de plomb (volatilisation, réductibilité) a nécessité la mise en oeuvre de l'arsenal classique des méthodes d'investigations utilisées en chimie de l'état solide:

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

D'autre part, l'étude de la réductibilité de différents mélanges à base de PbO, Fe₂O₃ ou Bi₂O₃, nécessite la connaissance des pressions d'oxygène à l'équilibre, relatives aux réactions que l'on peut symboliser par



Or, lorsque MO représente un oxyde ou un mélange d'oxydes à base de plomb, de fer III ou de bismuth III, les pressions d'oxygène mises en jeu deviennent trop importantes et les méthodes classiques d'étude au moyen d'équilibres sous atmosphères oxydoréductrices H₂ - CO ou CO - CO₂ donnent des résultats peu précis. Il a donc paru nécessaire de faire appel aux mesures de forces électromotrices.

A - THERMOGRAVIMETRIE SOUS ATMOSPHERES CONTROLEES

Les gaz utilisés sont l'hydrogène, l'azote et le gaz carbonique. Un débit rapide de l'ordre de 10 l/h dans un tube laboratoire de silice de 30 mm de diamètre, permet d'éviter l'accumulation des gaz légers dans la partie chaude du four.

L'appareillage identique à celui décrit par TRIDOT (1), (2) a été entièrement monté au Laboratoire; il comprend essentiellement deux parties:

- a) la ligne à gaz (régulateur et débitmètre)
- b) la thermobalance proprement dite

a) La ligne à gaz (Fig. 1)

Cet ensemble permet de réaliser des atmosphères contrôlées d'un mélange de deux gaz, ici du gaz carbonique et de l'hydrogène dilué à 2% dans l'azote, grâce à une régulation obtenue par un jeu de soupapes, de perte de charge variable et de self-capacité.

Soupapes

Un tube comprenant deux sorties, rempli de dibutylphtalate, 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 des débits

Self-capacités

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

Débitmètres

La mesure des débits des gaz utilisés se fait à l'aide de trois rotamètres "Yard et Brun" de domaine d'utilisation complémentaire. L'étalonnage se fait 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 (Fig. 2)

Elle est conçue de manière à satisfaire trois exigences fondamentales:

- travailler sur une prise d'essai quelconque tout en gardant une bonne sensibilité.

Pour des prises d'essai de l'ordre de 200 mg, le minimum de détection est environ de 0,1 mg.

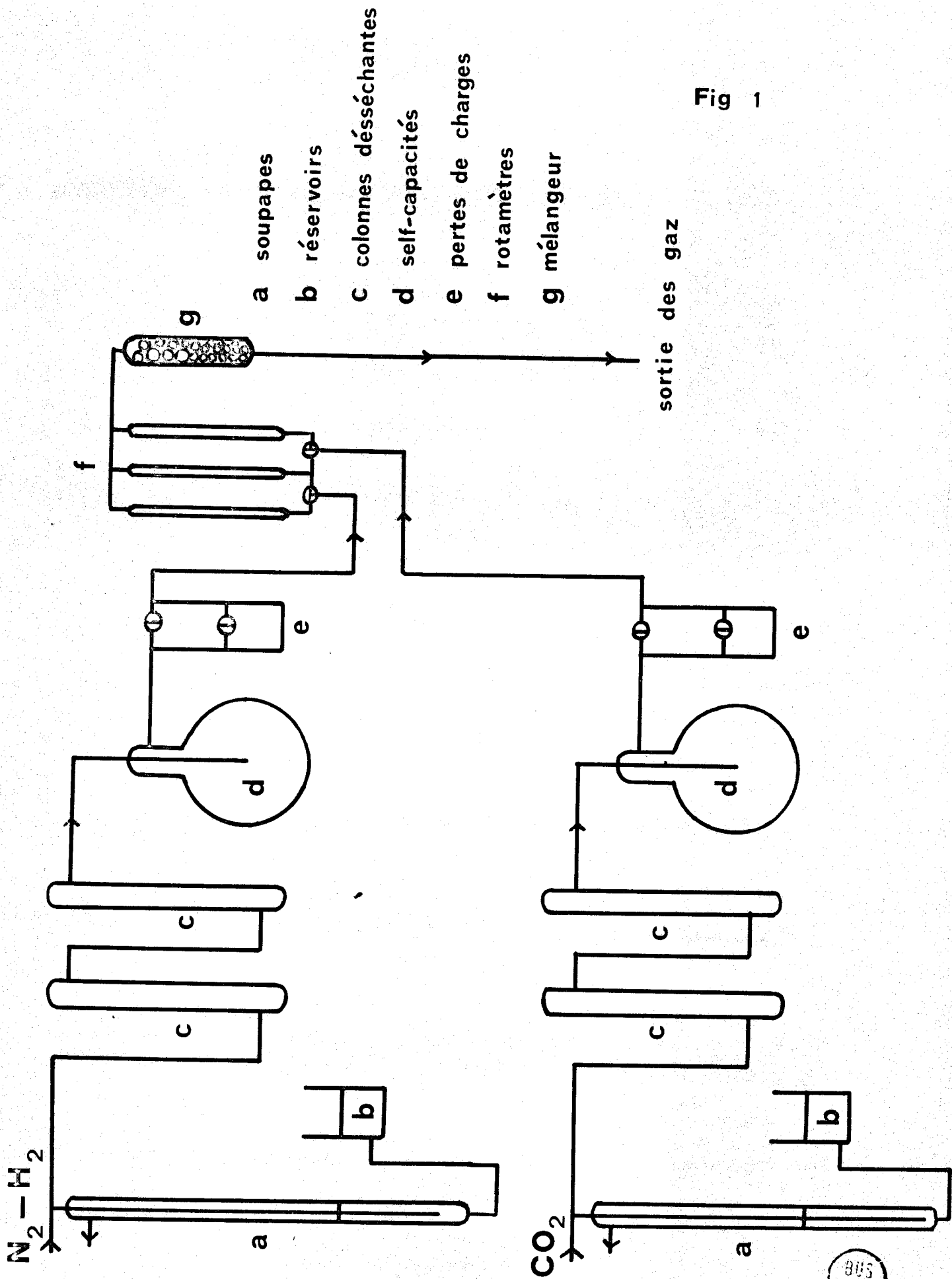
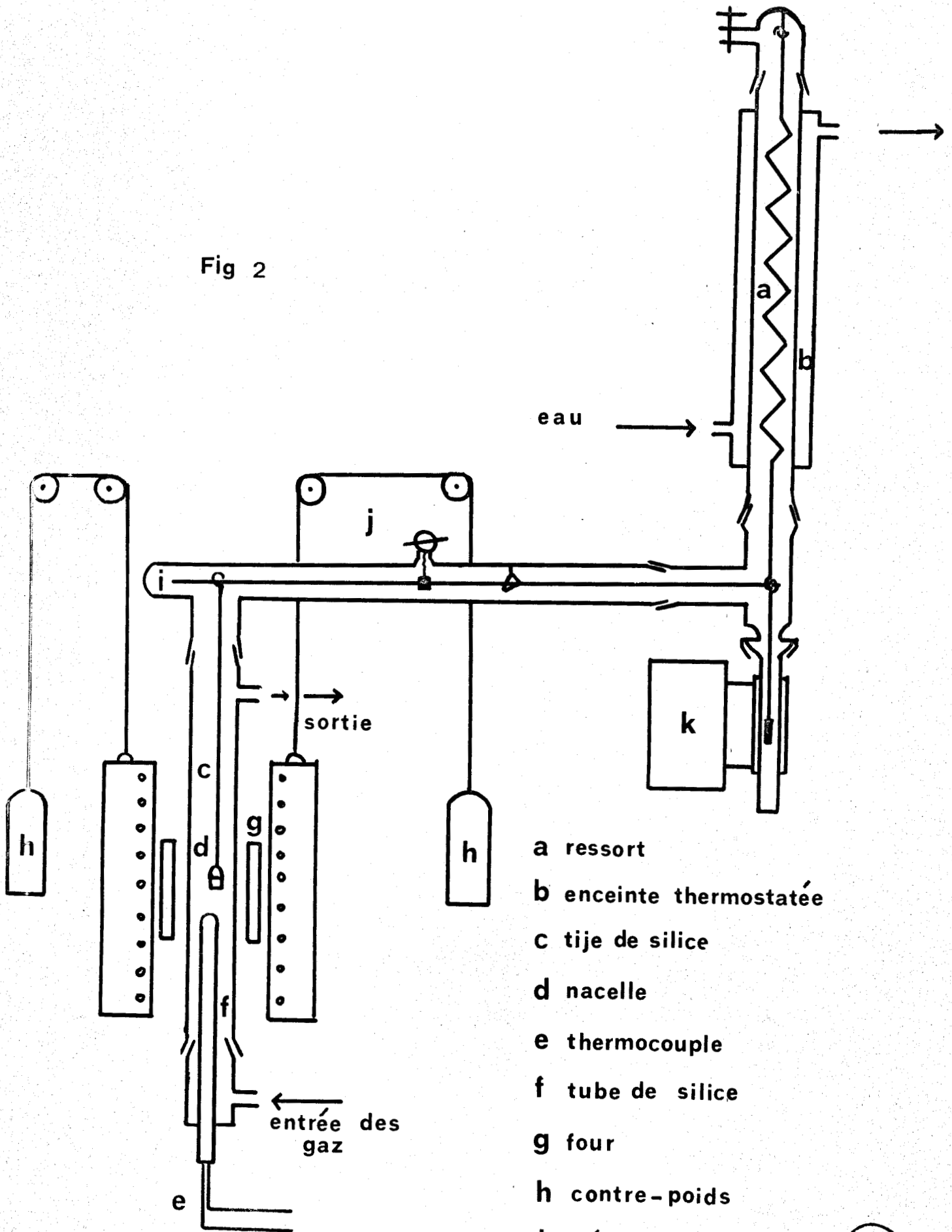


Fig 1



Fig 2



- a ressort
- b enceinte thermostatée
- c tije de silice
- d nacelle
- e thermocouple
- f tube de silice
- g four
- h contre-poids
- i fléau
- j réglage du zéro
- k enregistrement



- minimiser le phénomène de ségrégation thermique (3)

Ce phénomène, très important lorsqu'il s'agit de gaz de propriétés physiques très différentes ($H_2 - N_2 - CO_2$) peut être diminué en faisant circuler les gaz à grande vitesse.

- éliminer les courants de convection.

C'est à ce propos que se situe la grande différence avec les thermobalances classiques du type Mac Bain. L'effet de cheminée est supprimé car l'axe du ressort ne se situe plus dans le prolongement du four mais est déplacé de 50 cm.

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

Système d'enregistrement

Le principe est fondé sur la mesure du déphasage dans un circuit self-résistance; ce déphasage est provoqué par le déplacement dans un solénoïde, d'un noyau de ferroxcube solidaire du fléau.

Le ferroxcube est un ferrite doux (MFe_2O_4 , M étant un métal bivalent), matériau homogène de perméabilité initiale élevée (100 à 5000) et de résistivité élevée. De plus, le coefficient de température est négligeable de même que les pertes par hystérésis.

La fréquence d'alimentation du système est choisie de telle façon que le déplacement maximum du noyau, c'est à dire l'augmentation correspondante de l'induction, permette de conserver à l'ensemble toute sa linéarité.

B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Elle est utilisée pour déterminer les températures de transformation des différentes phases ainsi que leurs températures de fusion.

L'appareil utilisé, de conception classique, a été entièrement réalisé au laboratoire, en raison des propriétés corrosives de l'oxyde de plomb.

Pour cette raison, la présence d'oxyde de plomb dans tous les mélanges, a nécessité l'emploi de creusets d'alumine frittée qui résistent bien aux laitiers utilisés. La substance de référence est constituée par de l'alumine calcinée à 1100°C.

C - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Elle permet une identification rapide des phases en présence. La chambre utilisée est une chambre à focalisation "Nonius" montée sur un générateur "Siemens" Kristalloflex IV, qui isole la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'échantillon préalablement broyé au mortier d'agate, est placé sur un support entre deux bandes de ruban adhésif transparent.

D - MESURES DE CONDUCTANCES DES LAITIERS

La mesure de la conductance électrique d'un mélange solide renseigne efficacement sur les températures de transformation des phases, ou sur les points de fusion lorsque ceux ci sont invisibles à l'analyse thermique différentielle classique, par suite d'une trop grande viscosité des laitiers étudiés. D'autre part, ces mesures permettent d'avoir une idée de la conduction relative de ces composés à haute température.

- La cellule (Fig. 3)

Elle est constituée de la façon suivante: deux fils de platine insérés dans une gaine d'alumine frittée, isolés l'un de l'autre, se terminent en spirale, offrant ainsi une surface utile de l'ordre de $2 \times 0,38 \text{ cm}^2$. Ces deux électrodes placées à une distance de 7 mm l'une de l'autre, délimitent un volume de laitier approximativement de $0,270 \text{ cm}^3$ dont on pourra évaluer la conduction.

Des études précises sur les silicates de plomb (4) ont montré que la profondeur d'immersion de la cellule dans le bain avait une influence, relativement faible il est vrai, sur la constante de la cellule. Il n'en a pas été tenu compte dans notre étude, notre propos n'étant pas de déterminer dans l'absolu la valeur des conductances des laitiers; cependant, afin de ne pas trop s'éloigner de la réalité, la profondeur d'immersion a été maintenue constante dans la mesure

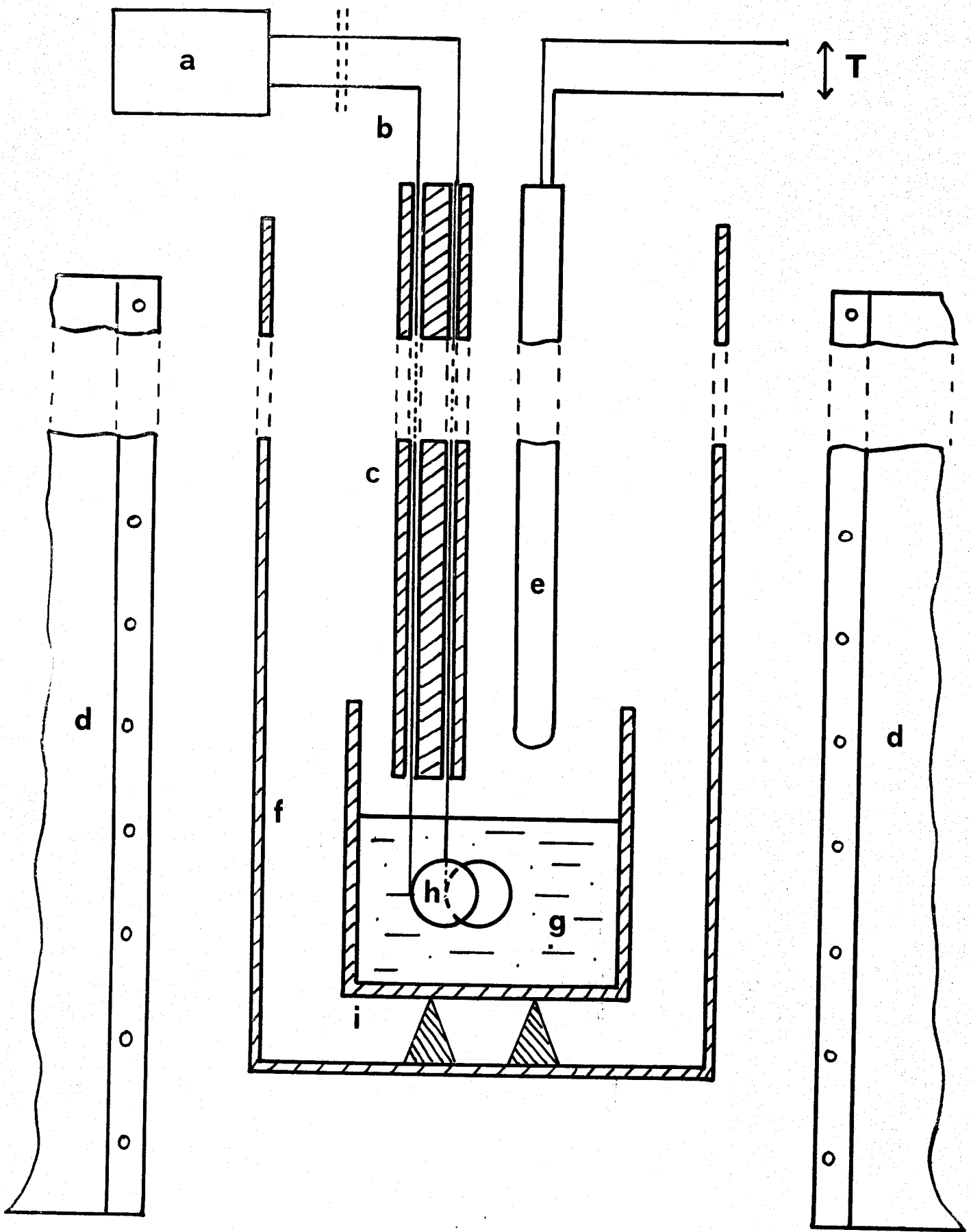


Fig 3



Légende Figure 3

- a: Pont d'impédance
- b: Fils de platine
- c: Gaine d'alumine
- d: Four A.D.A.M.E.L.
- e: Gaine du thermocouple
- f: Tube laboratoire
- g: Laitier étudié
- h: Cellule de conductimétrie
- i: Creuset d'alumine frittée

où, utilisant toujours la même masse de produit à chaque expérience, on pouvait espérer obtenir un bain fondu de même épaisseur.

- Le conductimètre

C'est un pont d'impédance permettant de mesurer des résistances qui peuvent s'échelonner de quelques dixièmes d'ohms à quelques mégohms; étant donné la simplicité du montage, les fortes résistances, entachées d'une trop grande imprécision, doivent être prises avec la réserve qui s'impose.

La fréquence d'utilisation du pont est de 1000 hertz pour les fortes résistances et de 10000 hertz pour les laitiers fondus, très conducteurs, c'est à dire riches en oxyde de plomb; on limite ainsi les effets de la fréquence sur la valeur de la résistance mesurée.

E - PILES GALVANIQUES - MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES

La mesure des forces électromotrices d'une pile réversible constituée par les produits réactionnels permet d'accéder directement à l'enthalpie libre d'une réaction chimique.

En effet, cette fonction thermodynamique est reliée à la force électromotrice par la relation fondamentale:

$$\Delta G = - n F E$$

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

n: nombre d'électrons mis en jeu

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

Cette expression suppose implicitement que le nombre de transport ionique de l'électrolyte soit égal à 1, c'est à dire que l'électrolyte présente une conduction purement ionique: ceci nous amène à utiliser deux sortes de piles:

- Les piles à électrolyte solide

M / MO // électrolyte solide // laitier / M'

- les piles dont l'électrolyte est constitué par le laitier fondu

M / laitier / M'

ou

M / laitier / Pt, O₂ gaz

M, M': métal

a) Piles à électrolyte solide

L'électrolyte solide le plus couramment utilisé est la zircone stabilisée à la chaux (85% ZrO₂ et 15% CaO). Cette composition correspond à un minimum de la conduction électronique donc un à maximum de la conduction ionique à 900°C (5)

L'intérêt de ces gaines en zircone est limité lorsqu'il s'agit d'étudier des laitiers à base de PbO; en effet, la zircone est très sensible à l'attaque de l'oxyde de plomb fondu.

b) Piles à électrolyte liquide (Fig. 4)

Les piles construites sont analogues dans leur principe à celles utilisées par MINENKO et IVANOVA (6) SHRIDAR et JEFFES (7), reprises par REMY (8) au laboratoire pour l'étude des silicates de plomb et de fer. Notre étude portera sur ce système et par extension on pourra calculer également l'activité de Bi₂O₃ et de PbO dans certains laitiers ternaires PbO, Bi₂O₃, SiO₂.

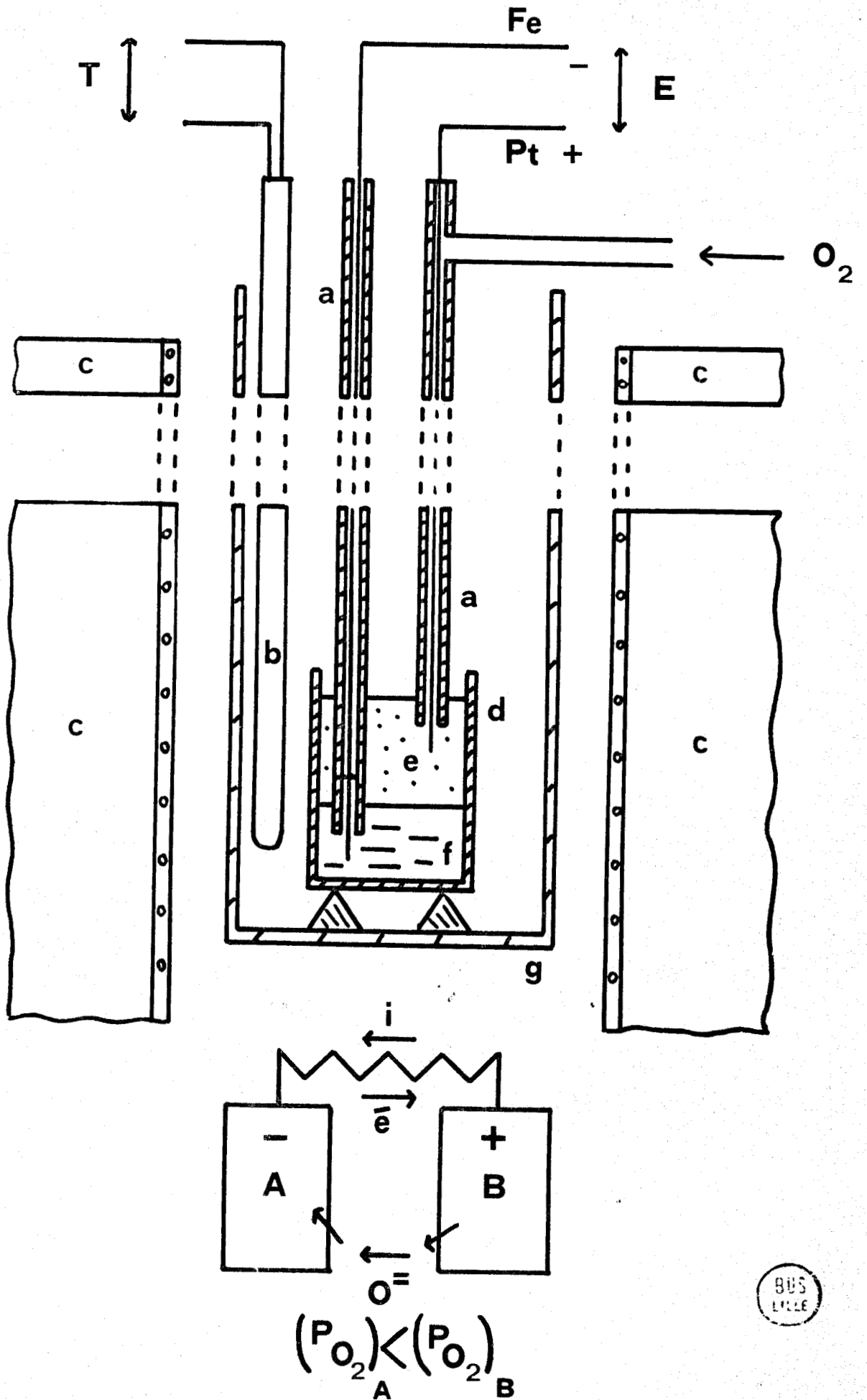
Ces piles, dites de "concentration d'oxygène", possèdent une force électromotrice qui provient de la différence de potentiel oxygène existant entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

La cellule comprend un creuset en alumine dans le fond duquel du plomb ou du bismuth a été fondu enserrant une gaine d'alumine frittée.

L'électrode de fer, choisie pour sa bonne tenue au contact du plomb ou du bismuth, sert uniquement à échanger les électrons. L'électrode à oxygène est constituée d'un fil de platine traversant une gaine d'alumine, pour venir au 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 du couple fer -

Fig 4



Légende Figure 4

- a: Gaines d'alumine
- b: Gaine du thermocouple
- c: Four
- d: Creuset d'alumine frittée
- e: Laitier étudié
- f: Métal fondu (Bi, Pb)
- g: Tube laboratoire

platine. En effet, il n'est pas possible d'effectuer les mesures avec deux électrodes de platine, celui-ci étant soluble dans le plomb ou le bismuth fondu qui sert de cathode.

Mesures. Précision des résultats

Le potentiel chimique de l'oxygène n'étant pas linéaire à chaque électrode, il y a déséquilibre et l'on observe un transfert d'oxygène vers l'électrode où la pression d'oxygène est la plus faible. Ce transfert se fait par l'intermédiaire d'ions O^{--} à travers le laitier. On considère que l'électrolyte est complètement ionisé à la fusion et que la conduction est purement ionique. Les études faites par BOCKRIS et MELLORS (4) puis reprises au laboratoire par FICHEUX (9) semblent confirmer ce fait pour les silicates fondus.

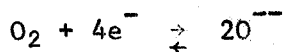
La force électromotrice des piles étudiées est donnée par la relation de Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{(P_{O_2})_B}{(P_{O_2})_A}$$

$(P_{O_2})_A$: Pression d'oxygène qui règne au dessus de l'électrode A

$(P_{O_2})_B$: Pression d'oxygène qui règne au dessus de l'électrode B

$n = 4$ puisque la décharge d'une molécule d'oxygène met en jeu $4 e^-$



$(P_{O_2})_B = 1$ atmosphère

On en déduit directement la valeur de l'enthalpie libre de la réaction globale de la pile:

$$\Delta G = RT \text{Log} (P_{O_2})_A$$

La figure 4 montre l'appareillage utilisé et le schéma de principe des piles à concentration d'oxygène.

Les mesures de forces électromotrices sont faites à l'aide d'un volt-mètre électronique à affichage numérique et à haute impédance d'entrée (10 M Ω).

La résistance interne des piles est mesurée à l'aide du pont d'impédance précédemment décrit, ce qui évite la polarisation des électrodes.

La précision des mesures est de ± 1 mV ce qui se traduit sur les enthalpies libres par une erreur de ± 100 calories.

F - ANALYSE CHIMIQUE

Elle doit permettre le dosage de Fe^{2+} et de Fe^{3+} dans les mélanges à base de PbO .

L'échantillon est attaqué à chaud par HCl sous gaz carbonique. Le fer II est d'abord titré directement en milieu phospho-sulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Ensuite, sur une seconde prise d'essai, le fer III est réduit à chaud en fer II par le chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique 6N. L'excès de SnCl_2 est éliminé par le chlorure mercurique pour former un précipité blanc.

Le fer qui se trouve alors totalement à l'état ferreux, est titré comme précédemment par le bichromate de potassium. La quantité de fer III présente dans l'échantillon est obtenue par différence.

CHAPITRE II

LE SYSTEME PbO Fe_2O_3 SiO_2

Afin de déterminer les propriétés thermodynamiques du système ternaire PbO, Fe₂O₃, SiO₂ il est nécessaire de connaître l'équilibre des phases à l'intérieur du système. A cet effet, la meilleure technique est l'analyse par diffraction X qui permet une identification des phases solides en présence. Les transitions solide - liquide sont, par suite, mises en évidence par analyse thermique différentielle ou par mesures de conductions.

Les mesures de forces électromotrices permettront d'accéder aux activités de PbO, de Fe₂O₃ dans les laitiers; mais auparavant, il sera nécessaire d'étudier la volatilisation et la réduction de ces mélanges PbO, Fe₂O₃, SiO₂.

A - BIBLIOGRAPHIE

Si les systèmes binaires PbO, SiO₂, ont fait l'objet d'un nombre important de travaux, il n'en est pas de même du système ternaire PbO, Fe₂O₃, SiO₂.

Pour le système PbO, SiO₂, on peut citer les études de BEREZKINA et CHIZIKOV (10) de BILLHARDT (11) qui outre les composés définis 4PbO, SiO₂; 2PbO, SiO₂; PbO, SiO₂, signalent l'existence de la phase 3PbO, 2SiO₂ dont la structure est celle de la barysilite, minéral de formule Pb₅X(Si₂O₇)₃ où X = Mn. En 1970, OTT et MAC LAREN (12) retrouvent par analyse thermique différentielle et radiocristallographique les 4 silicates précédents.

Dans le système PbO, Fe₂O₃, trois composés définis ont été mis en évidence, notamment au laboratoire par CARON (13): 2PbO, Fe₂O₃; PbO, 2Fe₂O₃; PbO, 6Fe₂O₃. Ce dernier composé, ferromagnétique, cristallise dans le système orthogonal: c'est la magnétoplombite, isomorphe du BaFe₁₂O₁₉ et SrFe₁₂O₁₉.

GLASSER (14) a proposé une représentation du diagramme PbO, Fe₂O₃, SiO₂ à 650°C (Fig. 5). Celui-ci met en évidence deux composés définis:

- 2PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ analogue au minéral connu sous le nom de mélano-tékite, isomorphe de la kentrolite de composition 2PbO, Mn₂O₃, 2SiO₂.

- 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 caractérisé uniquement par son spectre de diffraction des rayons X.

La mélanotékite peut coexister avec sept autres composés: SiO_2 , PbSiO_3 , Pb_2SiO_4 , PbO , PbFe_4O_7 , $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 . Elle cristallise dans le système orthorhombique et admet pour paramètres:

$$a = 6,97 \text{ \AA} \quad b = 11,0 \text{ \AA} \quad c = 9,93 \text{ \AA}$$

Sa densité serait égale à 6,04.

Le composé dont la formule est approximativement 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 , d'après GLASSER, posséderait une pseudo maille quadratique dont les paramètres seraient:

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

Seules les plus fortes raies ont permis cette indexation.

Son cliché de diffraction des rayons X est très proche de celui de PbO rouge (Fig. 6): la différence vient uniquement du fait que les raies sont déplacées vers la droite pour les grands angles.

L'oxyde de plomb rouge, forme basse température de PbO , cristallise également dans le système quadratique et admet pour paramètres:

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

GLASSER attribue l'analogie des clichés à un arrangement à peu près semblable des atomes de plomb dans les deux corps mais semble ne pas retenir l'hypothèse d'une solution solide entre l'oxyde de plomb rouge et le composé X (12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2).

L'oxyde de plomb jaune, qui se forme à partir de 488°C , possède une maille orthorhombique dont les paramètres sont:

$$a = 5,489 \text{ \AA} \quad b = 4,755 \text{ \AA} \quad c = 5,891 \text{ \AA}$$

Cet oxyde, métastable à la température ambiante, est le seul oxyde de plomb observé dans les composés étudiés.

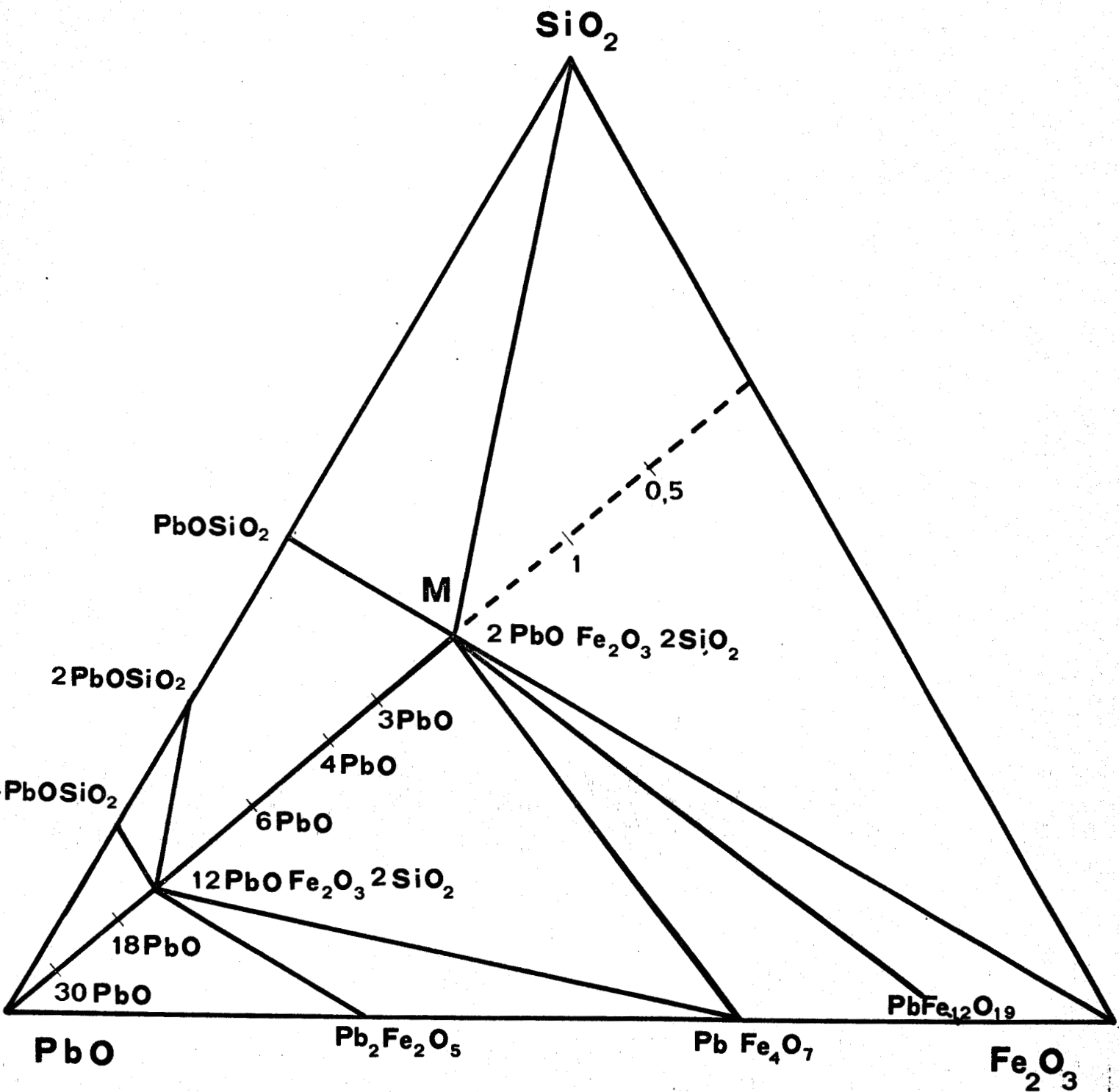
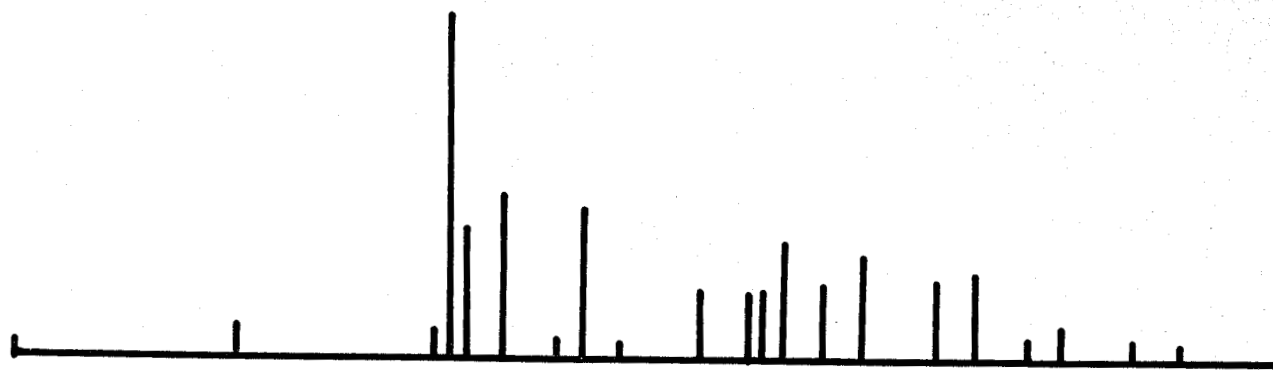
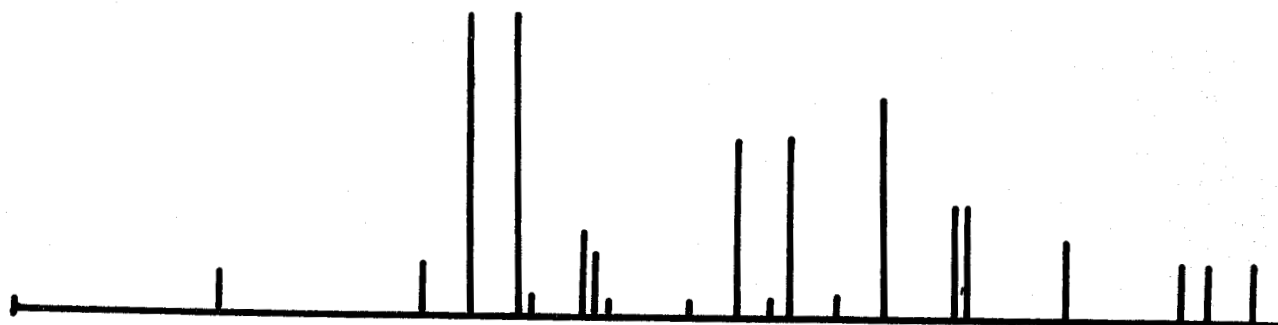


Fig 5

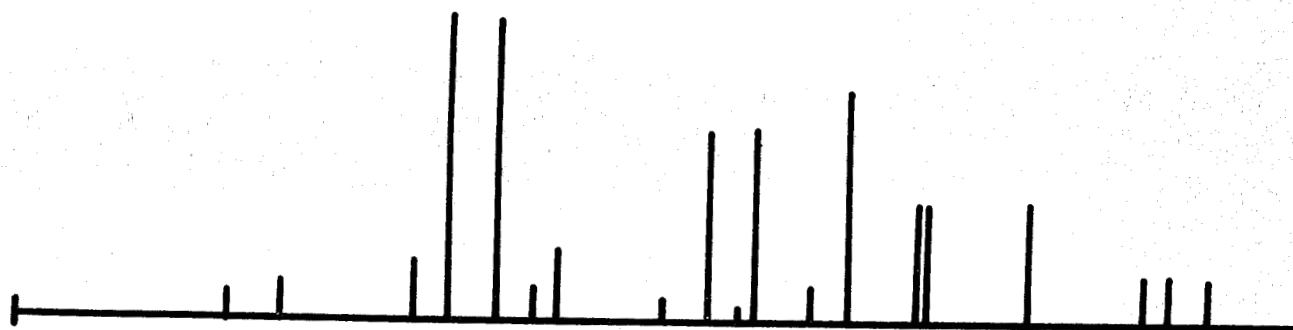




PbO jaune



$12 \text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$



PbO rouge

Fig 6



En 1966 ITO et FRONDEL (15) synthétisent la mélanotékite et la kentrolite; leurs études placées d'un point de vue purement géologique n'apporte aucune précision sur les propriétés thermodynamiques des composés du système PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 .

GABRIELSON (16) ne s'intéresse qu'aux structures cristallines de la mélanotékite et de la kentrolite.

Au laboratoire, REMY (8) a étudié plus précisément le système PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 ; de nombreux points étant restés obscurs, une nouvelle étude de ce système extrêmement complexe est nécessaire.

La ligne de phase, située à l'intérieur du diagramme PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 la plus intéressante est celle relative aux mélanges PbO - mélanotékite; cette ligne fait plus particulièrement l'objet de l'étude qui va suivre.

B - THERMOGRAVIMETRIE

Les pertes de poids observées lors de cette étude sont dues à l'addition de deux phénomènes:

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

1) Mesures de volatilisation de PbO

Afin d'interdire une éventuelle réduction de PbO dans les mélanges, les mesures de volatilisation se font sous CO_2 pur, ce qui correspond à $1000^\circ C$ à une pression partielle en oxygène de $10^{-4,8}$ atm.; la pression d'oxygène correspondant à l'équilibre $Pb - PbO$ à cette température, étant de $10^{-7,7}$ atm., il ne peut y avoir réduction du PbO en plomb métallique par le gaz carbonique.

Les prises d'essai, placées dans des nacelles d'alumine frittée, sont de l'ordre de 180 à 200 mg répartis, lorsque le produit est fondu, sur 2 ou 3 mm d'épaisseur.

Les composés étudiés sont ceux dont la composition se trouve placée sur la ligne de phase PbO - mélanotékite, c'est à dire les laitiers $nPbO$, Fe_2O_3 , $2SiO_2$ avec $n > 2$ et PbO jaune.

Les isothermes de volatilisation sont représentées sur la figure 7. Après une courte période d'induction, quelques heures, on observe une perte de poids variant linéairement en fonction du temps.

La figure 8 montre les vitesses de vaporisation de PbO dans la partie linéaire des courbes correspondantes, en fonction de la concentration et de l'activité thermodynamique de PbO. On voit aisément que ces vitesses de départ de PbO sont proportionnelles à la concentration en PbO dans les mélanges, à l'exception du composé $12\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$ qui se singularise par une très faible vitesse d'évaporation. Celle-ci est pratiquement nulle pour les composés dont l'étude radiocristallographique révélera une structure identique à celle de la mélanotékite: $2, 3, 4\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

Ces mélanges, les plus visqueux de la ligne PbO - mélanotékite, forment des verres au refroidissement; il est possible de les comparer au silicate PbO, SiO_2 , composé défini le moins riche en plomb du système PbO - SiO_2 , pour lequel la vitesse de volatilisation de PbO est nulle (8) alors que l'activité thermodynamique de cet oxyde mesurée par la méthode des forces électromotrices est différente de zéro. Ceci est anormal car l'activité de PbO dans les mélanges est par définition une grandeur proportionnelle à sa tension de vapeur. Aucune explication n'avait pu alors être avancée.

La trop grande viscosité des mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ pour lesquels $n < 6$ ne permet pas une étude complète par la méthode des forces électromotrices; la technique qui utilise le diagramme de fusion du système PbO - mélanotékite n'étant applicable que jusque l'eutectique aux mélanges riches en PbO, car la chaleur de fusion de la mélanotékite est inconnue, il est impossible de tirer des conclusions sur la volatilisation très faible ou pratiquement nulle de ces mélanges alors que l'activité de PbO semble y être différente de zéro.

La seule conclusion que l'on puisse tirer de cette étude est que PbO se volatilise moins vite lorsqu'il est en solution dans l'hématite et la silice. Il est logique de s'attendre à un tel résultat, la vitesse de volatilisation étant directement liée à la pression de vapeur au dessus du mélange, par ailleurs la pression de vapeur de PbO au dessus de la solution croît avec son activité thermodynamique, donc avec sa concentration.

2) Equilibres de réduction

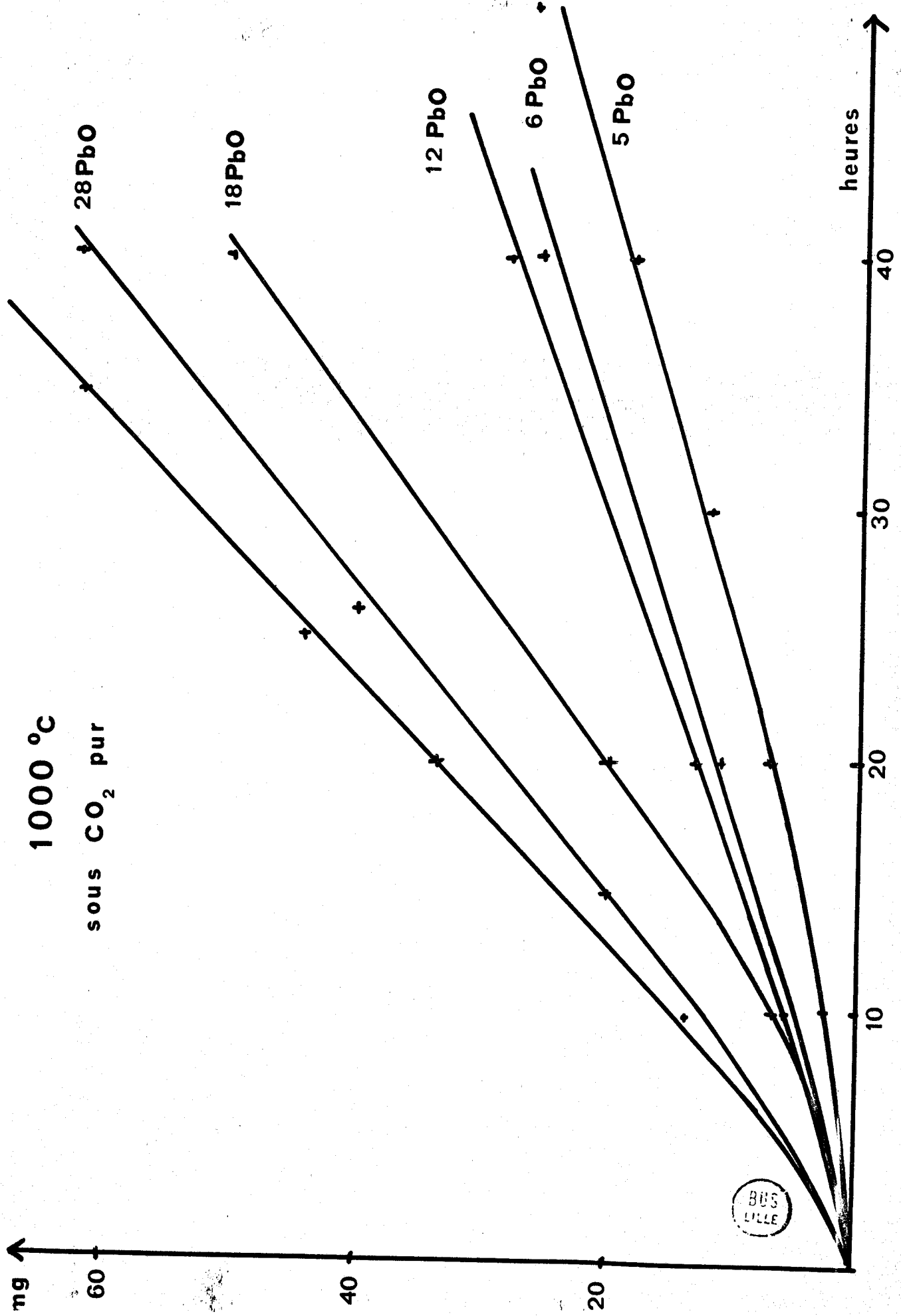
Etant donnée la grande facilité avec laquelle PbO se réduit, il n'est pas possible de partir d'hydrogène pur pour préparer des atmosphères oxydo-

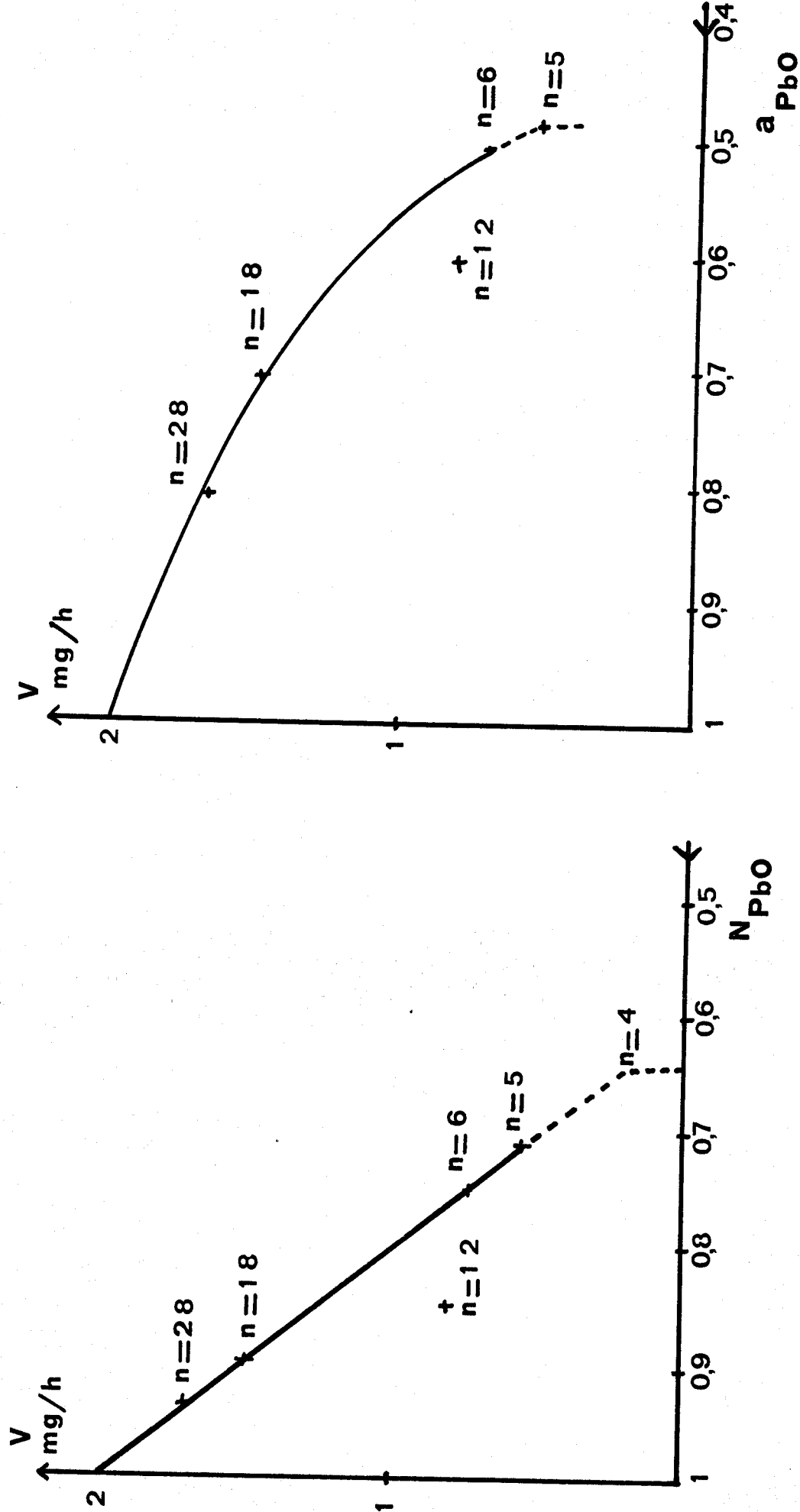
Fig 7

1000 °C

sous CO₂ pur

PbO





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

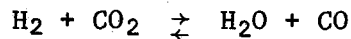
Fig 8



réductrices permettant d'atteindre les équilibres mis en jeu. Le gaz réducteur utilisé est un mélange $N_2 - H_2$ qui contient $1,99\% \pm 0,06\%$ d'hydrogène. Les rapports $|H_2|/|CO_2|$ ainsi obtenus peuvent descendre jusqu'à 10^{-4} avec une excellente précision; il n'est malheureusement pas possible de diminuer ce rapport, car les cinétiques de réduction deviennent alors extrêmement lentes.

Calcul des pressions d'oxygène imposées

Il est nécessaire de relier le rapport $|H_2|/|CO_2|$ au rapport $|H_2|/|H_2O|$ au moyen de l'équilibre du gaz à l'eau:



La constante de l'équilibre s'écrit:

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

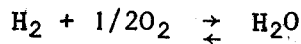
Or

$$|H_2O| = |CO|$$

En divisant les deux termes du rapport par $|H_2|$ on obtient:

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

Au moyen de l'équilibre



dont la constante K' s'écrit

$$K' = \frac{|H_2O|}{|H_2| |O_2|^{1/2}}$$

on passe directement au calcul des P_{O_2} :

$$P_{O_2} = \frac{K}{(K')^2} \frac{|CO_2|}{|H_2|}$$

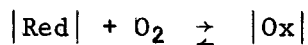
La bonne marche de l'appareillage se vérifie à l'aide des équilibres connus du système Fe - O (Fig. 9).

Le tableau suivant donne, pour des températures comprises entre 700°C et 1100°C, la constante d'équilibre K du gaz à l'eau ainsi que les rapports H₂/H₂O et H₂/CO₂ correspondant aux équilibres monovariants Fe/Fe_(1-x)⁰ et Fe_(1-x)⁰/Fe₃O₄

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

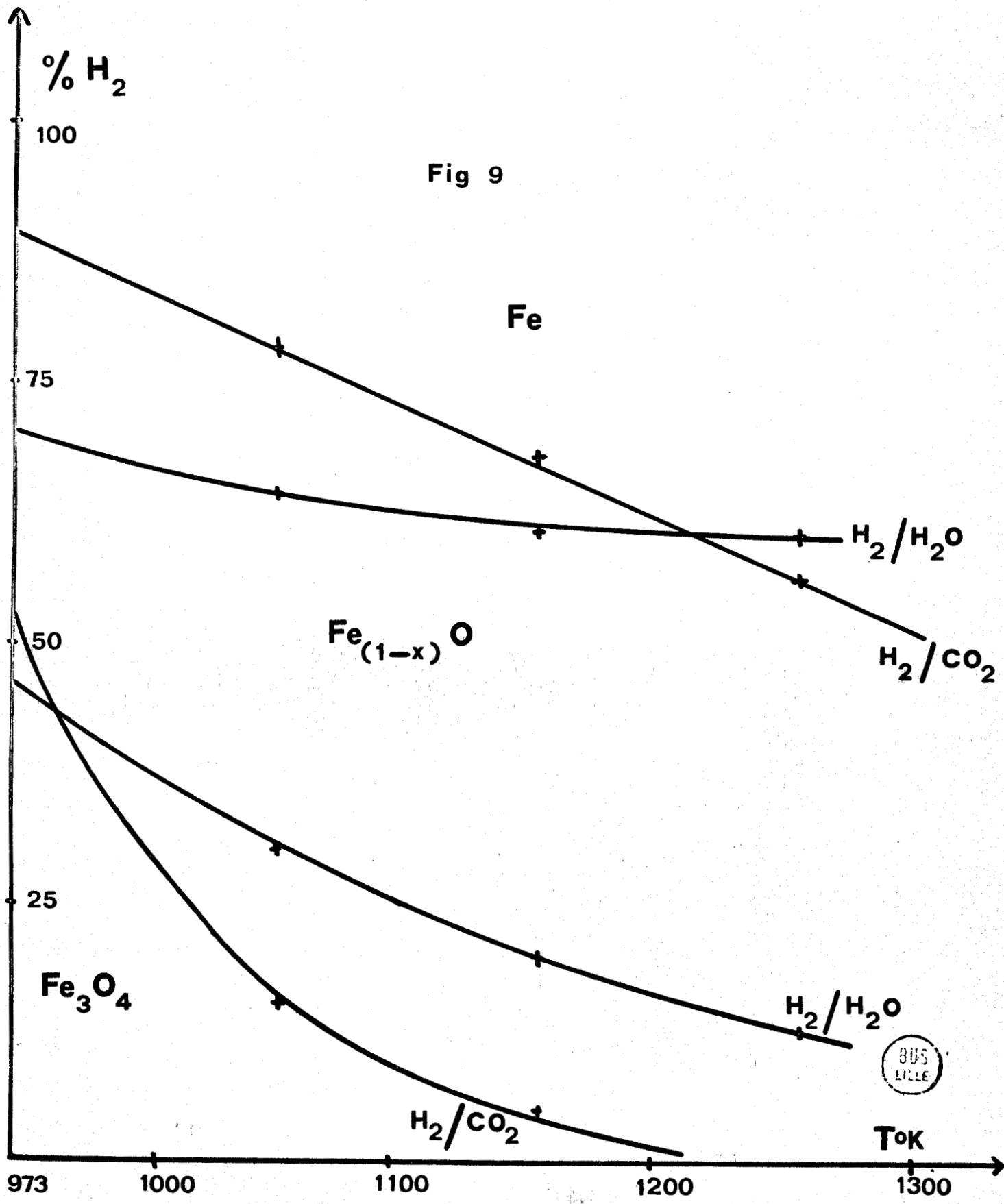
Présentation des résultats

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



Suivant la suggestion d'Ellingham, il est intéressant de représenter l'expression $RT \log P_{\text{O}_2}$ en fonction de T. En prenant comme état standard ($a = 1$) les formes |Ox| et |Red| pures, la courbe tracée représente l'enthalpie libre de la réaction; lorsque l'activité de l'un des constituants diminue, elle se déplace dans le sens qui fait augmenter le domaine d'existence de ce constituant.

La figure 10 représente le diagramme d'Ellingham relatif à quelques



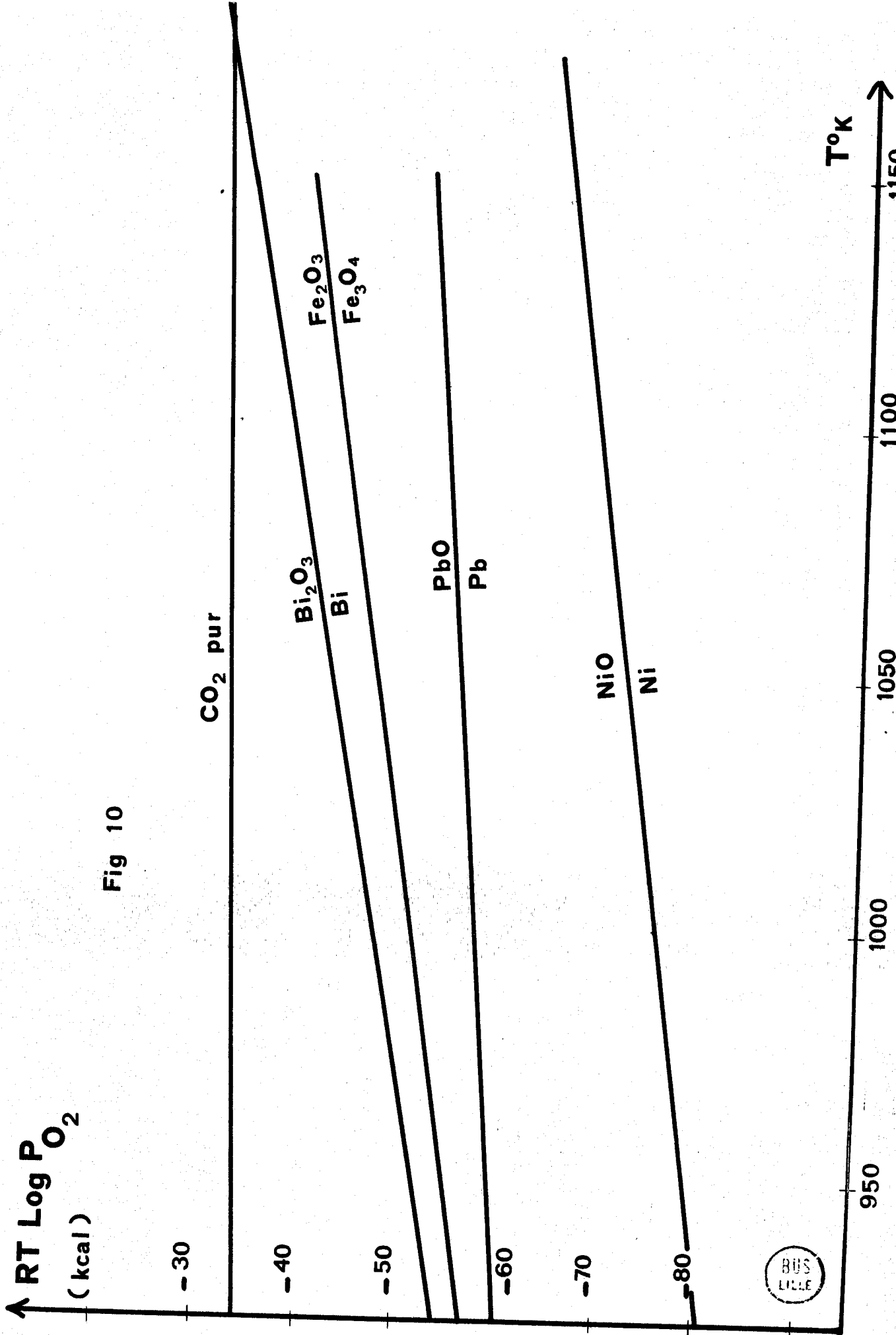


Fig 10



oxydes facilement réductibles, qui peuvent servir de points de repère dans l'évaluation qualitative de la réductibilité des silicates.

Cinétique de réduction de 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2

Les prises d'essai sont plus importantes que celles utilisées lors des études de volatilisation: 280 à 300 mg au lieu de 200 mg; il faut en effet prévoir une perte de masse plus grande, la réduction étant susceptible de s'accompagner d'une certaine volatilisation. Pour limiter celle-ci, la température de travail a été fixée à 800°C .

Une autre raison pour choisir une forte prise d'essai vient de ce que la réduction proprement dite n'entraîne qu'une faible perte de poids, cela est dû à la très grande différence de masse qui existe entre le plomb et les autres éléments du composé.

Pour 280 mg de 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 , la perte de masse théorique due à la réduction du PbO en plomb n'est que 18,3 mg, celle correspondant à la réduction de l'hématite en magnétite étant de 0,5 mg. Les faibles pertes de poids nécessitent l'emploi d'une thermobalance très sensible.

Les courbes (Fig. 11) montrent que sous le mélange gazeux $\text{N}_2 - \text{H}_2$ pur, il y a réduction sans période d'induction à 800°C

La vitesse de réduction, de 2 à 2,3 mg/h. est relativement élevée, elle demeure constante pendant toute la durée de l'expérience.

Soumis aux atmosphères $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{CO}_2$, le composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 se réduit également à grande vitesse mais il existe cette fois une période d'induction qui peut atteindre 10 heures.

La limite de réduction se situe pour une atmosphère $\text{H}_2 - \text{CO}_2$ constituée par 5% d'hydrogène, ou, ce qui revient au même, pour un mélange gazeux $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{CO}_2$ renfermant 1,4% H_2 , 28,1% CO_2 et 70,5% N_2 . La pression d'oxygène correspondant à cette atmosphère est alors de l'ordre de 10^{-17} atm. Cette pression est bien inférieure à celle de l'équilibre $\text{PbO} - \text{Pb}$ qui est de 10^{-7} atm. à 800°C .

Cinétique de réduction de la mélanotékite

Malgré la température relativement élevée (800°C) les réactions s'effectuent avec une extrême lenteur en raison du faible pouvoir réducteur des atmosphères utilisées.

La cinétique de réduction est d'autant plus rapide que la teneur en hydrogène du mélange $N_2 - H_2 - CO_2$ est grande, ce qui est normal puisque l'on s'éloigne ainsi des conditions d'équilibre.

La limite expérimentale observée est de 1% d'hydrogène dans une atmosphère $H_2 - CO_2$; ici aussi la pression d'oxygène correspondant à ce mélange gazeux est bien au-dessous de celle relative à l'équilibre $PbO - Pb$.

Remarques

On pouvait objecter que l'azote qui sert de "support" à l'hydrogène possède une pression d'oxygène qui lui est propre, venant ainsi fausser le calcul de ces pressions; en fait il n'en est rien car la pression d'oxygène résiduelle de l'azote à la température considérée ($800^\circ C$) est inférieure ou très proche de celle du CO_2 .

Exemple: Nous prenons le cas du mélange gazeux $N_2 - H_2 - CO_2$ dont les débits respectifs à l'heure sont:

$$N_2: 1,274 \text{ l/h.}$$

$$H_2: 1,3 \times 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ l/h.}$$

$$CO_2: 0,5 \text{ l/h.}$$

Ce mélange correspond à la limite observée lors de la réduction du $12PbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$ à $800^\circ C$. Si on ne tient pas compte de l'azote, la P_{O_2} calculée d'après:

$$P_{O_2} = \frac{K}{(K')^2} \frac{|CO_2|}{|H_2|}$$

est

$$\frac{1,044}{(10^9)^2} \frac{1}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-17} \text{ atm.}$$

En tenant compte de l'azote, la nouvelle P_{O_2} est:

$$\frac{1,044}{10^{18}} \frac{|CO_2| + |N_2|}{H_2} = \frac{1,044}{10^{18}} \frac{1,77}{2,6 \cdot 10^{-2}} = 6 \cdot 10^{-17} \text{ atm.}$$

La présence de l'azote ne perturbe donc pas de façon appréciable le calcul des P_{O_2} . Le facteur déterminant dans ce calcul est la température qui agit fortement sur les valeurs des constantes d'équilibre.

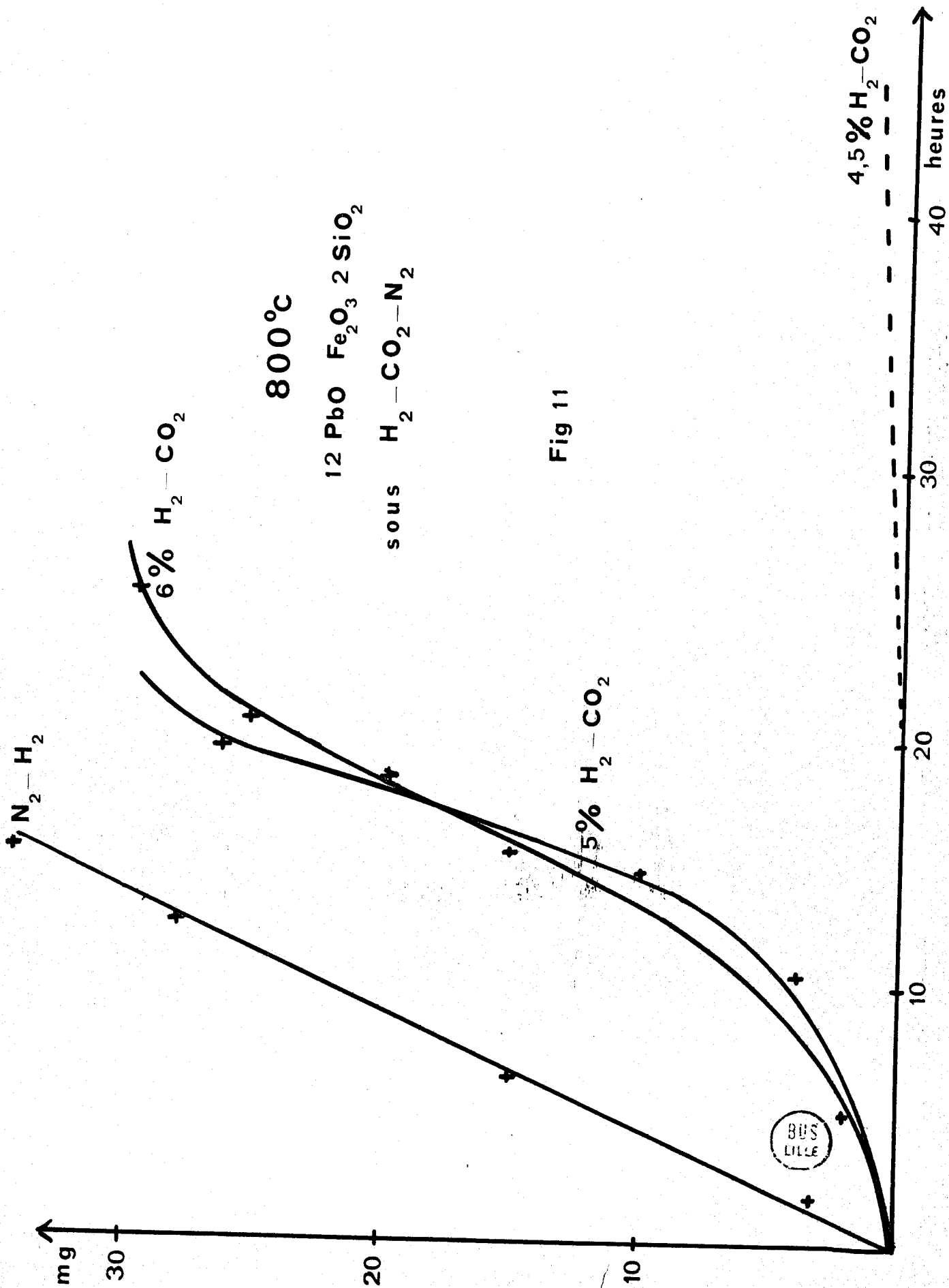


Fig 11

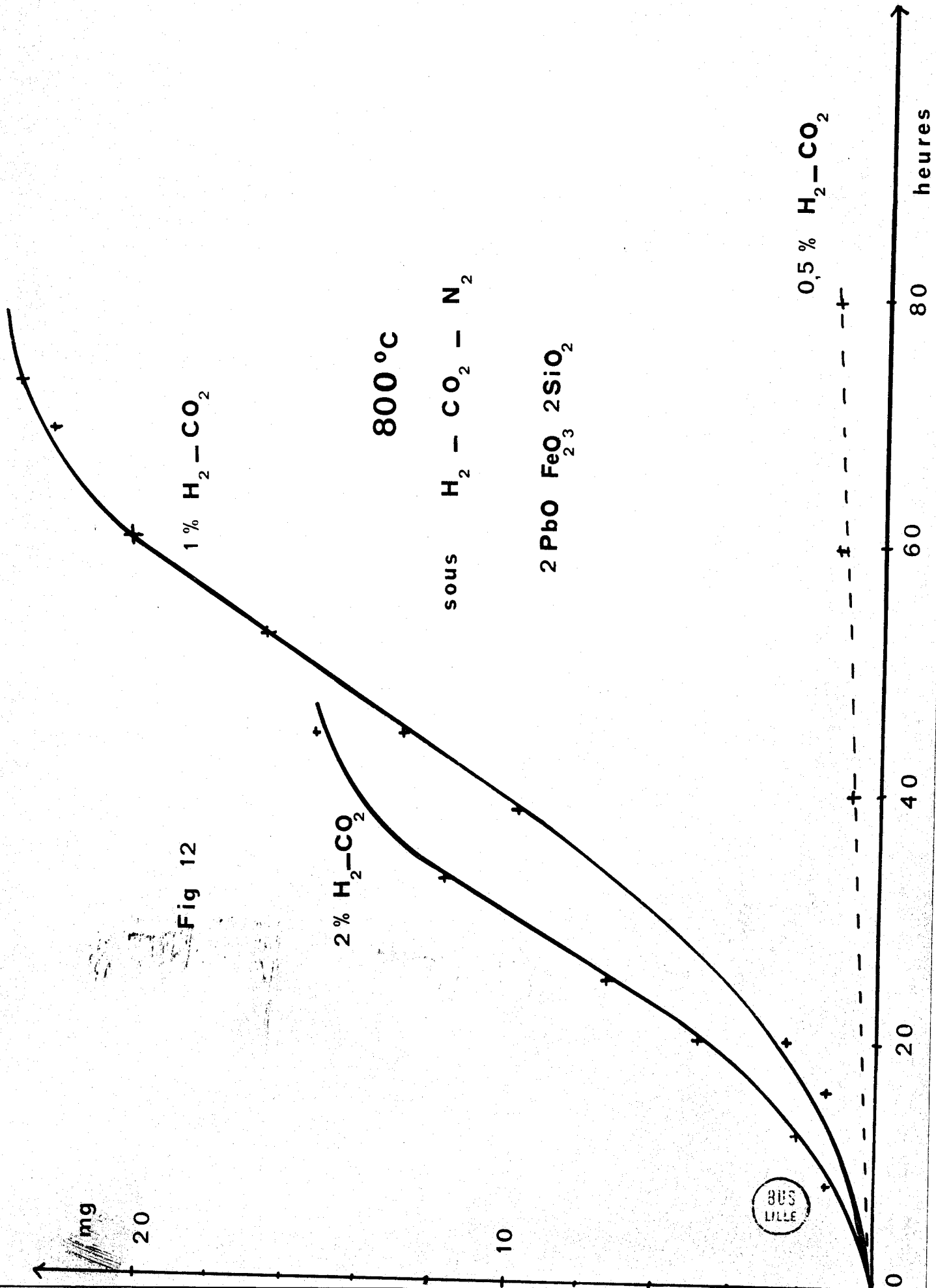


Fig 12

Conclusions

La réductibilité de l'oxyde de plomb, en solution, est trop élevée pour que les équilibres de réduction puissent être atteints sous atmosphères H₂ - CO₂ même riches en CO₂.

Le tracé des cinétiques de réduction a toutefois permis de montrer qualitativement que la vitesse de réduction de l'oxyde de plomb diminue au fur et à mesure que l'atmosphère devient plus oxydante et s'annule bien avant que les conditions d'équilibre soient atteintes. En d'autres termes, cela signifie que les silicates mixtes de fer et de plomb ne se réduisent pas même sous des P_{O₂} sous lesquelles ils ne sont pas stables.

Les courbes cinétiques montrent également que le phénomène de réduction s'accompagne d'une volatilisation de PbO qui est pratiquement nulle à 800°C sous CO₂ pur.

C - MESURE DES RESISTANCES DES LAITIERS

La variation de la conductivité électrique avec la température est exprimée par la relation générale d'Arrhénius:

$$K = K_0 \exp.(- E_c/RT)$$

K₀: constante

E_c: énergie d'activation du phénomène

R: constante des gaz parfaits

T: température absolue

La conductivité mesurée est la somme de deux processus différents: la conduction ionique et la conduction électronique; des études récentes montrent en réalité que le premier type de conduction est de loin le plus important dans les laitiers à base d'oxydes de fer, de plomb, de silicium. Si les phénomènes de conduction à l'état solide semblent compliqués, on peut affirmer que dans les laitiers fondus, le transport du courant se fait principalement par les espèces ioniques en solutions, c'est à dire essentiellement par les ions O⁻, Pb⁺⁺, SiO₄⁻, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺; il peut évidemment exister des silicates polymérisés: Si₂O₇⁴⁻, Si₃O₉⁶⁻.

Si les résultats obtenus ne vérifient pas exactement l'équation d'Arrhénus, ils ne s'en éloignent pas trop cependant; le but de cette étude n'est pas de déterminer les variations de la conduction des laitiers fondus mais d'observer les variations de la conduction en fonction d'éventuelles transitions de phases qui se traduisent alors par de brusques sauts de la résistance.

Etude du composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2

La figure 13 montre la courbe $\log 1/R$ en fonction de $1/T$. Lors de la première montée de température, la résistance varie de $10^6 \Omega$ à 10Ω lorsque tout est fondu. Les phénomènes formation du silicate - fusion sont si proches qu'on les distingue très mal; en fait, on n'observe que la fusion du mélange vers 720°C .

En descente de température, on voit nettement deux cassures mais qui se produisent avec un décalage de température de 30°C pour la solidification: ceci est l'indice d'une forte surfusion. La deuxième cassure pourrait correspondre à une décomposition du composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 , ce qui ne sera pas confirmé par l'analyse radiocristallographique. Il faut toutefois remarquer que le phénomène se traduit par l'apparition d'un pic à cette température sur le diagramme d'analyse thermique différentielle.

Il faut noter que la résistance du laitier demeure relativement faible ($10^3 \Omega$) alors que celui-ci est redevenu solide; ce phénomène est général à tous les composés et vient uniquement d'une meilleure homogénéité du mélange.

Si on recuit le composé, une seule cassure apparaît à 710°C : elle correspond à la fusion. L'hypothèse émise précédemment s'avère donc fausse: il n'y a pas décomposition du silicate en descente de température.

La deuxième solidification est le seul phénomène observé lors de la deuxième descente.

Le mélange 8PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 (Fig. 14)

La courbe $\log(1/R) = f(1/T)$ de ce composé présente également deux cassures, l'une à la transition de phases pouvant correspondre à sa formation, l'autre apparaissant à la fusion; un recuit suivi d'un refroidissement ne montre que de brusques sauts de conduction à la fusion et à la solidification; la surfusion y est importante.

Le mélange 17PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2

Il s'agit du composé dont l'analyse thermique différentielle montrera

Fig 13

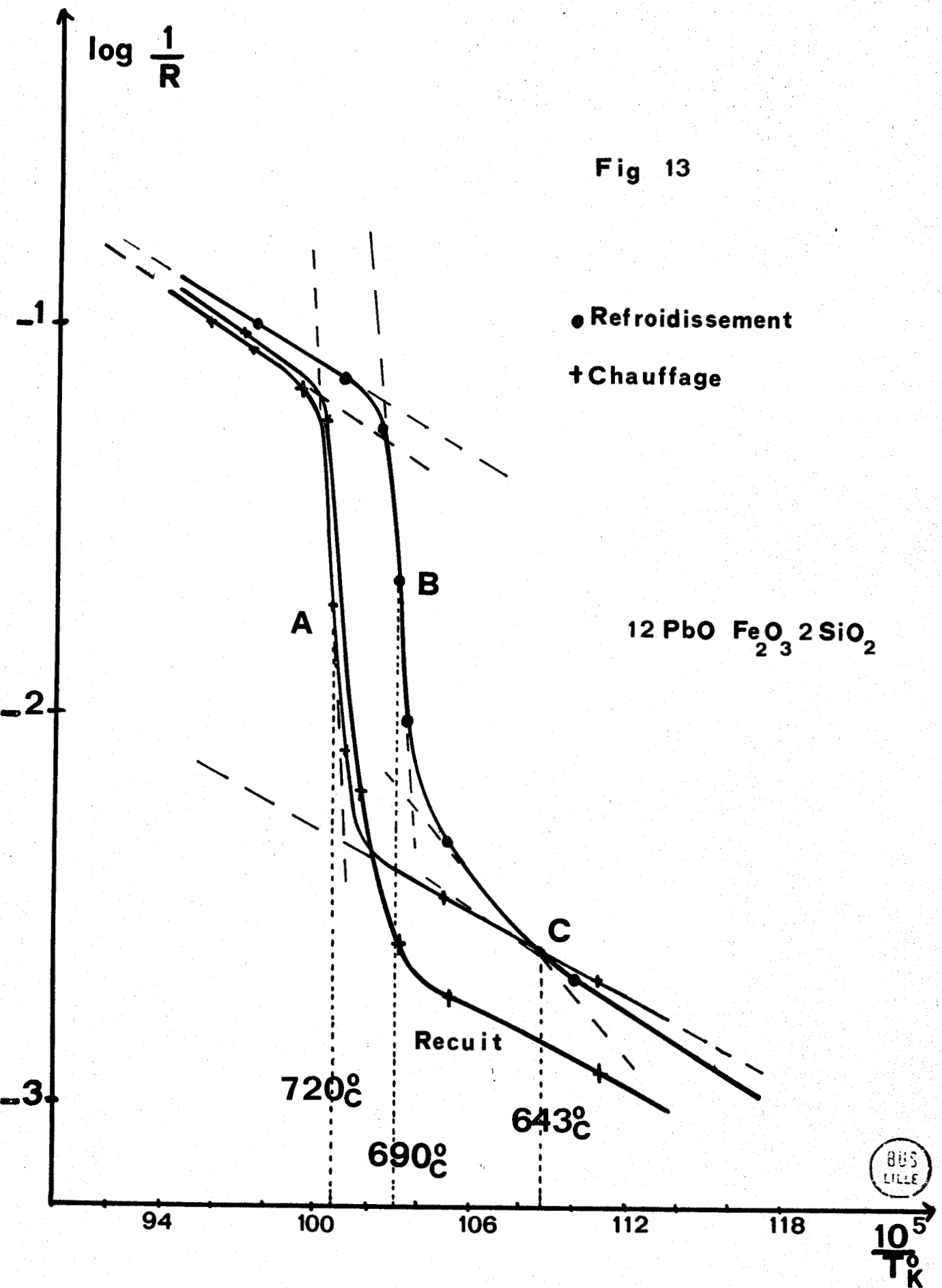
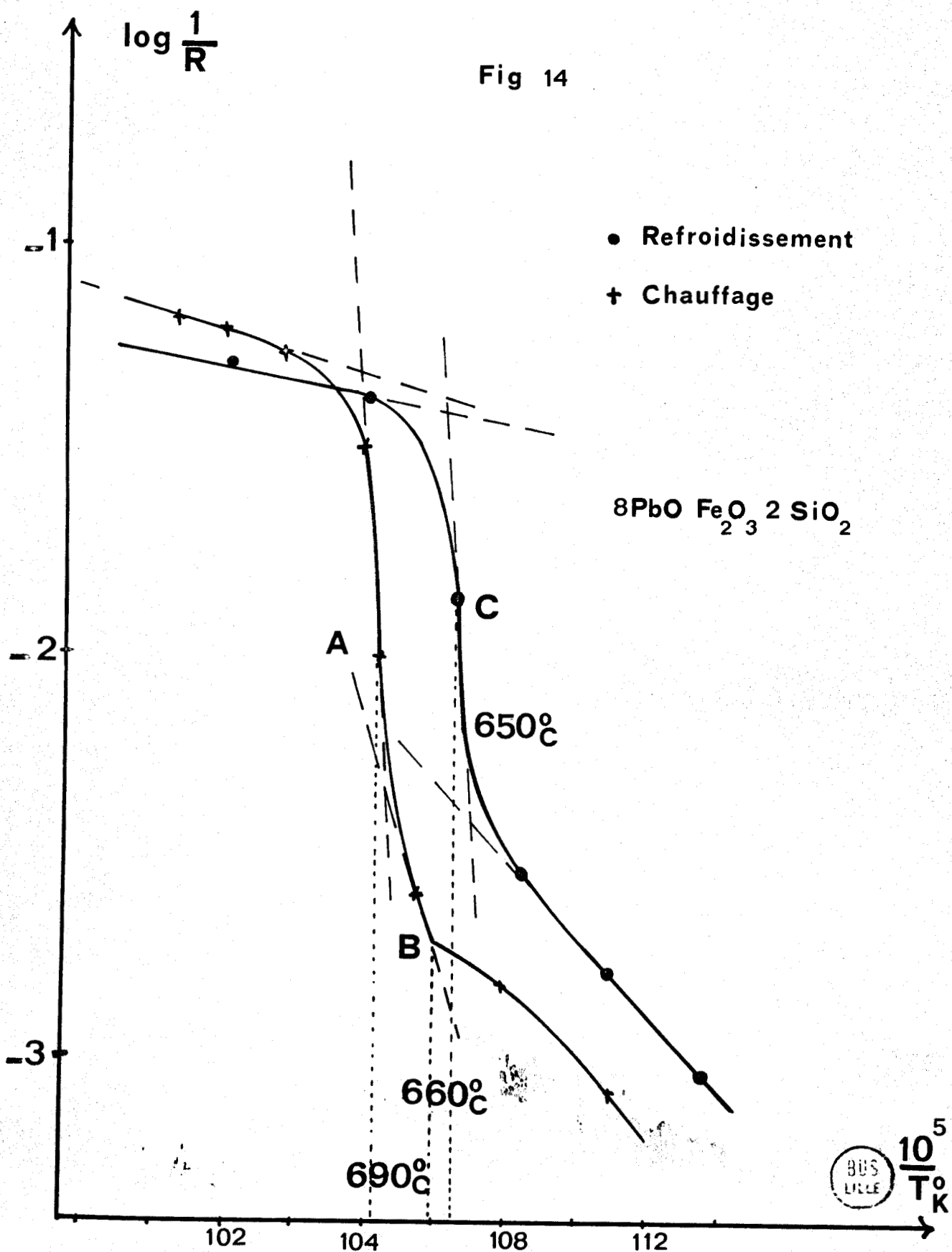


Fig 14



qu'il est en fait le seul composé défini sur la ligne de phase PbO - mélano-tékite.

La figure 15 montre trois nets changements de pente de la courbe $\log(1/R) = f(1/T)$ respectivement à 680°C, 715°C, 762°C (température de fusion). Au refroidissement les cassures s'estompent légèrement.

Le mélange 24PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ (95% en poids de PbO)

La courbe (Fig. 16) relative à ce mélange ne présente plus que deux changements de pente: à 715°C et à 792°C qui seront expliqués par les résultats de l'analyse thermique différentielle.

Conclusions

Toutes les courbes $\log(1/R) = f(1/T)$ présentent des cassures aux températures correspondant à un changement d'état du système. Au refroidissement une importante surfusion a été mise en évidence dans quelques laitiers.

A l'état fondu, la relation d'Arrhénius semble approximativement vérifiée. L'énergie d'activation du processus est relativement faible et pratiquement constante dans les mélanges nPbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ sauf dans 12PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ qui se singularise par une plus forte énergie d'activation. Comme le montre le tableau suivant, la conduction augmente avec la teneur en PbO, et tend vers celle de PbO pur.

Composés	Résistances à l'état fondu (Ω)	E Kcal/mole ($\bar{a} \pm 1$ Kcal/mole)
24PbO, Fe ₂ O ₃ , 2SiO ₂	3 < R < 5	8
17PbO, Fe ₂ O ₃ , 2SiO ₂	8 < R < 10	5
12 PbO, Fe ₂ O ₃ , 2SiO ₂	10 < R < 12	18
8PbO, Fe ₂ O ₃ , 2SiO ₂	12 < R < 15	6

D - DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PHASES DANS LE SYSTEME PbO - MELANOTEKITE

1) Analyse thermique différentielle (Fig. 17)

La présente étude s'intéressant plus particulièrement aux composés situés sur la ligne de phase PbO - mélanotékite, nous avons soumis à l'analyse thermique différentielle de nombreux mélanges de formule $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ avec $n > 2$. La présence en grande quantité, de PbO fait que des états plus ou moins vitreux ont été observés, en particulier pour les composés où $n < 6$.

A l'examen des diagrammes d'analyse thermique différentielle, quelques constatations s'imposent:

De très nets pics de fusion n'ont été observés que pour les composés dont la teneur en PbO avoisine celle des composés définis, $2\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$; $12\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ et PbO jaune pur, ce qui correspond approximativement aux mélanges fondus $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ avec:

$$2 < n < 2,5$$

$$6 < n < 18$$

$$n > 30$$

En dehors de ces intervalles, les pics de fusion sont diffus et parfois difficilement visibles.

Pour $n > 6$, le refroidissement donne des pics plus nets que ceux observés en montée en température.

Pour $n < 6$, les pics dûs à la fusion sont difficilement visibles et ceux dûs à la solidification sont pratiquement inexistantes sauf au voisinage de la mélanotékite dont les pics sont nettement réversibles.

Lorsque n est compris entre 18 et 30, le diagramme PbO - mélanotékite a été tracé en utilisant les températures de solidification; une surfusion de l'ordre de 20°C ayant été mise en évidence par les mesures de résistances, tous les points expérimentaux ont été relevés de 20°C . Cette correction permet de déterminer un liquidus dont les points se situent parfaitement sur le prolongement des courbes obtenues hors de cet intervalle.

Etude des mélanges pour lesquels $n > 6$.

Cette partie du diagramme contient l'eutectique et le seul composé défini qui existe entre PbO et la mélanotékite.

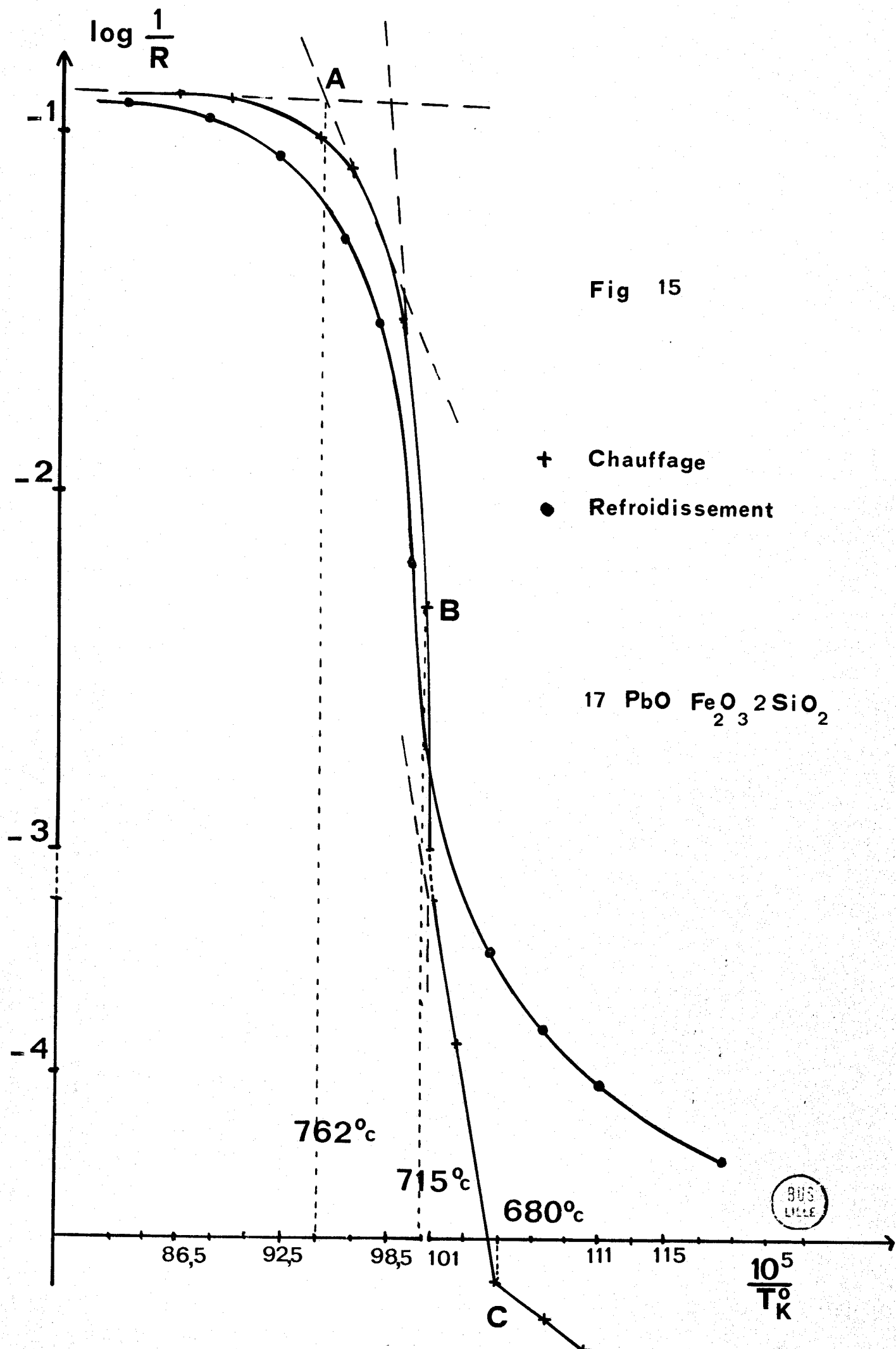
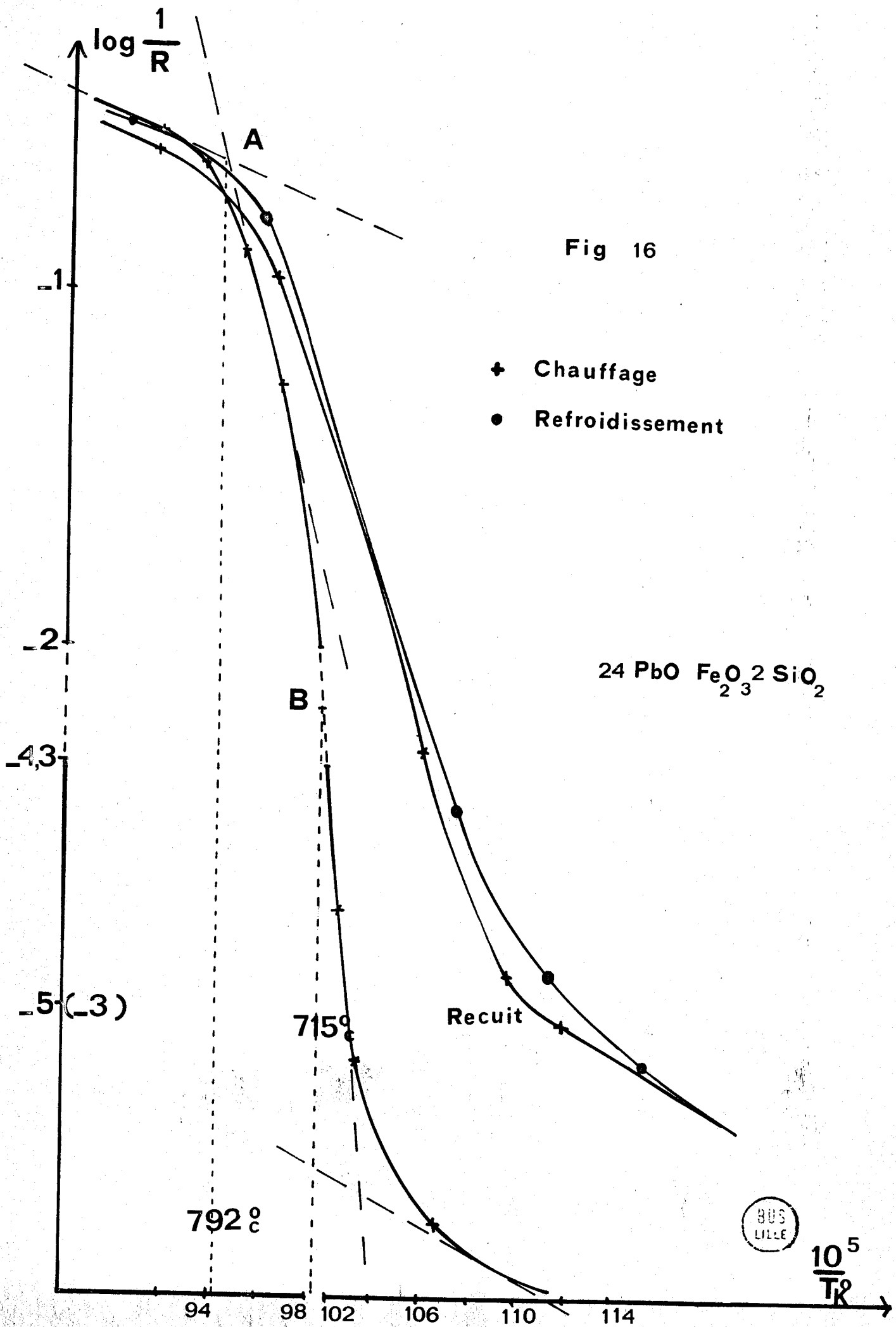


Fig 16



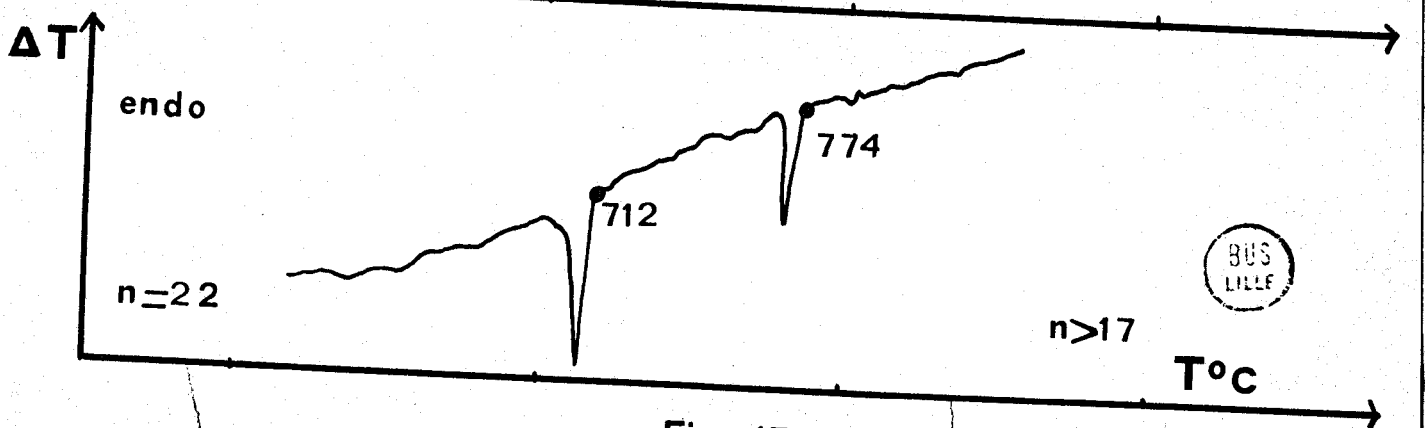
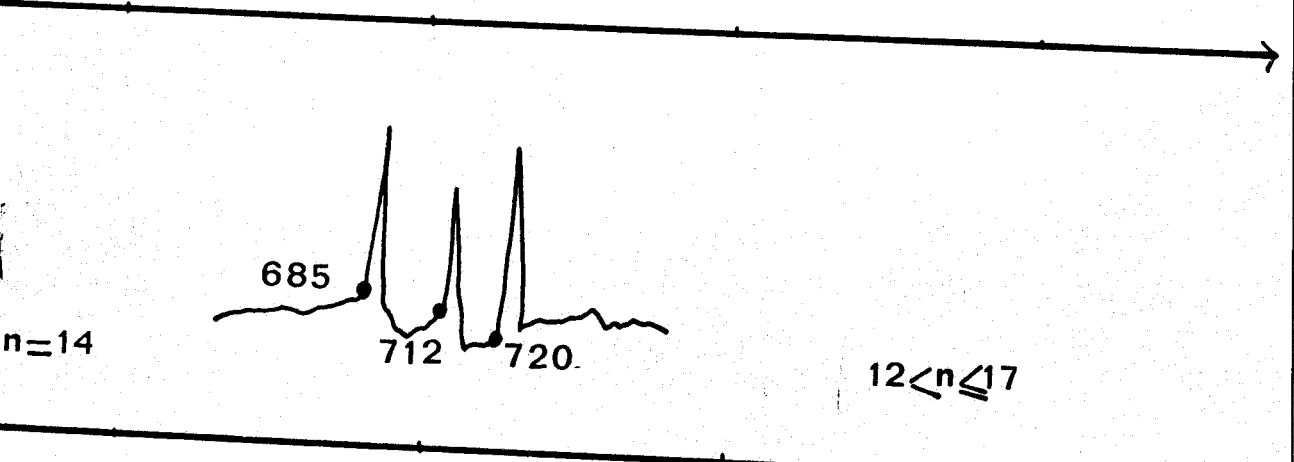
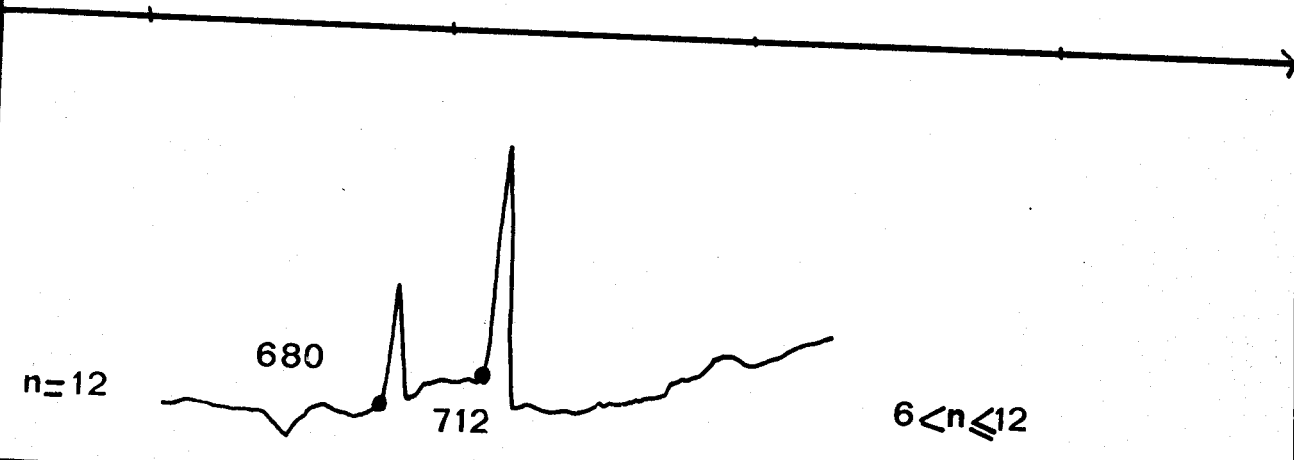
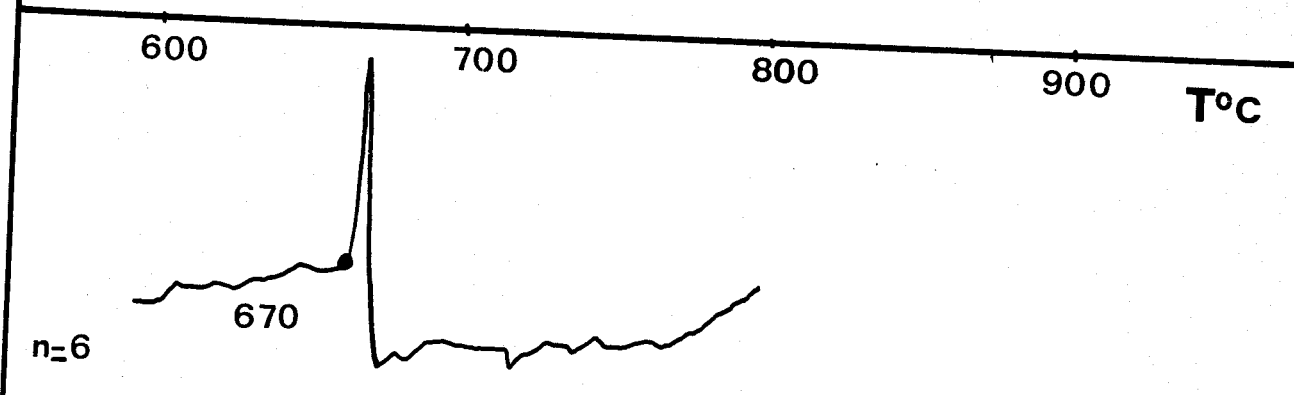
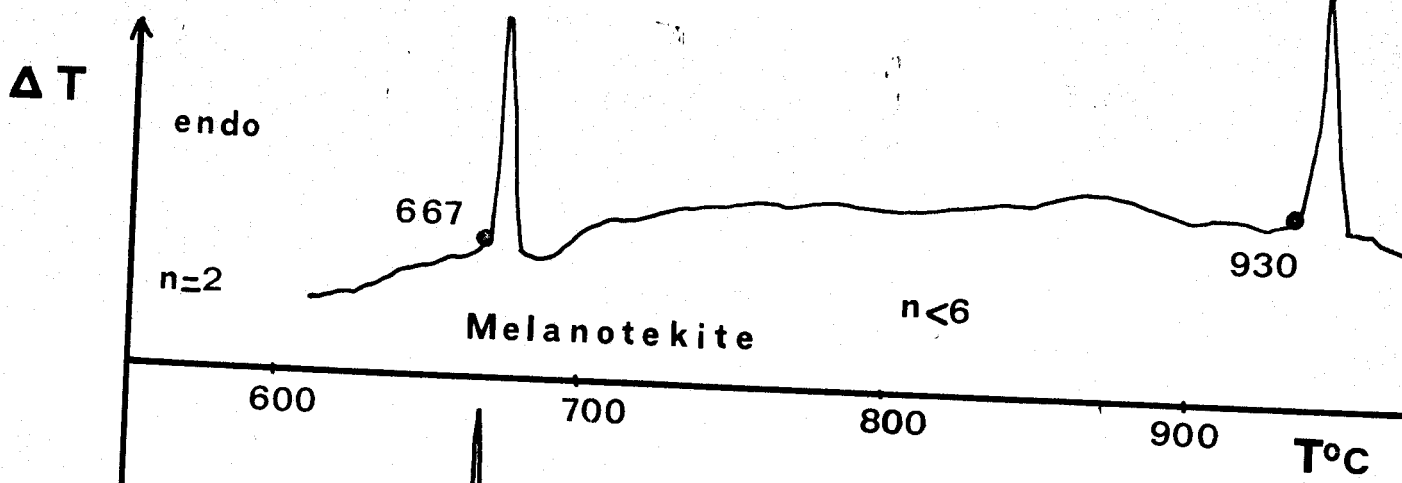


Fig 17

Lorsque $12 < n < 17$ les courbes d'A.T.D. présentent trois pics endothermiques réversibles. En dehors de cet intervalle, elles ne présentent que deux pics endothermiques réversibles.

L'eutectique se produit à 672°C pour un mélange de formule $6\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ qui renferme près de 82,7% en poids de PbO .

On peut penser dans un premier temps que les pics de basse température correspondent à la formation du silicate car un recuit les atténue fortement ou les fait disparaître complètement.

Etude des mélanges pour lesquels $n < 6$:

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle de ces mélanges sont proches les uns des autres. Ils présentent deux pics très rapprochés respectivement à 666°C et à 672°C . Ces deux pics n'en forment plus qu'un seul vers 667°C lorsqu'il s'agit de la mélanotékite. Sauf pour celle-ci, les pics dus à la fusion sont difficilement observables: le diagramme de fusion n'a pu être tracé qu'avec une précision moindre pour ces laitiers. La solidification, quant à elle, n'apporte rien qui puisse préciser le diagramme.

L'étude radiocristallographique permettra de connaître la nature des phases en présence.

Exemples: (Fig. 18)

1) Composé $8\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ($n > 6$)

A la première montée de température on observe deux pics très nets à 672°C et 680°C . Un recuit diminue considérablement l'intensité du premier pic sans le faire disparaître totalement.

2) Composé $5\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ($n < 6$)

Au premier chauffage, on observe un pic présentant un épaulement à 666°C . Le recuit atténue presque complètement ce pic mais provoque la formation du pic de fusion invisible au premier chauffage.

La réversibilité des pics des mélanges $n > 6$ indiquerait la décomposition du silicate; l'analyse radiocristallographique montrera qu'il n'en est rien. S'il semble que les composés se forment à une température proche de celle pour laquelle on observe des pics à l'analyse thermique différentielle, ceux-ci correspondent en réalité à l'apparition de cristaux de mélanotékite au refroidissement.

Le cas des mélanges pour lesquels $n < 6$ est différent. Il semble que l'un des deux pics se produisant à basse température corresponde à la formation de la mélanotékite car celle-ci présente également un pic non réversible à cette température (666°C); au refroidissement il n'y aura pas décomposition, donc pas de pic y correspondant: l'analyse radiocristallographique le montrera.

Le diagramme présente un point de transition à 712°C pour une composition qui est celle du 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 ; autrement dit, il existe un composé défini à fusion non congruente dont on observe la fusion dans les mélanges pour lesquels $12 < n < 18$: celle-ci se traduit par l'apparition d'un pic à 712°C.

2) Analyse radiocristallographique

Une étude systématique a été entreprise afin d'identifier les phases dont les transitions ou les fusions ont été mises en évidence précédemment. Après broyage au mortier, les composés sont chauffés à 800°C, à l'air, quelques heures. La figure 19 montre quelques clichés réalisés dans cette étude.

Lorsque $n < 3,5$ ou $n > 28$, les mélanges ainsi préparés ne présentent pas un aspect totalement fondu, ce que confirment les courbes d'A.T.D. examinées ci-dessus.

Pour $2 < n < 5$, les clichés R X sont semblables à ceux de la mélanotékite.

$n = 5$: on observe l'apparition des raies correspondant au composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 .

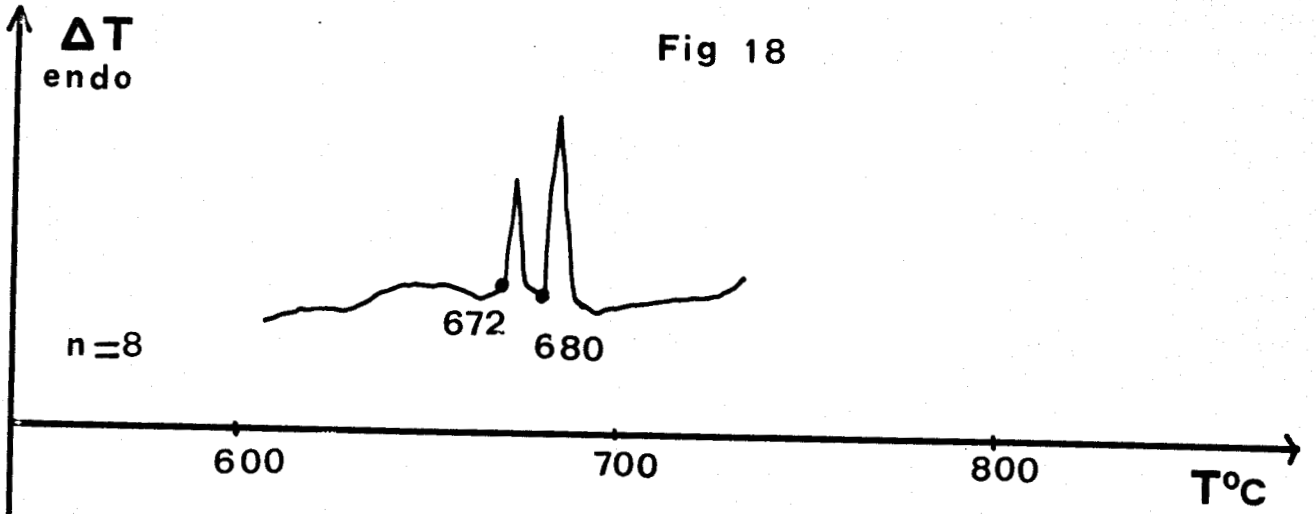
$6 < n < 18$: Les clichés sont pratiquement identiques à celui du 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 .

$n > 18$: on note la présence du PbO jaune à côté du 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2

Au fur et à mesure que la teneur en PbO augmente, les raies qui lui sont propres deviennent plus nettes mais on observe celles du composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 jusqu'aux teneurs d'environ 98% en poids de PbO (ce qui correspond à $n = 64$).

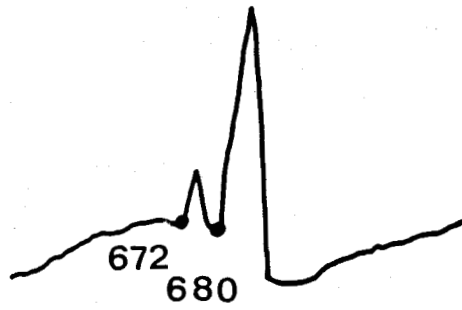
Après cette étude préliminaire, chacun des mélanges étudiés est chauffé aux températures définies par l'analyse thermique différentielle. Après refroidissement, on réalise les clichés.

Fig 18

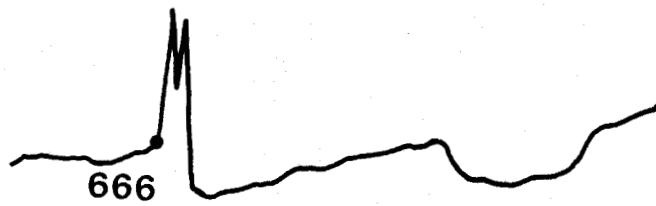


Recuit

n=8

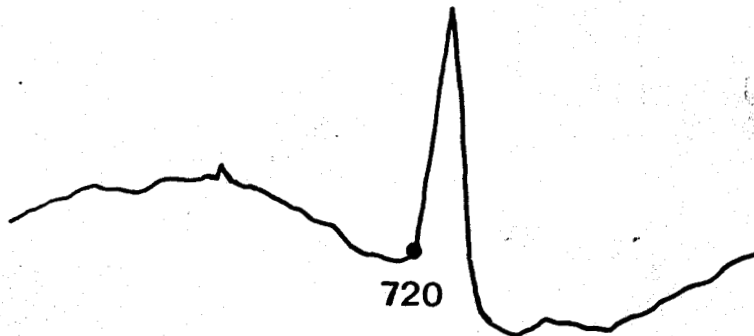


n=5



Recuit

n=5



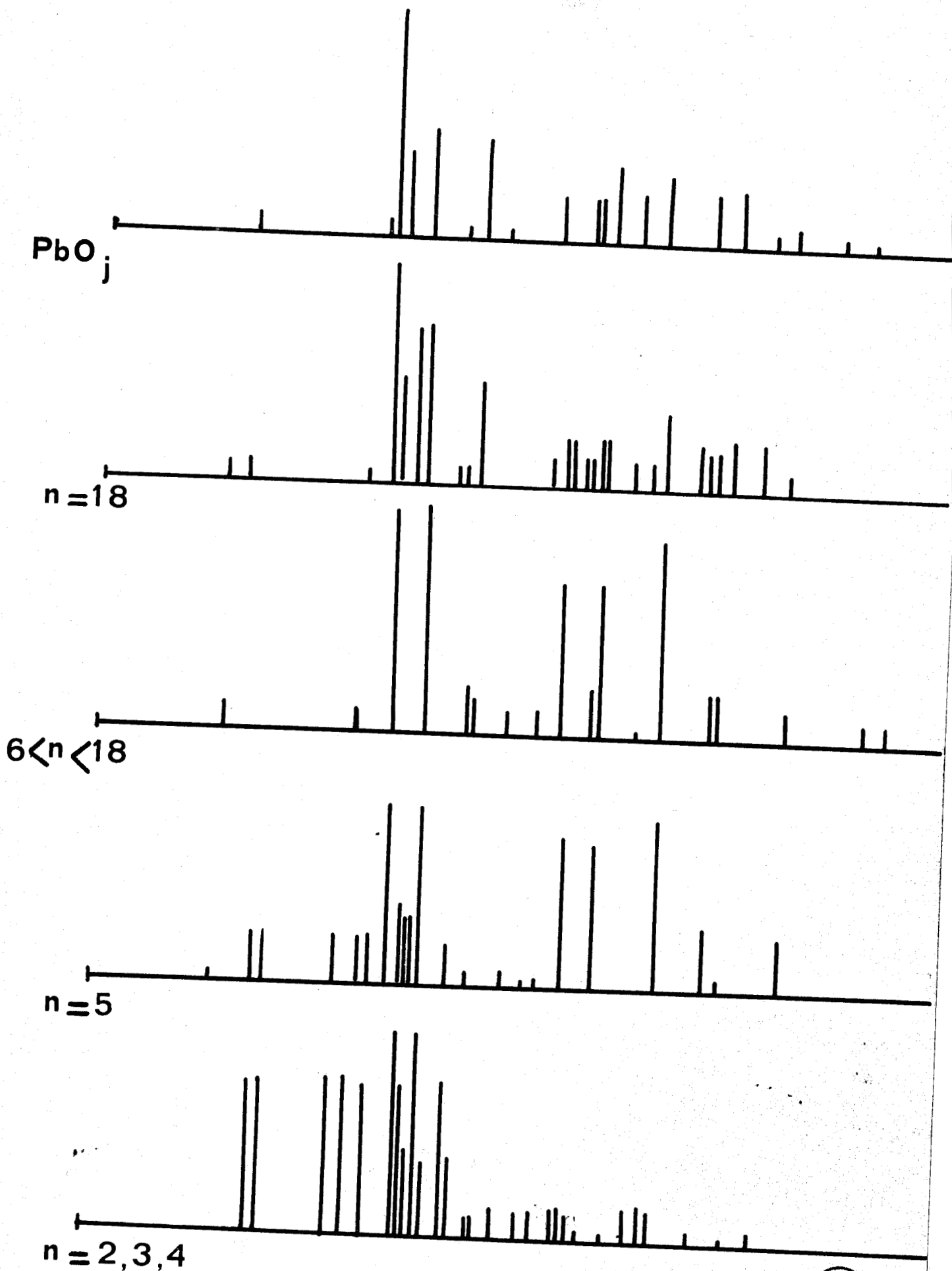


Fig 19



Mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 où $2 < n < 5$

Chauffés à 690°C , donc au dessus des pics de basse température, ces composés, refroidis, présentent tous le même aspect: une phase solide en équilibre avec un liquide qu'il n'a jamais été possible de recueillir séparément; le cliché RX indique la présence de mélanotékite sans qu'apparaisse aucune raie supplémentaire, indice d'une solution solide.

Mélange 5PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2

Le cliché montre la présence simultanée du 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 et de la mélanotékite

Mélanges pour lesquels $6 < n < 18$

S'ils sont amenés à une température comprise entre le premier et le deuxième pic d'A.T.D., une seule phase solide est observée; sans doute existe-t-il un liquide en équilibre avec cette phase, provenant de la fusion de la mélanotékite, mais, étant donné la faible quantité présente, il est très difficile de l'observer.

Mélanges pour lesquels $n > 18$

Si ces mélanges sont chauffés à une température supérieure à 712°C (température du point de transition), on constate la présence d'un liquide en équilibre avec une phase solide, PbO jaune: le liquide est constitué essentiellement par le composé défini à fusion non congruente dont la composition n'a pas encore été précisée.

Remarques:

1) Il peut sembler surprenant que les rayons X n'aient jamais montré la présence de mélanotékite dans les mélanges solidifiés ($6 < n < 18$), alors que nous avons admis la relation entre la formation des premiers pics d'A.T.D. et la précipitation de la mélanotékite; cela est dû au manque de sensibilité de la technique qui utilise la diffraction des rayons X; en effet, ceux-ci ne permettent pas de mettre en évidence une très faible quantité de mélanotékite masquée par l'énorme quantité de plomb. On retrouve là une conséquence de la très grande différence de masse qui existe entre le plomb et les autres éléments présents, le fer, l'oxygène et le silicium.

2) D'autre part, nous n'avons jamais pu mettre en évidence aussi bien à l'A.T.D., qu'à l'analyse radiocristallographique, la transition structurale à

488°C de PbO jaune \rightleftharpoons PbO rouge. Pour obtenir cet oxyde il serait nécessaire d'effectuer un refroidissement très lent c'est à dire inférieur à 1°C/minute.

CONCLUSIONS

Un point de transition ayant été mis en évidence à 712°C pour le mélange $12\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ il existe a priori, deux cas possibles du diagramme binaire. Ceux-ci sont schématisés sur la figure 20. Dans l'un des cas (II) le point de transition correspond exactement à la composition du composé défini, ce qui n'est pas vrai dans le cas (I).

Les résultats de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse radiocristallographique permettent d'affirmer que le diagramme PbO - mélanotékite est identique au cas (I) ; en effet, la présence de 3 pics à l'A.T.D. pour les mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ avec $12 < n < 18$ annule la possibilité du cas (II) qui implique l'existence de deux pics pour ces mêmes mélanges.

D'autre part, pour $n > 18$, les courbes d'A.T.D. ne montrent plus que deux pics et les rayons X y indiquent la présence de PbO jaune. Cela nous amène à proposer pour formule du composé défini à fusion non congruente du système PbO - mélanotékite, $17\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ et non pas $12\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ comme l'avait suggéré GLASSER (14). L'eutectique se produit à 672°C pour un mélange de composition $6\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ (82,7% en poids de PbO).

La mélanotékite se forme à une température voisine de 660°C; sa fusion congruente intervient vers 930°C. Celle-ci semble correspondre à un maximum; en effet quelques analyses thermiques différentielles réalisées sur les mélanges pour lesquels $n < 2$ montre l'existence d'un eutectique à 910°C pour $\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

Les points de fusion trop élevés (supérieurs à 1100°C) des mélanges où $n < 1$ ne permettent pas de tracer le diagramme au delà de la mélanotékite. Aussi la figure 21 ne représente-t-elle que le diagramme binaire PbO - mélanotékite; en ordonnées sont portées les températures, en abscisses sont portées les compositions en adoptant la convention suivante: le pourcentage en PbO des mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ varie de 0 à 100 quand on passe de la mélanotékite au PbO jaune pur.

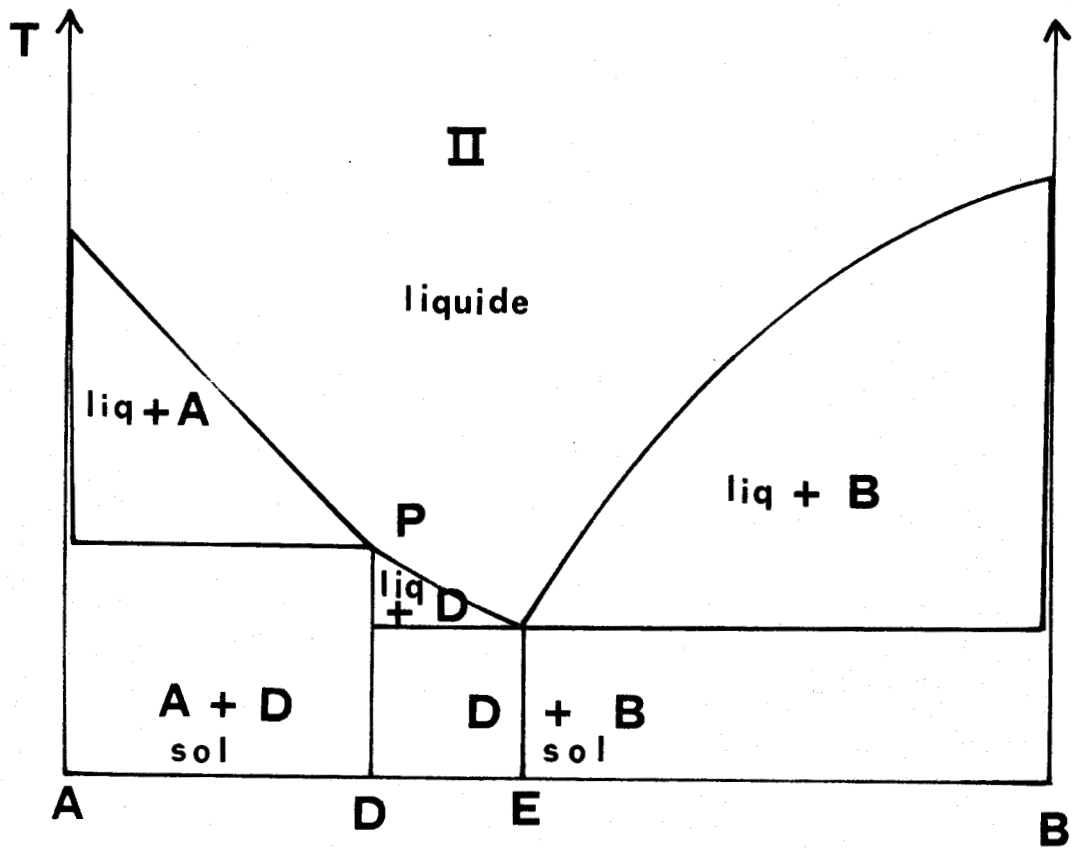
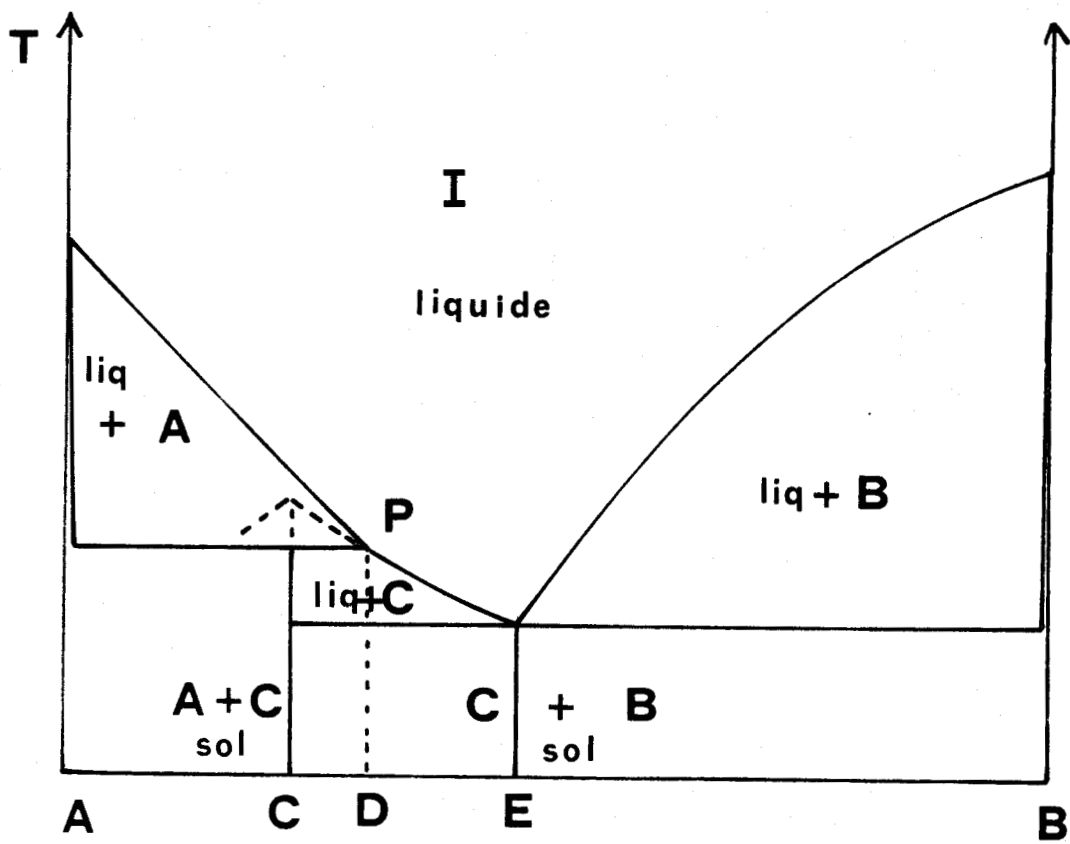
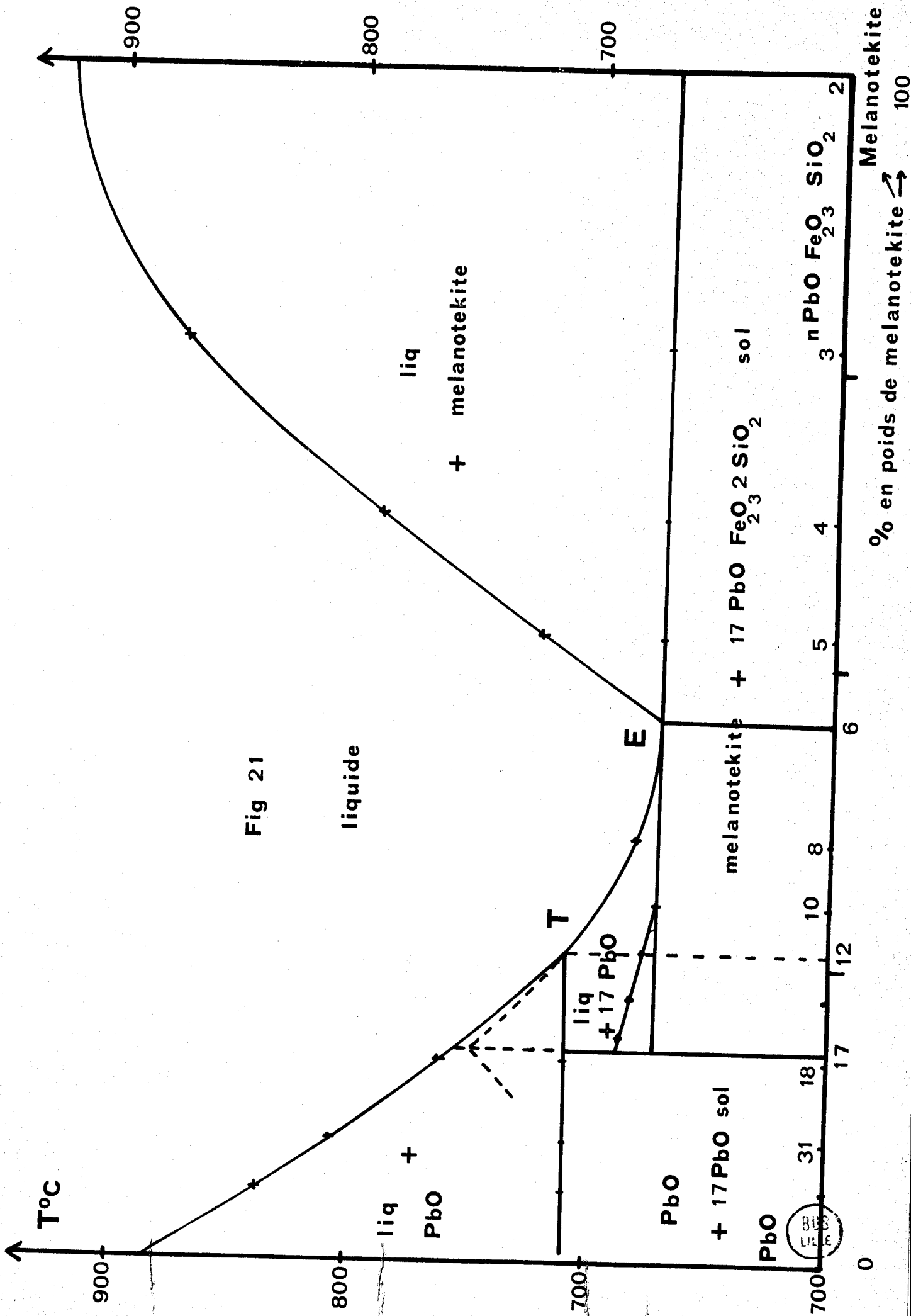


Fig 20



CHAPITRE III

MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES DANS LE SYSTEME PbO - MELANOTEKITE

DETERMINATION DES RELATIONS ACTIVITES - CONCENTRATIONS

L'étude du système $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ par mesure de forces électromotrices constitue une méthode intéressante d'accès aux propriétés thermodynamiques. En effet, ces composés fondent facilement (aux environs de 700 à 800°C) et les solubilités réciproques du métal et du laitier sont très faibles. En outre, ces mélanges fondus étant essentiellement composés d'ions ($\text{SiO}_4^{=}$, O^- , Pb^{++} , Fe^{+++} , Fe^{++}) la conduction électrique du laitier est uniquement ionique. Ceci a été confirmé par BOCKRIS et MELLORS (4) puis récemment au Laboratoire, (9) notamment pour les silicates de plomb.

En raison de l'intérêt métallurgique présenté par les systèmes à base de plomb, les relations activités - composition dans les mélanges $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ ont fait l'objet de nombreuses déterminations (6), (7), (11), (18).

Les piles à électrolyte solide ont été utilisées pour déterminer les pressions d'oxygène dans la solution solide $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ par MATSUSHITA et GOTO (19) KOZUKA et SAMIS (20).

Les systèmes ternaires $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Oxyde}$ n'ont pratiquement jamais été examinés. Parmi les rares études, on peut citer celle de ESIN et Coll. (21) sur les mélanges fondus $\text{PbO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Une précédente étude (8) avait permis de calculer l'activité de PbO dans les mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ à partir de mesures de forces électromotrices; le rôle particulier joué par l'hématite y avait été montré.

En effet, l'activité de PbO dans les mélanges $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ passe par un maximum supérieur à l'unité pour une composition de 85% en poids de PbO . L'activité de l'hématite, inférieure à l'unité, devient maximum à cette même composition. Ce phénomène uniquement rencontré dans les laitiers à base de Fe_2O_3 , nous a incité à calculer les activités de l'hématite à différentes températures dans les mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

A - MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES DANS LES LAITIERS $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2

Afin d'accéder à l'activité de Fe_2O_3 dans ces mélanges, deux types de piles ont été envisagés:

- Piles à électrolyte solide:

Pt , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{s.}$ / $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{s.}$ // ZrO_2 , CaO // $n\text{PbO}$ Fe_2O_3 $2\text{SiO}_2\text{liq.}$ / $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{s.}$ / Pt

- Piles à électrolyte liquide

Fe / $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{s.}$ // $n\text{PbO}$ Fe_2O_3 $2\text{SiO}_2\text{liq.}$ // Pt , $\text{O}_2\text{g.}$

1) Cas de la pile à électrolyte solide

Malgré l'inconvénient que représente l'emploi de la zircone en présence de laitier contenant du PbO , on a tenté d'utiliser cet électrolyte solide pour atteindre les valeurs de l'activité de Fe_2O_3 , pour deux raisons essentielles:

- Fe_3O_4 et Fe_2O_3 restent à l'état solide pendant toute la durée de l'expérience ce qui rend impossible un barbotage d'oxygène.

- l'absence de ce barbotage fait que les risques concernant une éventuelle oxydation de la magnétite en hématite sont très diminués mais non supprimés.

Afin de diminuer la pression d'oxygène ambiante, on opère sous azote. Malgré toutes ces précautions, on enregistre un échec total de l'expérience. Le pôle qui s'avère être positif est l'électrode de platine qui plonge dans le compartiment du mélange $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 : ceci est contraire à la théorie qui indique que l'électrode positive est celle du couple de référence, ici $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, dont la pression d'oxygène à l'équilibre est supérieure à celle régnant dans l'autre compartiment de la pile.

Le mélange qui reste dans la pile est soumis, après refroidissement, à l'analyse chimique. Celle-ci montre que ce mélange ne contient pratiquement plus de fer au degré d'oxydation +2, mais uniquement du Fe^{3+} ; on en déduit qu'il y a eu oxydation de la magnétite en hématite.

D'autre part, le résidu de la pile est ferromagnétique. Une analyse thermique différentielle suivie d'un cliché de diffraction des rayons X, montrent qu'il s'agit du composé PbO , $6\text{Fe}_2\text{O}_3$, la magnétoplombite; celle-ci se forme

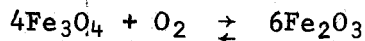
facilement dès qu'il existe un excès de Fe_2O_3 dans un laitier à base de PbO .

Quelques explications peuvent être avancées pour expliquer cet échec:

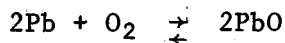
- la grande surface de séparation entre le laitier et la magnétite favorise une éventuelle interaction.

- pour éviter le contact de Fe_3O_4 avec l'atmosphère ambiante, cet oxyde était placé dans le fond du creuset et recouvert de silicates fondus. Or la densité des silicates étudiés est certainement supérieure à celle de la magnétite (8,1 pour le composé 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 contre 5,1 pour Fe_3O_4). Le silicate en fondant vient enrober chaque grain de Fe_3O_4 et perturbe ainsi les mesures.

- enfin il n'est pas possible de composer une atmosphère dont la pression d'oxygène soit telle qu'elle n'agit ni sur Fe_3O_4 , ni sur Fe_2O_3 ni sur PbO . Le diagramme d'Ellingham de ces oxydes rend bien compte de ce fait: une pression d'oxygène imposée, supérieure à celle de l'équilibre relatif à



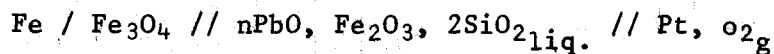
entraînera l'oxydation de la magnétite; une pression d'oxygène inférieure à celle relative à l'équilibre



impliquera la réduction du PbO en Pb et du Fe_2O_3 du laitier en Fe_3O_4 .

2) Cas de la pile à électrolyte liquide

La pile utilisée est du type:



Afin de limiter le contact de la magnétite avec le laitier, on réalise une électrode de la façon suivante:

un fil de fer est plongé dans une nacelle contenant de l'hématite; l'ensemble est placé dans un four sous atmosphère $\text{N}_2 - \text{H}_2 - \text{CO}_2$ correspondant au domaine de stabilité de Fe_3O_4 (Fig. 9). La durée de fabrication est d'environ 1 à 2 jours afin de fritter efficacement la magnétite.

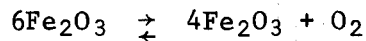
On obtient ainsi un cylindre de Fe_3O_4 dans lequel est ancré solidement le fil de fer qui sert dans la pile uniquement à échanger les électrons. Ce fil de fer est recouvert superficiellement d'une couche d'oxydes différents, FeO ,

Fe₃O₄, Fe₂O₃. Ceux-ci peuvent être enlevés par un simple polissage.

Les électrodes n'étant pas de même nature, il faut tenir compte du potentiel parasite engendré par le couple Fe - Pt; les variations de ce potentiel en fonction de la température ont été mesurées par REMY (8). Dans le couple fer - platine, le fer est le pôle positif; dans les piles étudiées, le fer est le pôle négatif. Il faut donc à chaque valeur expérimentale de E, ajouter la valeur correspondante du couple fer - platine.

3) Résultats - Calculs

La figure 22 indique les variations de la force électromotrice de quelques piles en fonction de la température. Sur cette figure est tracée la force électromotrice de la pile référence, c'est à dire celle utilisant comme électrolyte Fe₂O₃ pur. Il est bien évident que cette f.e.m. n'a pu être obtenue par la méthode des piles à électrolyte liquide, l'hématite fondant à trop haute température. C'est la technique qui utilise les piles à électrolyte solide qui a permis au laboratoire (22) de donner une nouvelle valeur de la variation d'enthalpie libre relative au couple:



$$\Delta G = 131200 - 81 T \quad (\text{calories})$$

La relation $\Delta G = -nF.E.$ donne alors directement les valeurs du potentiel à la température considérée.

L'activité de l'hématite dans les mélanges nPbO, Fe₂O₃, 2SiO₂, est, par suite, calculée à l'aide de la formule:

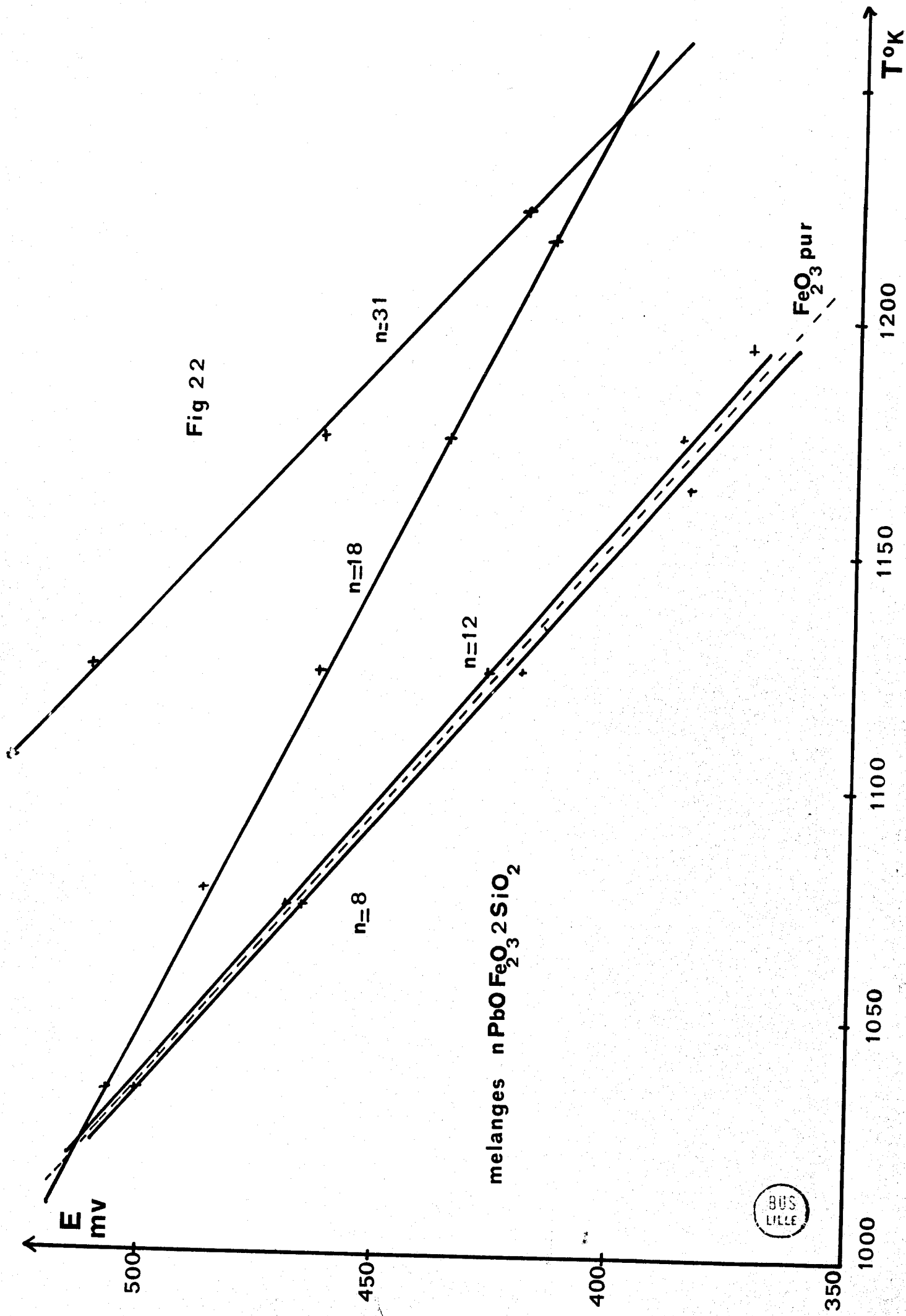
$$-\log a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10,09 \frac{(E_2 - E_1)}{T}$$

E₁: force électromotrice de la pile fonctionnant avec Fe₂O₃ pur

E₂: force électromotrice de la pile fonctionnant avec le laitier étudié.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant

Fig 22



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



Fe₂O₃ pur

Mélanges		% en masse de Fe ₂ O ₃	T°K: 1073	T°K: 1123	T°K: 1173	Résistance à 1123°K
E mV	31PbO Fe ₂ O ₃ 2SiO ₂	2,2	non fondu	512	466	50 Ω
	18PbO Fe ₂ O ₃ 2SiO ₂	3,7	488	463	438	55 Ω
	12PbO Fe ₂ O ₃ 2SiO ₂	5,2	470	428	387	60 Ω
	8PbO Fe ₂ O ₃ 2SiO ₂	7,7	468	424	381	60 Ω
	Fe ₂ O ₃	100	469	425	383	plusieurs Mégohms

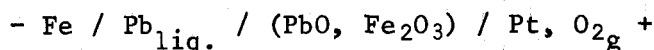
Les composés nPbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ où n < 6 sont trop visqueux et il devient impossible de faire des mesures correctes; c'est la raison pour laquelle les expériences s'arrêtent au mélange 8PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂. Le tableau ci-dessus indique entre autres, les valeurs de la résistance interne des piles à 850°C, c'est à dire quand les laitiers fondus sont quasiment à leur maximum de conduction électrique. Les résistances sont du même ordre de grandeur quel que soit le mélange et varient peu si on augmente la température.

On constate, et cela est logique, que pour une température donnée, les forces électromotrices augmentent avec la teneur en PbO ou diminuent avec l'accroissement de la masse d'hématite présente.

Les valeurs de l'activité de Fe₂O₃ calculées à partir de la formule énoncée précédemment sont représentées sur la figure 23. Ces activités sont toujours supérieures aux concentrations, elles augmentent rapidement lorsque l'on passe du composé 8PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ au composé 18PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂, puis deviennent légèrement supérieures à l'unité dans les mélanges dont la teneur en Fe₂O₃ est proche de celle du mélange 12PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂.

Ce fait est à mettre en relation avec les résultats obtenus par REMY (8) sur les mélanges PbO - Fe₂O₃, qui observait une activité de l'oxyde de plomb de l'ordre de 3 dans un laitier renfermant 85% de PbO. L'explication donnée

alors, ne peut s'appliquer ici, à savoir une réduction de l'hématite du laitier par le plomb fondu servant de cathode à la pile:



Dans celle qui a servi à notre étude, il faut remarquer cependant que la magnétite, ayant tendance à s'oxyder en hématite, se solubilise dans le laitier et vient ainsi en augmenter la teneur en hématite.

Il ne faut pourtant pas accorder trop d'importance au phénomène que représente l'activité supérieure à l'unité. En effet, les mélanges étudiés contiennent très peu de Fe_2O_3 et la précision des mesures devient telle que l'on peut les considérer en fait comme très peu différentes de 1. Le fait important qui ressort de cette étude est que l'activité de Fe_2O_3 dans les laitiers fondus $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ est toujours supérieure à la concentration et tend rapidement vers l'unité; dans les mélanges pauvres en oxyde de plomb ($n < 12$) l'activité de Fe_2O_3 semble demeurer constante et très proche de 1 aux trois températures étudiées, à savoir 800°C , 850°C et 900°C .

Réductibilité de l'hématite contenue dans le système

$\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$

La connaissance précise des forces électromotrices permet d'accéder aux valeurs de variation d'enthalpie libre et de pression d'oxygène à l'équilibre relatives à divers laitiers fondus.

Ces pressions d'oxygène se situent entre les équilibres $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ et PbO/Pb ; les courbes sont à pente positive car elles correspondent à des réactions d'oxydation qui se font avec diminution d'entropie. En effet,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = -nE_0F = -RT \text{Log}(P_{\text{O}_2})$$

soit

$$RT \text{Log}(P_{\text{O}_2}) = T\Delta S_T^0 - \Delta H_T^0$$

La figure 24 montre que la réductibilité de l'hématite contenue dans les laitiers est très proche de celle de l'hématite pure; cela est particulièrement vrai pour les mélanges $n\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ où $8 < n < 12$

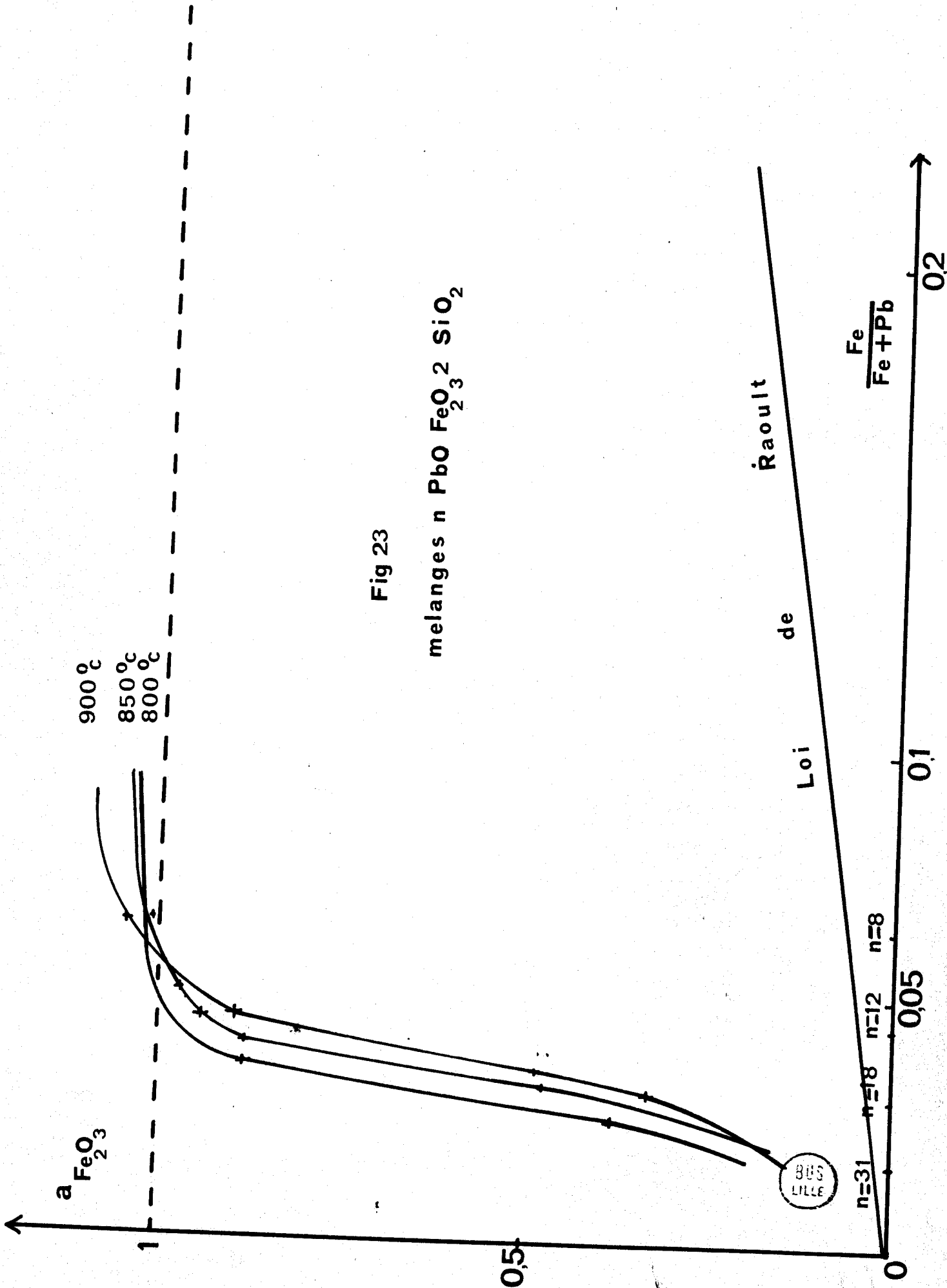


Fig 23

melanges n PbO Fe_2O_3 2 SiO_2

Raoult

de

Loi

$$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe} + \text{Pb}}$$

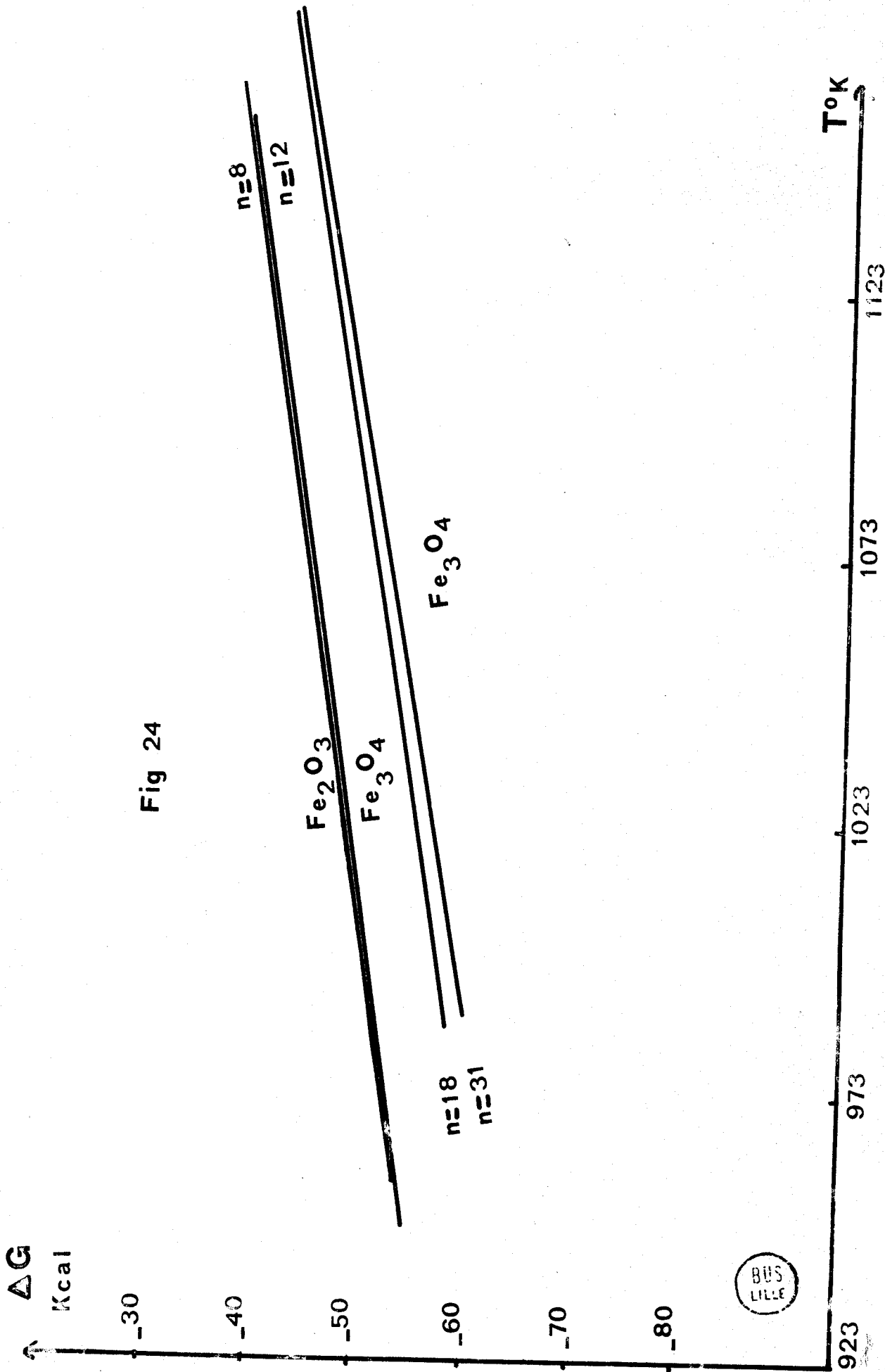
n=31 n=18 n=12 n=8

0,05

0,1

0,2

BUS LILLE

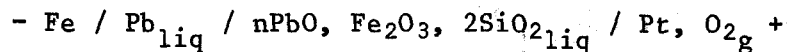


Conclusions

Les mesures de l'activité de Fe_2O_3 dans les mélanges $nPbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$ amènent les conclusions suivantes:

- l'activité de Fe_2O_3 est supérieure aux valeurs correspondant à l'idéalité et cela même pour les mélanges à très faible teneur en Fe_2O_3 .

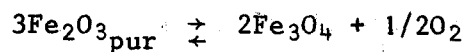
- elle augmente rapidement avec la concentration de Fe_2O_3 présente et devient pratiquement constante et voisine de l'unité à partir du mélange $12PbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$. L'activité de PbO dans ces mélanges, calculée à l'aide de la pile(8)



est inférieure à l'idéalité et demeure égale à 0,55 jusqu'au $12PbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$ puis tend brutalement vers 1.

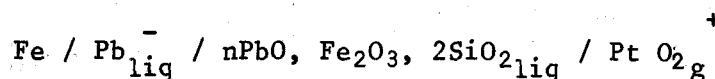
Dans ces domaines où l'activité est constante, les forces électromotrices des piles utilisant ces électrolytes ne dépendent que de la température; les laitiers sont alors certainement monophasés. Il faut admettre que dans ces cas limites, la technique des forces électromotrices ne donne plus une précision suffisante et provoque un certain tassement des valeurs d'activité.

- les pressions d'oxygène relatives au couple Fe_2O_3/Fe_3O_4 augmentent avec la teneur en hématite du laitier et tendent vers celles relatives à l'équilibre

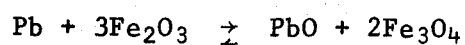


B - DETERMINATION DE L'ACTIVITE DE PbO DANS LES MELANGES $nPbO, Fe_2O_3, 2SiO_2$

Celle-ci a déjà fait l'objet d'une étude précédente, le calcul était réalisé à partir des mesures de forces électromotrices des piles:



L'inconvénient de cette méthode est qu'il n'existe pas de véritable équilibre à chaque électrode; en effet, aux températures considérées, le plomb est susceptible de réduire l'hématite du laitier suivant la réaction chimique suivante:



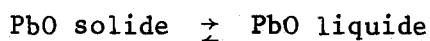
Une autre technique est utilisée ici; elle permettra de préciser la validité des résultats obtenus par voie électrochimique. Cette nouvelle méthode utilise la loi de VANT'HOFF qui s'écrit:

$$\frac{d\text{Log } K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

K_p : constante de l'équilibre considéré

ΔH : chaleur de la réaction

Appliquée à l'équilibre:



cette loi devient, si on suppose que l'activité de PbO solide est égale à l'unité

$$\frac{d\text{Log } a_{\text{PbO}}}{dT} = \frac{\Delta f}{RT^2}$$

où Δf représente la chaleur de fusion de l'oxyde de plomb (69000 cal/mole de PbO)

Remarque:

Cette formule n'est utilisable que pour les mélanges dont la composition varie entre celle de l'eutectique du système PbO - mélanotékite (6PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2) et PbO pur car la chaleur de fusion de la mélanotékite est inconnue.

En supposant les activités égales aux concentrations il est possible de tracer pour ces mélanges le diagramme théorique de fusion à l'aide de la relation obtenue après intégration de la loi de VANT'HOFF.

$$\text{Log } a_{\text{PbO}} = \frac{\Delta f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

T: température de fusion théorique du mélange

T_f : température de fusion du PbO pur

La figure 25 représente les deux courbes de fusion théorique et expérimentale. En abscisses, nous avons porté le rapport $n\text{PbO}/(n\text{PbO} + n\text{FeO}_{3,5}\text{Si})$ c'est à dire que les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 sont considérés en réalité comme des combinaisons de l'oxyde de plomb avec un hypothétique oxyde de formule $\text{FeSiO}_{3,5}$. Autrement dit, l'activité de PbO passe de 0 à 1 le long de la ligne de phase qui va de $\text{FeSiO}_{3,5}$ à PbO pur.

La détermination graphique de l'activité de PbO se fait alors de la

façon suivante: (Mélange 18PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 - Fig. 25)

Une parallèle à l'axe des abscisses est menée à partir de la température de fusion expérimentale (760°C); cette droite coupe la courbe théorique en un point qui a pour abscisse la valeur de l'activité expérimentale du PbO : 0,7.

Les activités de PbO à la fusion, en fonction des concentrations, sont représentées sur la figure 26. Ces nouvelles valeurs sont confrontées à celles obtenues par la méthode des forces électromotrices; l'accord réalisé est excellent, tout au moins dans le domaine où notre méthode est applicable.

Les activités sont toujours inférieures aux concentrations, ce qui semble normal dans des mélanges susceptibles de former des verres au refroidissement.

Pour parfaire la comparaison entre les deux techniques, il serait évidemment souhaitable de déterminer la chaleur de fusion de la mélanotékite; et cela d'autant plus que la méthode des forces électromotrices, nécessitant un barbotage continu d'oxygène dans des laitiers visqueux, risque de ne pas donner une précision suffisante. Une étude ultérieure devra permettre le calcul complet de l'activité de PbO dans les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 .

C - VERIFICATION GRAPHIQUE DES RESULTATS

Une manière de déterminer la validité des résultats obtenus (activités de Fe_2O_3 , de PbO) sur les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 est celle qui utilise la loi de GIBBS - DUHEIM qui s'écrit, dans le cas général:

$$x_1 d\text{Log}\gamma_1 + x_2 d\text{Log}\gamma_2 = 0$$

γ_1 : coefficient d'activité du constituant 1

γ_2 : coefficient d'activité du constituant 2

x_1 et x_2 en représentent les concentrations respectives.

Nous considérons les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 comme étant des combinaisons de PbO et de $\text{FeSiO}_{3,5}$, oxyde hypothétique.

Pour simplifier les calculs, nous supposons que l'activité de SiO_2 dans les laitiers est égale à celle de $\text{FeO}_{1/5}$

La relation de GIBBS-DUHEIM peut alors s'écrire:

$$x_{\text{PbO}} d\text{Log}\gamma_{\text{PbO}} + x_{\text{FeO}_{1,5}} d\text{Log}\gamma_{\text{FeO}_{1,5}} = 0$$

avec

$$\gamma_{\text{PbO}} = \frac{a_{\text{PbO}}}{x_{\text{PbO}}} \quad \gamma_{\text{FeO}_{1,5}} = \frac{a_{\text{FeO}_{1,5}}}{x_{\text{FeO}_{1,5}}}$$

soit

$$\frac{d}{dx} \text{Log}\gamma_{\text{PbO}} = - \frac{x_{\text{FeO}_{1,5}}}{x_{\text{PbO}}} \frac{d\text{Log}\gamma_{\text{FeO}_{1,5}}}{dx}$$

Sur une même figure sont représentées les variations des courbes $\text{Log}\gamma_{\text{PbO}} = f(x_{\text{PbO}})$ et $\text{Log}\gamma_{\text{FeO}_{1,5}} = f(x_{\text{PbO}})$ (Fig. 27). Le rapport des pentes des tangentes pour une concentration donnée en PbO doit alors être égal à:

$$\frac{- x_{\text{FeO}_{1,5}}}{x_{\text{PbO}}}$$

Le signe - indique que ces pentes sont de signes contraires.

Exemple: $x_{\text{PbO}} = 0,97$

$$x_{\text{FeO}} = 0,03$$

Rapport théorique des tangentes: - 0,031

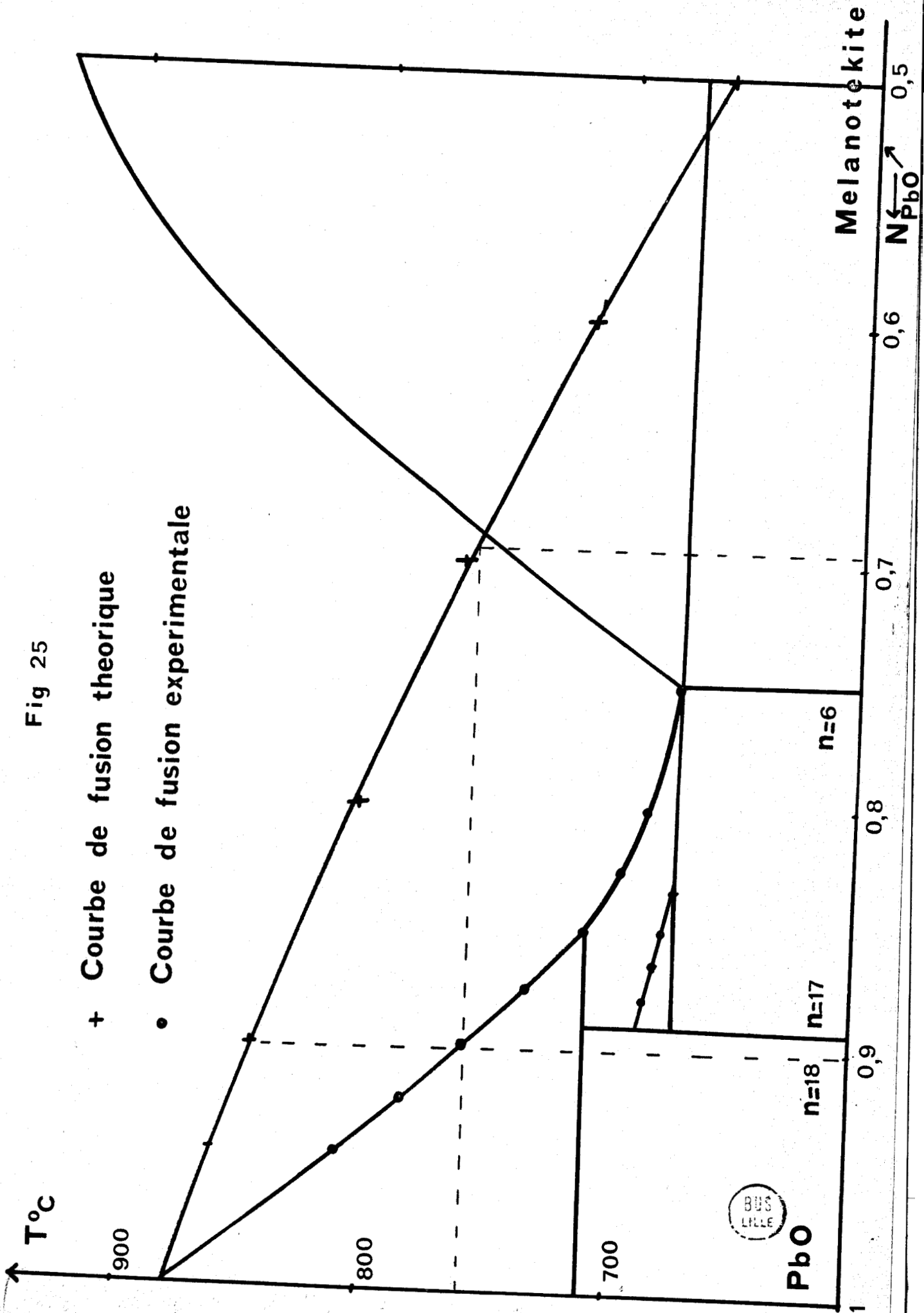
Rapport expérimental: - 0,045

L'accord réalisé est relativement bon; toutefois, la courbe $\text{Log}\gamma_{\text{FeO}_{1,5}} = f(x_{\text{PbO}})$ a une configuration inexpliquée pour les concentrations en PbO inférieures à 0,95: en effet, elle passe par un maximum pour cette valeur. D'autre part, il semble que l'hypothèse émise sur l'activité de SiO_2 égale à celle de $\text{FeO}_{1,5}$ soit parfaitement raisonnable.

CONCLUSIONS

Les mesures d'activité dans les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 , de Fe_2O_3 par la méthode des piles et de PbO à l'aide du diagramme de fusion, sont relativement cohérentes.

Fig 25



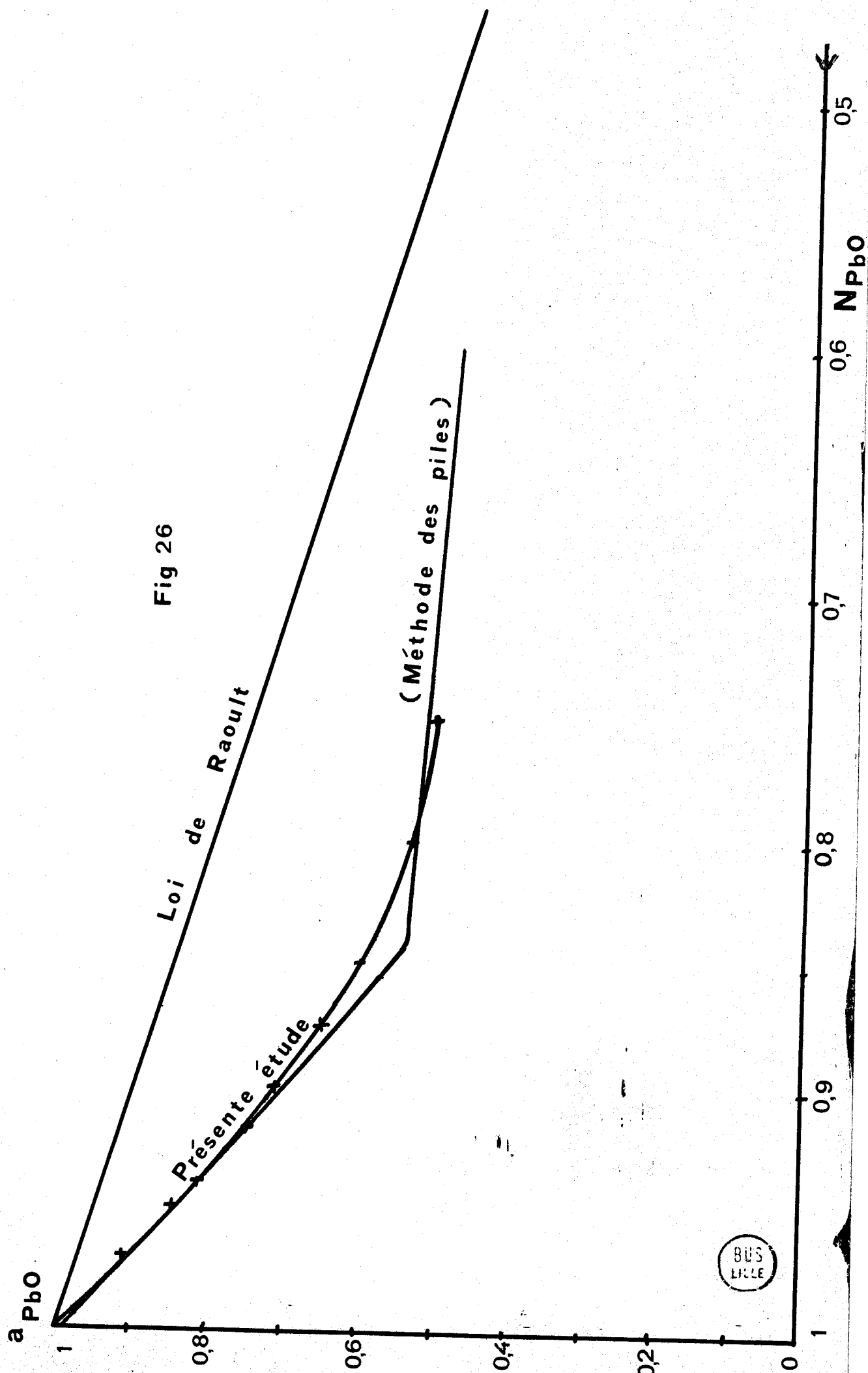


Fig 26

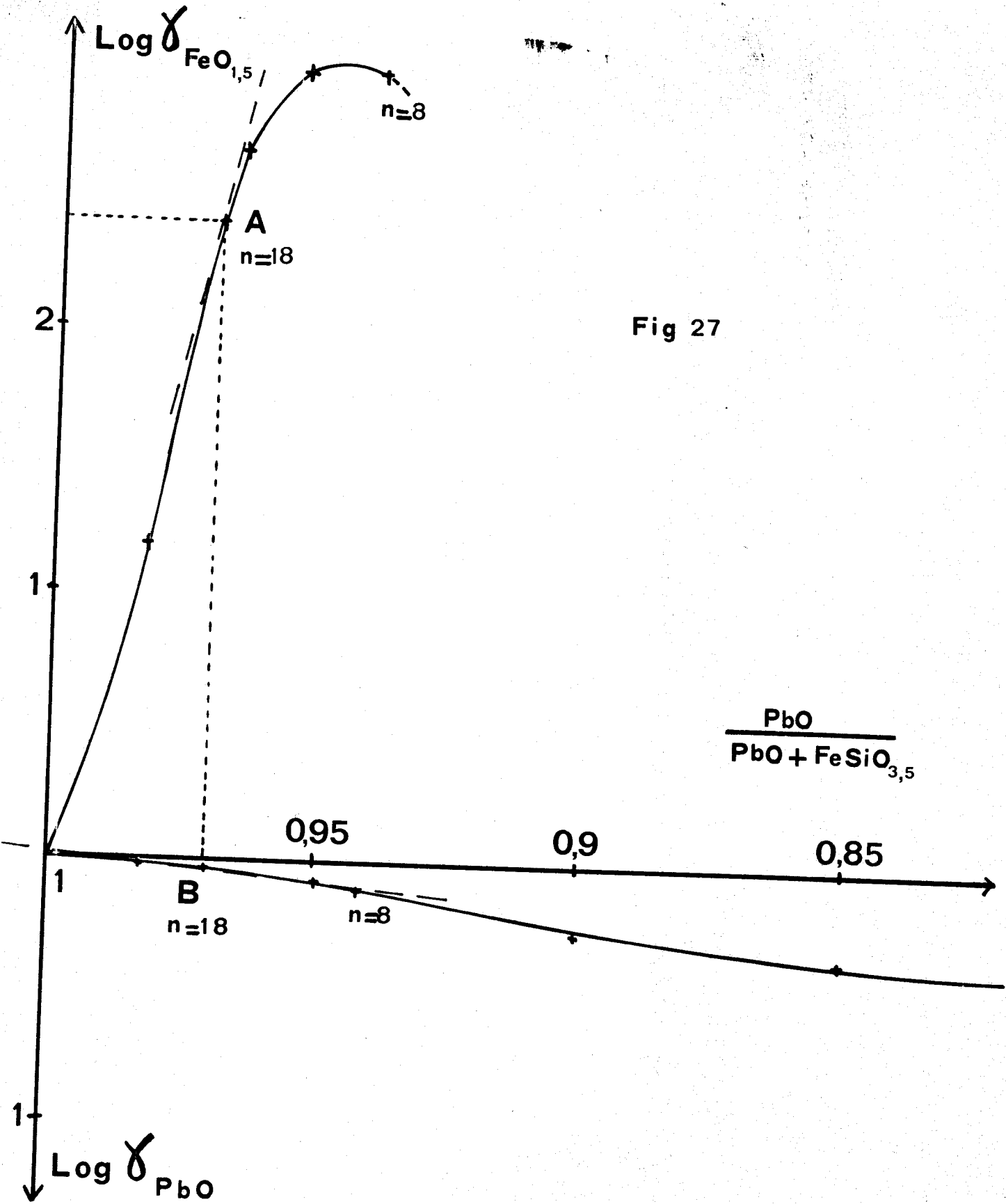
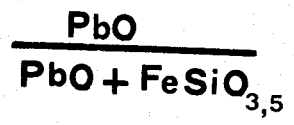


Fig 27



melanges $n \text{ PbO } \text{FeO}_{\frac{2}{3}} \text{SiO}_2$



Les phénomènes inexplicables rencontrés à propos de l'hématite viennent probablement de l'oxydation de l'électrode en magnétite qui a tendance à se solubiliser dans le bain fondu.

La détermination de la chaleur de fusion de la mélanotékite doit permettre, quant à elle, de calculer l'activité de PbO dans les mélanges pour lesquels $n < 6$, avec une meilleure précision que celle donnée par la méthode électrochimique qui nécessite un barbotage gazeux, alors que la viscosité y est très grande.

CHAPITRE IV

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

Etant donné le rôle important joué par l'hématite dans les mélanges PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 , il était intéressant de remplacer cet oxyde par un autre oxyde trivalent possédant comme l'hématite une réductibilité supérieure à celle de PbO .

Une étude comparative des systèmes PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 et PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 a été tentée, mais de nombreux problèmes se sont posés en raison de la viscosité des mélanges, lesquels possèdent une remarquable aptitude à former des verres.

Les laitiers à base de silice et de bismuth ne présentent pas seulement un intérêt théorique, mais également un intérêt pratique en raison de l'importance grandissante des composés renfermant du bismuth pour la fabrication, par exemple, d'alliages aux propriétés très spéciales.

L'augmentation de la consommation en bismuth ainsi que sa rareté relative impliquent une extraction totale du métal qui accompagne les minerais de plomb ou de cuivre souvent associés à la silice.

L'étude des oxydes formés par grillage contribue à une meilleure connaissance du système PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 .

A - BIBLIOGRAPHIE

Les travaux antérieurs relatifs au système PbO , Bi_2O_3 sont peu nombreux. On peut citer cependant CODRON (23) qui a déterminé par la méthode des forces électromotrices les relations activités - compositions dans les mélanges fondus. A l'état solide, le diagramme des phases a été étudié par BOIVIN (24).

Le système ternaire PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 n'a, par contre, jamais été l'objet d'une étude systématique. On peut signaler les travaux de TRAP - HENDRIKUS J.L. (25) lequel ajoute aux trois oxydes de base des oxydes alcalins, K_2O , Na_2O , en petites quantités afin d'obtenir des verres destinés à la fabrication

d'électrodes en électronique.

La difficulté de l'étude vient surtout du grand nombre de phases parfois métastables, présentes dans le système; l'oxyde de bismuth pur se présente lui-même, comme l'oxyde de plomb, sous deux variétés allotropiques α et β dont la transition se situe vers 700°C . La forme α possède une maille monoclinique alors que celle de la phase β est quadratique.

B - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (Fig. 28)

Afin d'offrir une meilleure comparaison avec le système PbO - mélano-tékite, les analyses thermiques différentielles ont portées sur les mélanges de formule $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 avec $n > 2$.

Le diagramme d'analyse thermique différentielle du 2PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 montre trois pics réversibles, endothermiques respectivement à 582°C , 606°C et 657°C , le dernier correspondant à la fusion du mélange. Celui du 4PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 indique également trois pics très proches, endothermiques, dont le plus haut est dû à la fusion: 593°C , 603°C et 618°C .

Les mélanges de composition $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 avec $6 < n < 10$ présentent le même diagramme: 3 pics dont il est difficile de proposer une interprétation. En effet, aux températures définies en montée de température, il ne se produit aucun pic au refroidissement. Par contre, apparaissent trois pics exothermiques à d'autres températures. D'autre part, il semble que le mélange soit fondu à l'issue du troisième pic endothermique au chauffage.

Exemple: 8PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 (Fig. 29)

Au chauffage, trois pics sont observés: 603°C , 623°C , 656°C . A 660°C le mélange présente l'aspect fondu, pourtant, si on poursuit le chauffage, on observe, au refroidissement, un pic exothermique très fort vers 800°C ; deux autres pics apparaissent à 703°C et 593°C . Afin de détecter un éventuel changement de viscosité pouvant correspondre à une transition structurale dans le liquide, on chauffe quelques minutes à 900°C ; il en résulte que ce liquide est beaucoup moins visqueux à cette température qu'à 660°C . Ceci semble logique mais n'apporte aucune précision efficace pour établir la signification de ce pic. Seule l'analyse radiocristallographique pourra éventuellement établir la nature de ce pic.

melanges $n\text{PbO BiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$

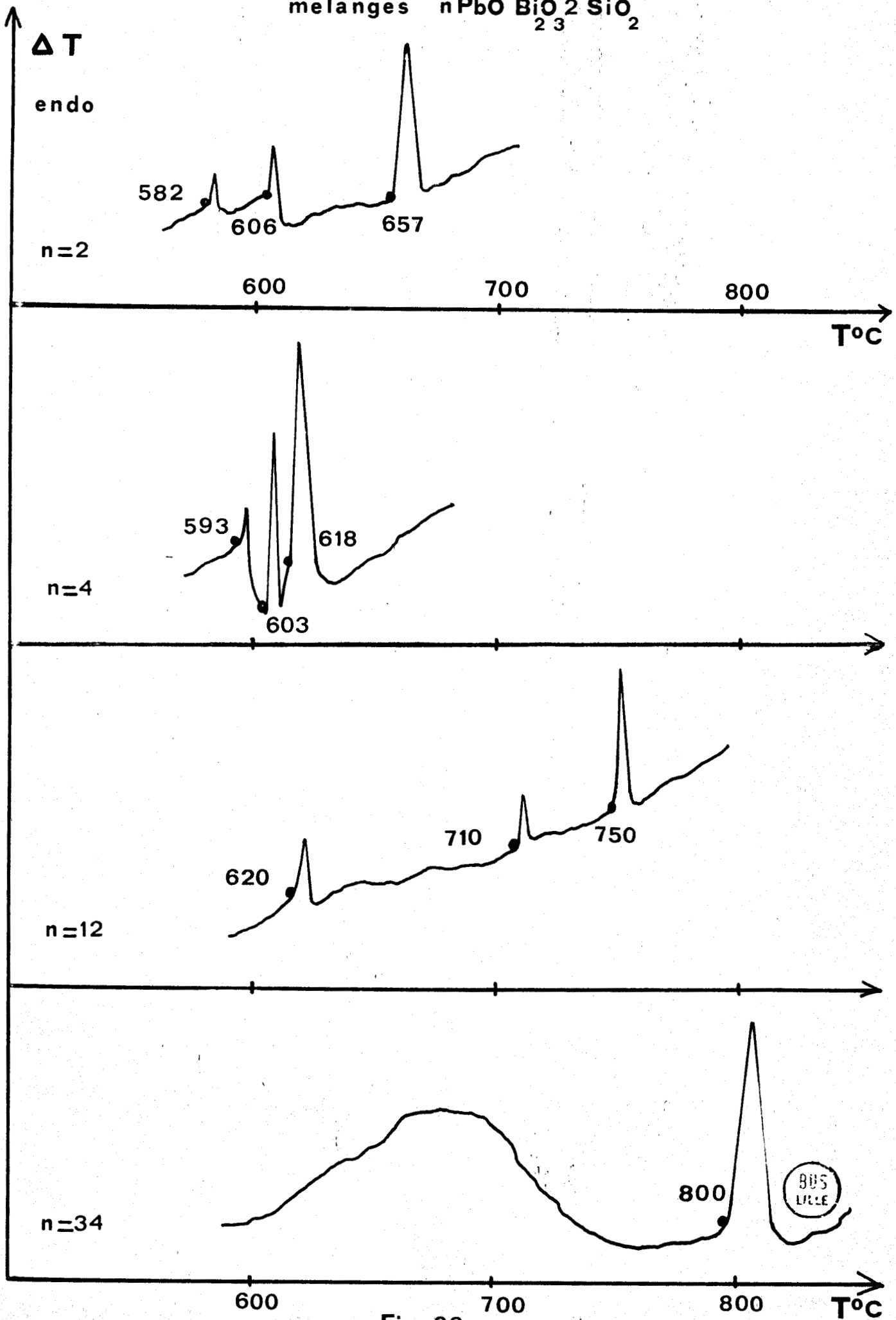
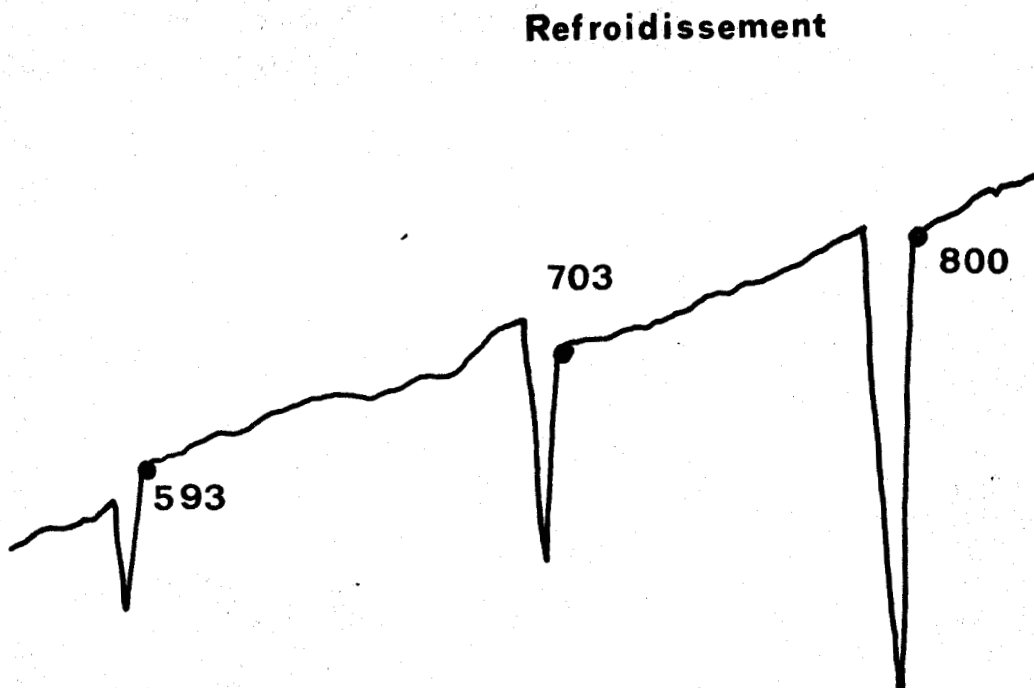
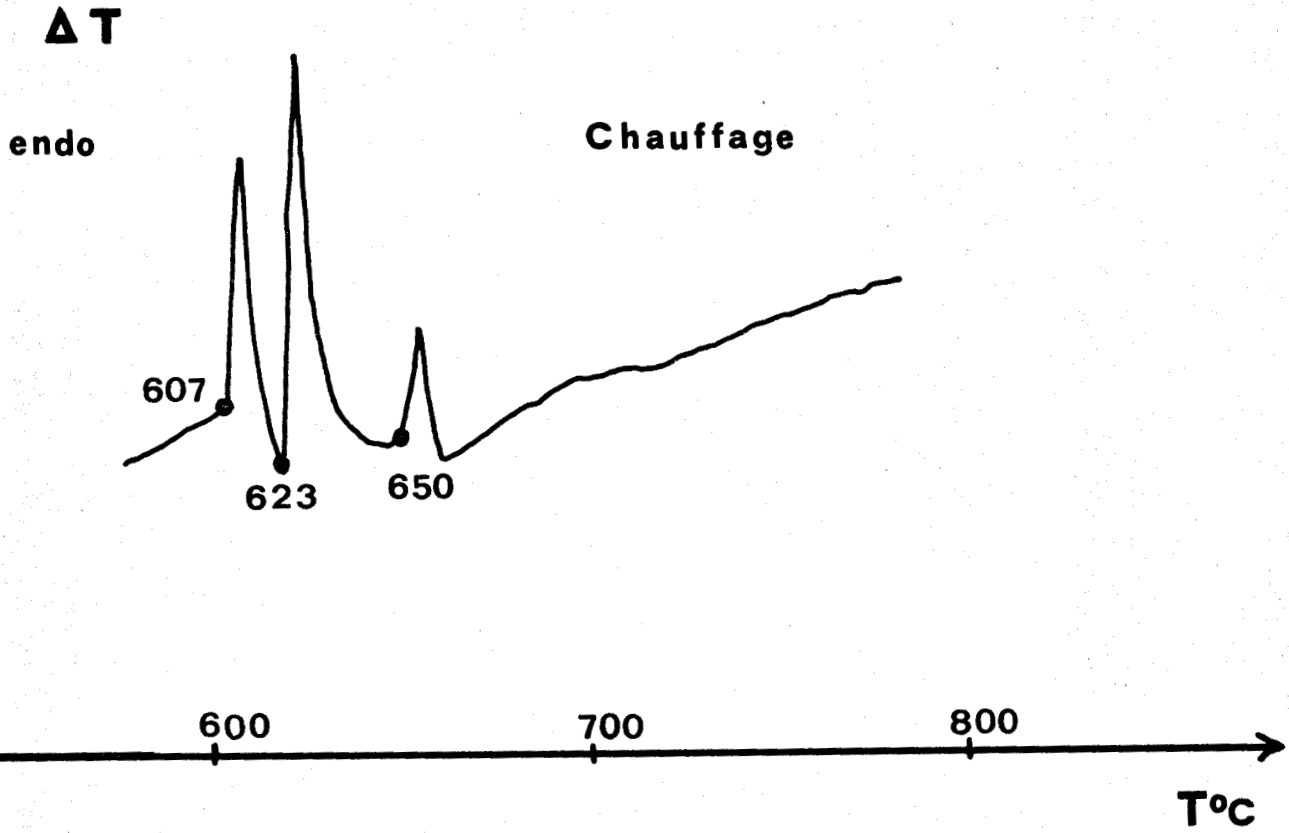


Fig 28

Fig 29



Pour les mélanges $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 avec $n > 12$, on n'observe plus que la fusion et la solidification. Les trois pics qui se produisaient vers 600°C pour les autres mélanges ne sont pas visibles dans aucun des laitiers étudiés ($12 < n < 50$).

On peut donner quelques températures de fusion des mélanges:

12PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 : 745°C

18PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 : 750°C

34PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 : 800°C

Les mélanges 24PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 , 34PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 qui contiennent autant de plomb que les composés 12PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 et 17PbO , Fe_2O_3 , 2SiO_2 , respectivement 90,5% et 93% en poids, ne présentent aucune particularité à l'analyse thermique différentielle.

Conclusion

L'analyse thermique différentielle montre, et l'étude par diffraction des rayons X le confirmera, que le système PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 est plus complexe que le système PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 ; les points de fusion sont plus élevés que ceux des mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 dont la teneur en PbO est la même.

L'eutectique avait lieu vers 680°C pour un laitier contenant 82,7% de PbO ; il est difficile de le préciser ici tant que les courbes d'A.T.D. des mélanges $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 pour lesquels $6 < n < 10$ n'auront pas été expliquées.

C - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les mélanges sont chauffés quelques heures aux températures se situant entre les pics d'analyse thermique différentielle. Les échantillons sont trempés puis soumis aux rayons X.

L'étude s'est avérée très complexe du fait de l'existence d'une multitude de phases. D'autre part, les mélanges $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 pour lesquels $n < 6$, forment des verres au refroidissement et sont alors transparents aux rayons X. La figure 30, qui montre quelques clichés, rend compte de la complexité de l'étude.

On peut cependant en déduire quelques conclusions:

Lorsque le mélange n'est pas totalement fondu, on note sur les clichés la présence de PbO jaune, sans aucun décalage de raies. Si la fusion est intervenue, les clichés sont originaux pour chacun des composés 2, 4, 6, 8, 10 PbO, Bi₂O₃, 2SiO₂.

Etant données leurs faibles intensités, il n'est pas possible d'attribuer les raies qui apparaissent à l'une quelconque des deux formes structurales de Bi₂O₃; d'autre part, il est peu probable qu'il existe une solution solide entre les différents composants du mélange nPbO, Bi₂O₃, 2SiO₂ connaissant les dimensions très voisines des rayons atomiques du plomb et du bismuth.

Le diagramme de fusion des différentes phases du système PbO-PbO₂-Bi₂O₃-2SiO₂ (oxyde hypothétique) n'a pu être déterminé par les résultats de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse radiocristallographique; il mérite d'être approfondi dans une étude ultérieure par l'emploi d'autres méthodes, par exemple l'utilisation d'une chambre de diffraction des rayons X à haute température, qui, en supprimant la trempe, permet une étude in situ des phases à l'état solide.

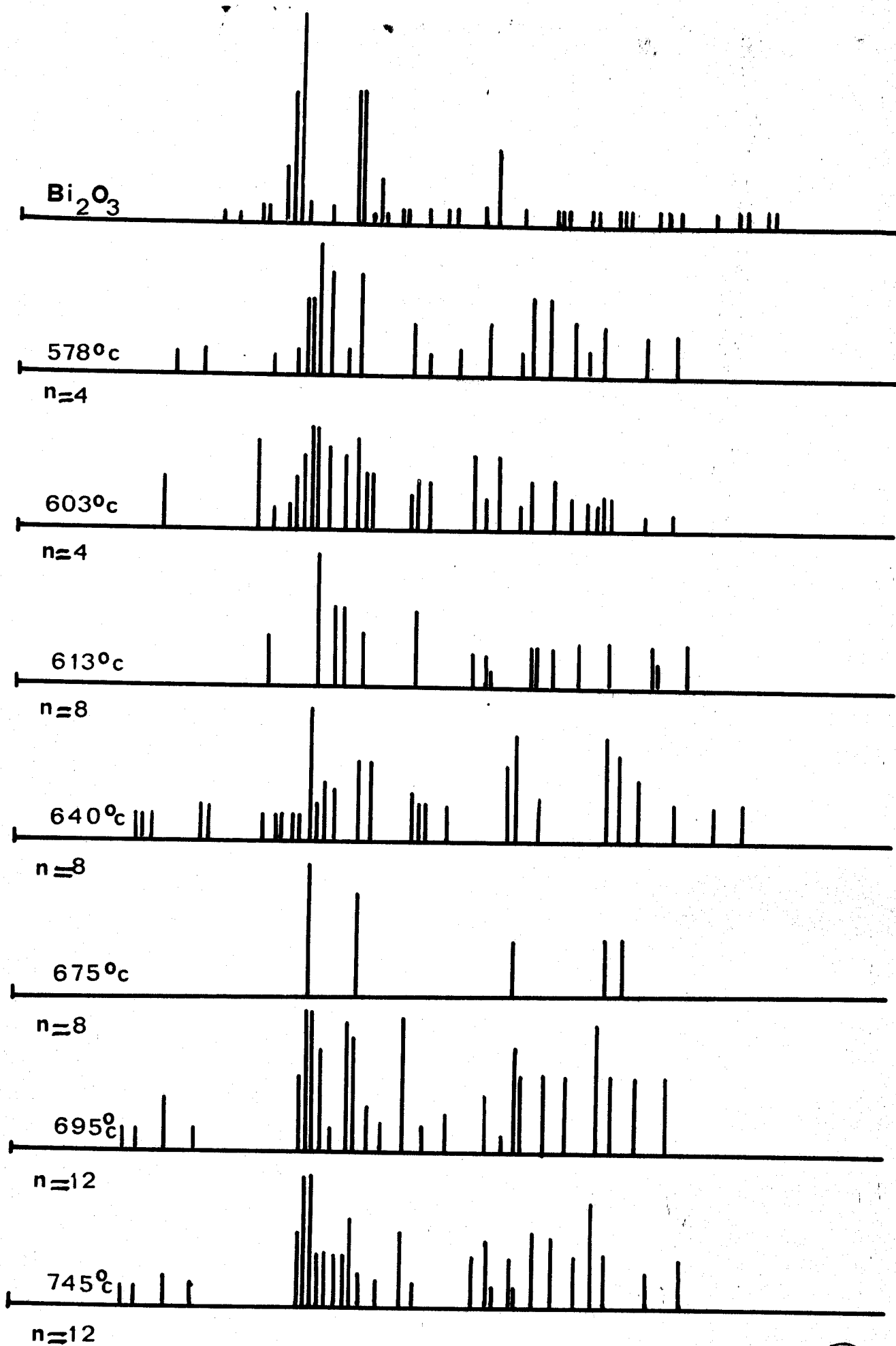
D - MESURES DE VOLATILISATION

Ces mesures sont rendues nécessaires par la durée des expériences, 24 heures, qui ont pour but le calcul des activités.

Les volatilisations sont suivies sous courant de gaz carbonique pour approcher le plus possible les conditions expérimentales nécessaires aux mesures de forces électromotrices qui demandent un barbotage gazeux continu. La température choisie est de 1000°C. Les prises d'essai sont du même ordre de grandeur que celles utilisées dans la première partie de ce travail: 200 mg.

Les isothermes de volatilisation sont représentées sur la figure 31. Les pertes de poids sont plus importantes ici, car elles sont dues au départ conjugué de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de bismuth.

La figure 32, qui représente la vitesse de vaporisation dans quelques laitiers, montre que celle-ci est d'abord constante, passe par un minimum puis augmente rapidement avec la teneur en Bi₂O₃. La pression de vapeur des mélanges



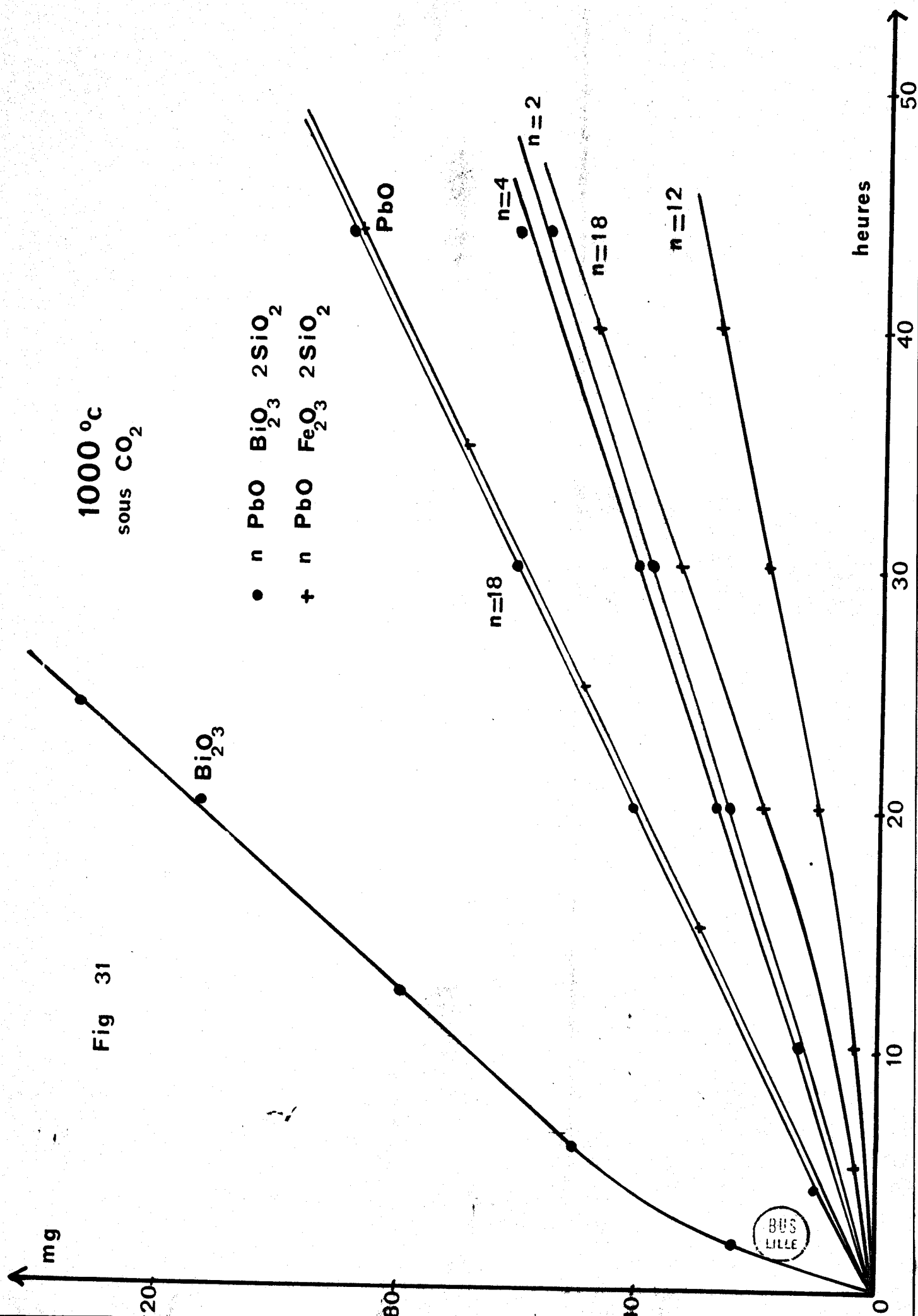
Mélanges $n \text{PbO} \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
 Fig 30



Fig 31

1000 °c
sous CO₂

• n PbO BiO₂ 2SiO₂
+ n PbO FeO₂ 2SiO₂



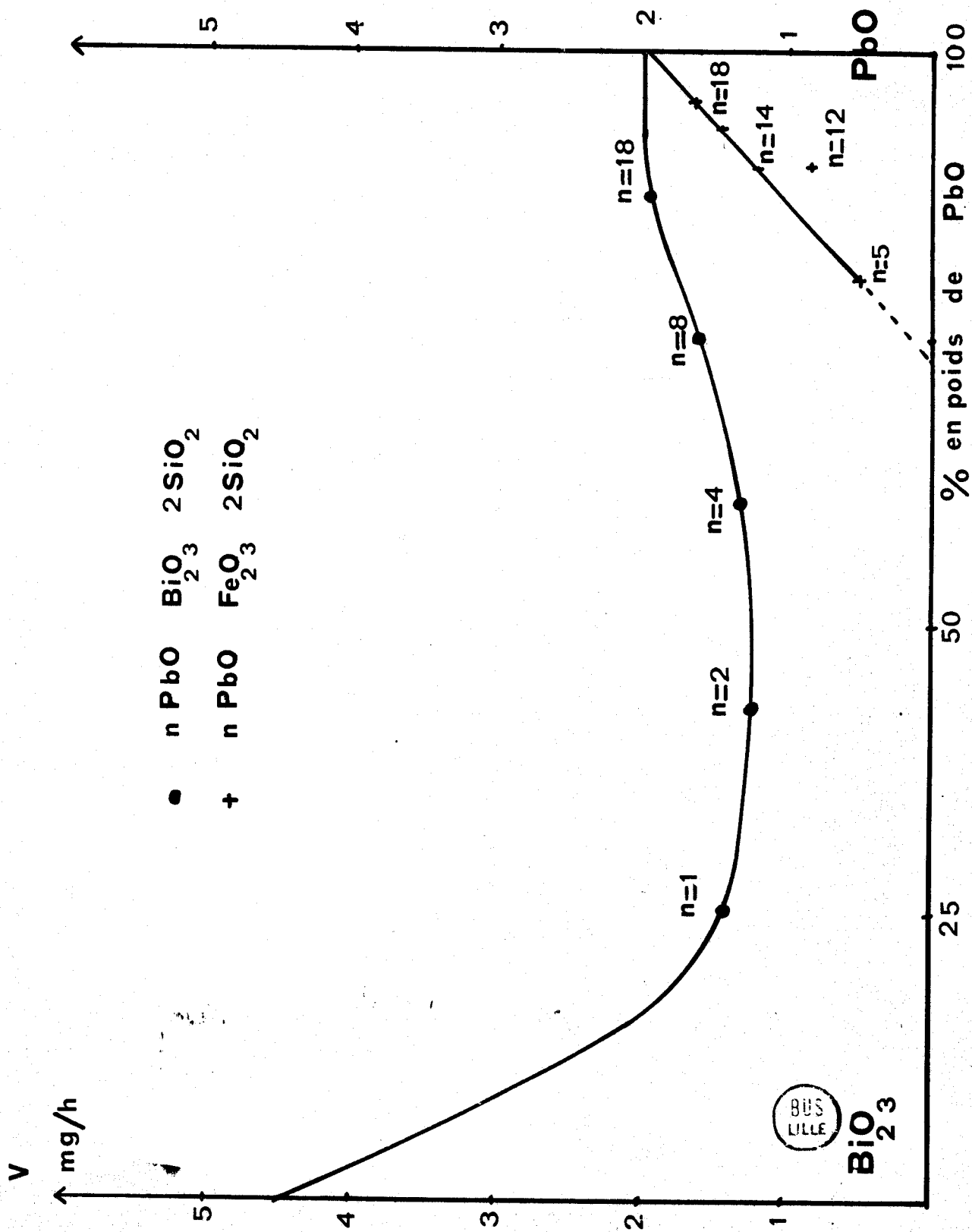


Fig 32

pour lesquels $n > 6$ tend vers celle de PbO pur, ce qui sera vérifié par les valeurs d'activité de PbO, qui seront très proches de l'unité.

Sur la même figure est représentée la vitesse de vaporisation de PbO dans les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 en fonction de la concentration en PbO. Pour une même teneur en PbO, la vitesse de volatilisation est toujours supérieure dans les mélanges $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 à celle observée dans les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 .

CHAPITRE V

MESURES DES FORCES ELECTROMOTRICES DANS LE SYSTEME

PbO - Bi₂O₃ - SiO₂

Afin de déterminer l'activité de l'oxyde de bismuth dans les mélanges ternaires, il est nécessaire de connaître l'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 liquide, l'accord entre les auteurs n'étant pas parfait.

L'activité de Bi_2O_3 dans les mélanges $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 a été calculée à partir de la relation:

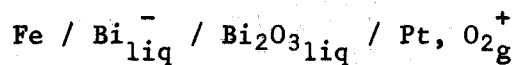
$$-\log a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = \frac{2F(E_2 - E_1)}{2,3RT} = 10,09 \frac{(E_2 - E_1)}{T}$$

E_1 : force électromotrice de la pile fonctionnant avec Bi_2O_3 pur

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

A - ΔG DE FORMATION DE Bi_2O_3 LIQUIDE

La force électromotrice de la pile:



a été mesurée entre 820 et 1000°C (Fig 33). Pour cela on place la pile dans le four vertical; lorsque Bi_2O_3 reste solide, la force électromotrice de la pile est mesurée en l'absence de tout débit d'oxygène. La valeur obtenue n'a pas grande signification physique puisque la force électromotrice d'une des deux électrodes n'est pas définie. On observe toutefois toujours le même phénomène: une augmentation de la différence de potentiel lue, le maximum étant atteint à la fusion. Parallèlement, on effectue des mesures de la résistance interne de la pile: le minimum est pratiquement atteint à la fusion.

Lorsque Bi_2O_3 est fondu, on établit le barbotage d'oxygène dont le débit est simplement contrôlé par un compte bulle (2l/h.).

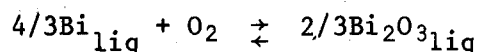
Entre chaque mesure on attend que l'équilibre s'établisse, celui-ci étant assez rapide. Les débits d'oxygène, dans un large domaine n'influent pas sur les mesures.

La réversibilité de la pile a été testée et donne entière satisfaction. En effet, après envoi d'une force électromotrice d'opposition voisine de 1,5 volt, elle reprend au bout d'un certain temps sa valeur initiale. Ce temps peut être variable en fonction de la nature du laitier: il peut être de l'ordre d'une dizaine de minutes pour un composé très visqueux tel que 4PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 .

Les forces électromotrices en fonction de la température permettent d'accéder à l'enthalpie libre de formation du Bi_2O_3 liquide. De précédents travaux (23) ont vérifié la conduction purement ionique du Bi_2O_3 et autorisent ainsi l'emploi de la formule:

$$\Delta G_T = - nFE_T$$

On en déduit pour l'équation chimique suivante:

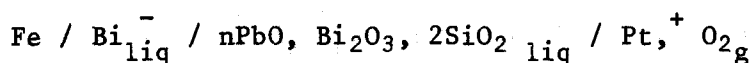


$$\Delta G = RT \log P_{\text{O}_2} = - 67950 + 29,4 T \text{ cal/mole O}_2$$

Cette nouvelle détermination de l'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 liquide est confrontée aux résultats antérieurs de CODRON (23) et de COUGHLIN (26) sur la figure 34. L'accord réalisé est relativement bon si on considère que ce dernier auteur affectait ses résultats d'une incertitude élevée de ± 6 Kcal/mole O_2 .

B - CALCUL DE L'ACTIVITE DE Bi_2O_3 DANS LES MELANGES $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2

On détermine les forces électromotrices des piles dont l'électrolyte liquide constitue le laitier étudié:



La figure 35 montre les variations du potentiel, corrigé du couple

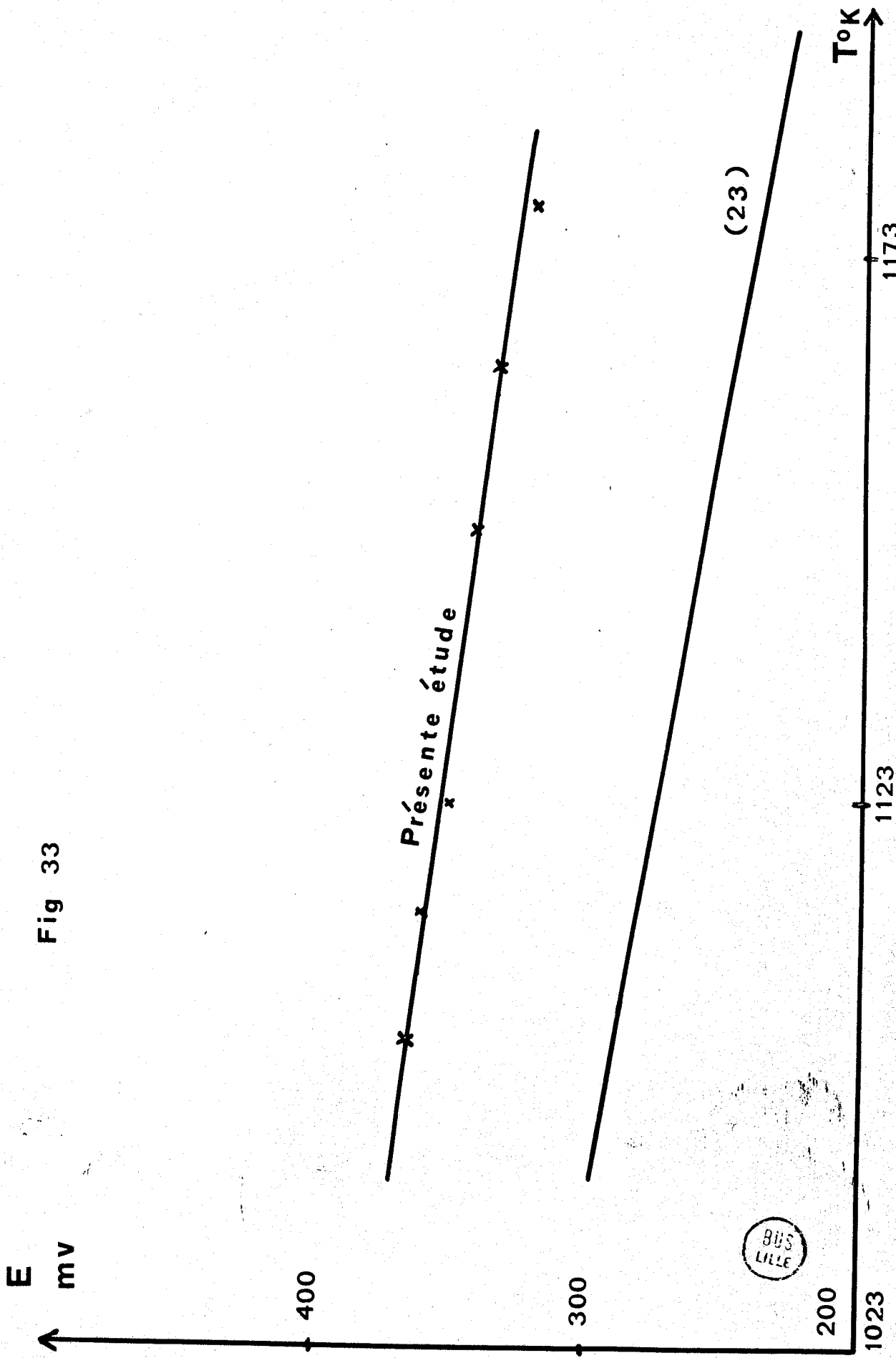
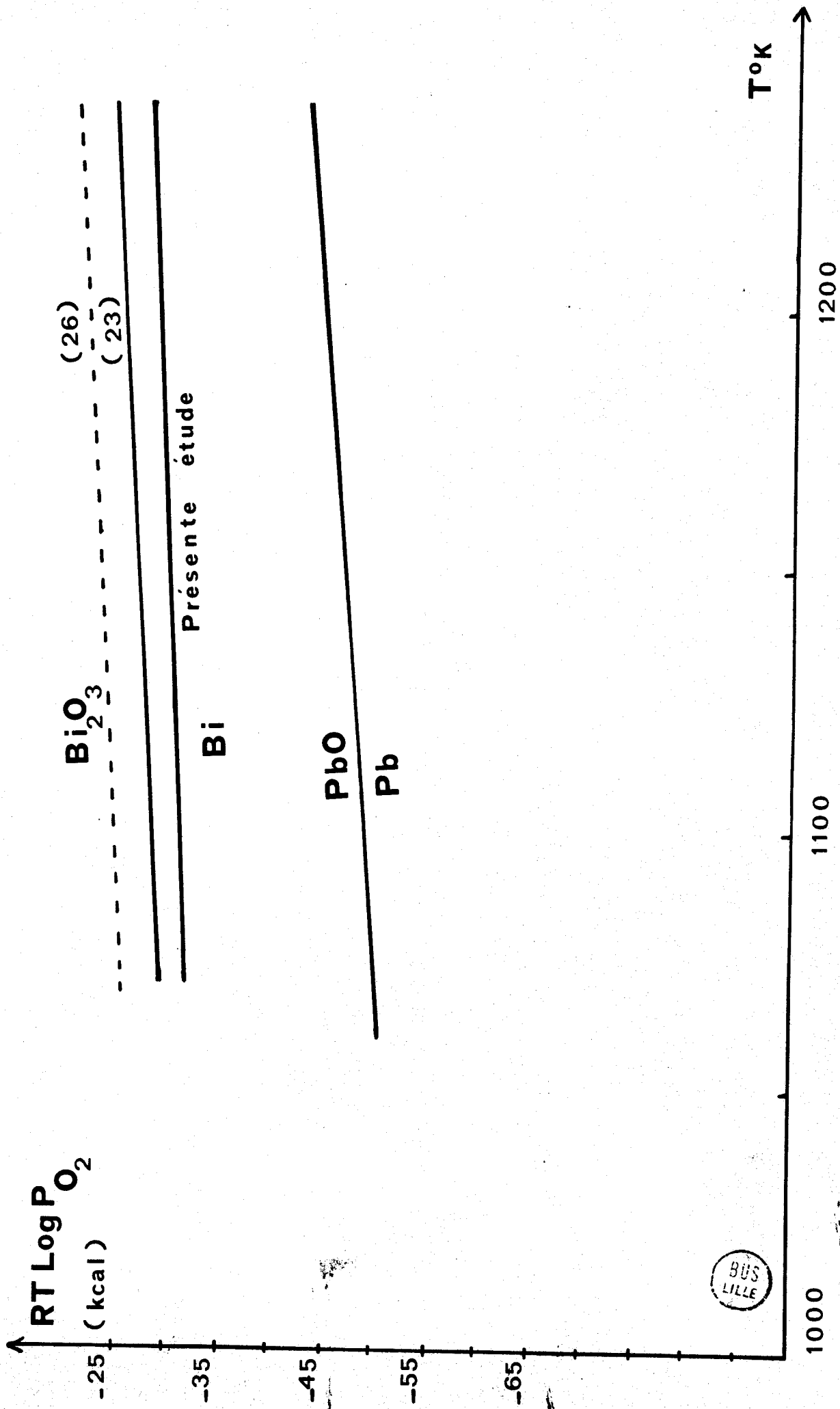
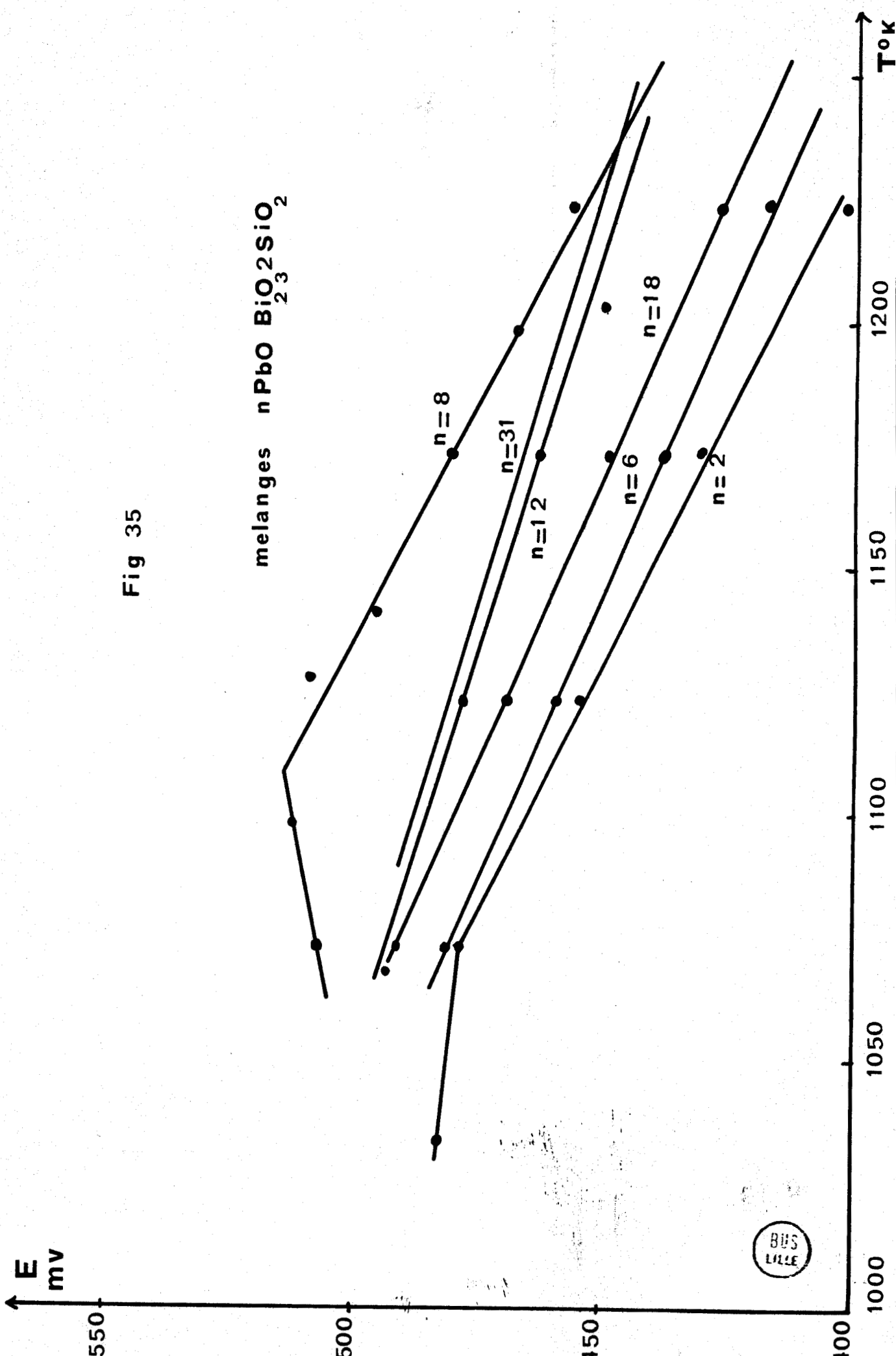


Fig 33

BUS
LILLE

Fig 34





parasite Fe - Pt, en fonction de T pour quelques laitiers. Pour une température donnée, les forces électromotrices ne sont pas proportionnelles à la concentration en Bi_2O_3 ; c'est ainsi que la pile renfermant le 8PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 comme électrolyte, présente la force électromotrice maximum, autrement dit l'activité de Bi_2O_3 y est minimum. La figure 36, qui représente la courbe $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = f(N_{\text{Bi}_2\text{O}_3})$ rend bien compte de cet accident, lequel peut être rapproché du pic observé sur le liquide de composition 8PbO , Bi_2O_3 , 2SiO_2 vers la température de 835°C . Cette composition correspond au minimum de l'activité de Bi_2O_3 . En effet, la force électromotrice de la pile croît jusqu'à 835°C , indiquant par là que le mélange n'est pas totalement fondu à 800°C ; le pic observé à l'analyse thermique différentielle à cette température pouvait correspondre à l'apparition des premiers cristaux d'une phase non identifiée, le grand excès de liquide faisant croire à une fusion totale du laitier.

Les activités ont été calculées à 850°C , 900°C , 950°C . Elles augmentent avec la température mais les laitiers présentent toujours un écart négatif à la loi de RAOULT sauf lorsqu'ils renferment très peu de Bi_2O_3 ; le système tend alors vers l'idéalité.

Pour les mélanges à forte teneur en Bi_2O_3 , c'est à dire de composition $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 avec $n < 2$, l'activité augmente rapidement et tend vers 1, mais les mesures ne sont pas possibles dans ce domaine, la viscosité des verres devenant trop importante.

La grande différence qui existe avec les activités de Fe_2O_3 dans les mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 est qu'ici elles sont toujours inférieures à la loi de RAOULT. Cela indique une tendance à l'association caractéristique des composés susceptibles de former des verres au refroidissement.

Les activités de Fe_2O_3 supérieures à l'idéalité montrent la plus faible aptitude des mélanges $n\text{PbO}$, Fe_2O_3 , 2SiO_2 à former des verres quoique l'activité de PbO y soit inférieure à la loi de RAOULT.

Réductibilité de Bi_2O_3 dans le système $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2

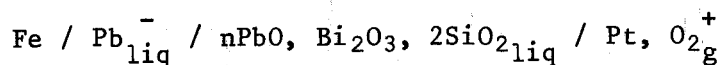
La figure 37 donne, en fonction de la température, la pression d'oxygène à l'équilibre Bi métallique - laitier. Les pressions d'oxygène sont relativement proches de celles de l'équilibre Bi - Bi_2O_3 ce qui montre que la réductibilité des laitiers est très peu différentes de Bi_2O_3 pur.

Nous constatons cependant que l'addition de PbO , donc la diminution

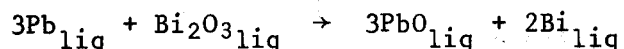
de Bi_2O_3 a pour effet d'abaisser la pression d'oxygène à l'équilibre Bi - laitier ou, ce qui revient au même, d'augmenter le domaine d'existence de Bi_2O_3 . Celui-ci est maximum pour le $8\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

C - ACTIVITE DE PbO DANS LES MELANGES $n\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$

Les essais ont porté sur les piles dont l'électrolyte liquide est constitué par le laitier étudié:



Les forces électromotrices ont été mesurées pour les laitiers 4, 8, $31\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ (Fig. 38); elles sont toutes inférieures à celles obtenues avec du PbO pur, ce qui tendrait à montrer que l'activité de PbO dans ces composés est supérieure à l'unité. Ceci s'explique en partie par le fait qu'il n'existe pas de véritable équilibre à l'électrode indicatrice; en effet, aux températures étudiées, le plomb liquide peut réduire l'oxyde de bismuth du laitier pour former de l'oxyde de plomb et du bismuth suivant:

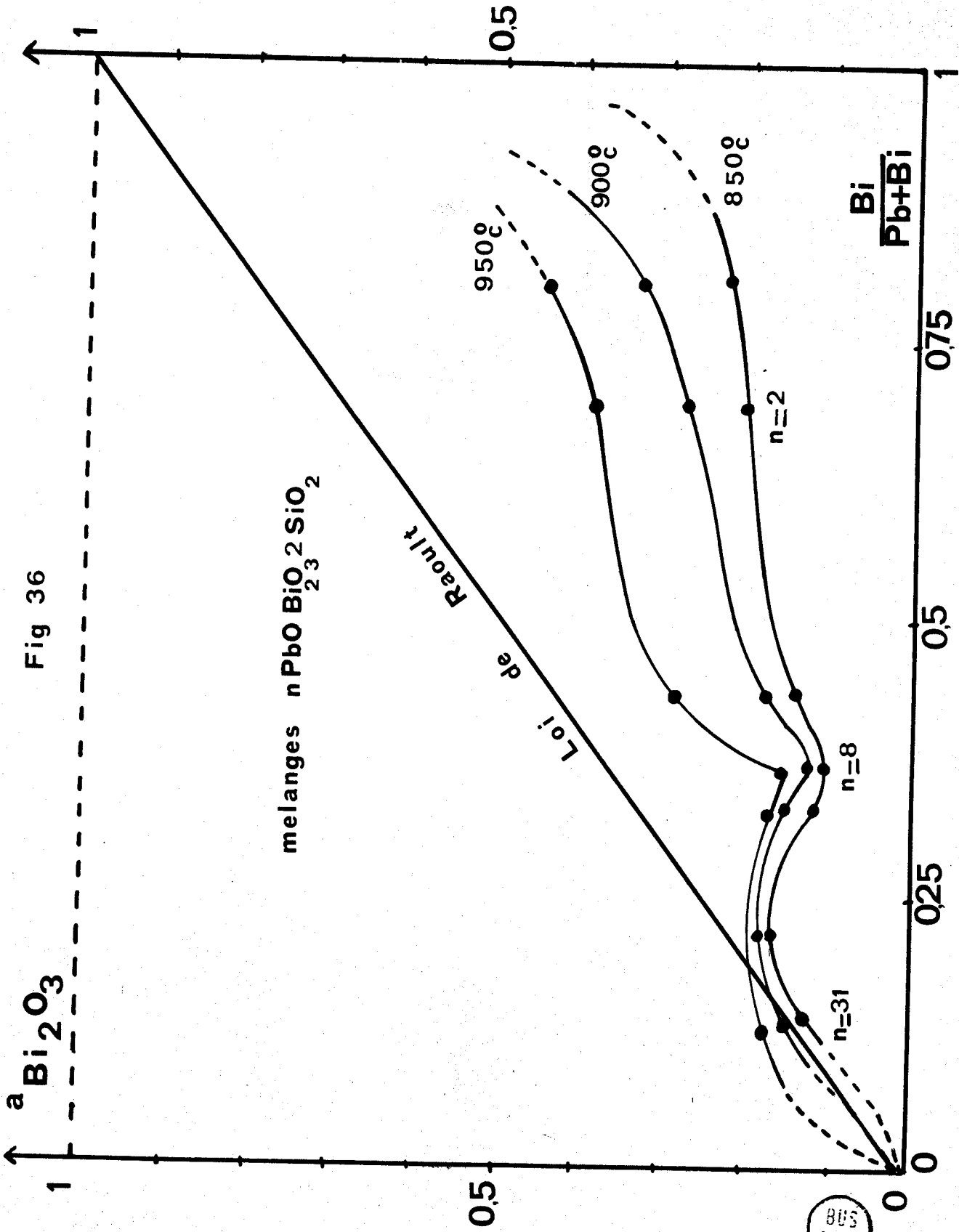


Cette réaction devient particulièrement rapide à partir de 900°C (27).

Ceci explique la contradiction de ces résultats avec les études de volatilisation qui montrent que la vitesse d'évaporation de PbO dans les laitiers $n\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ($n > 1$) est inférieure à celle de PbO pur.

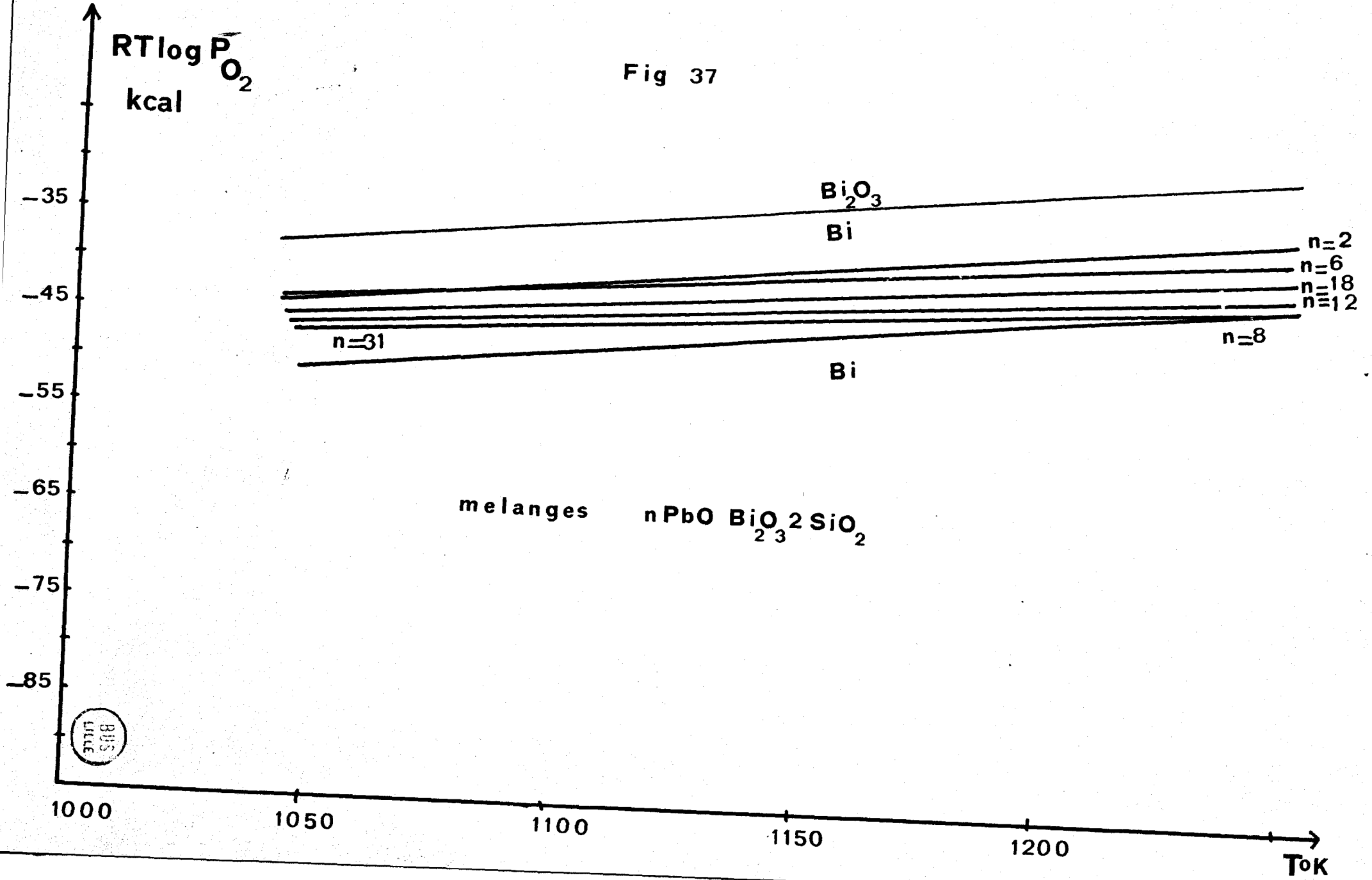
Connaissant l'activité de Bi_2O_3 , on pourrait envisager de calculer l'activité de PbO, en tenant compte des pertes de masse enregistrées dans l'étude thermogravimétrique, mais cela suppose deux conditions qui ne sont pas toujours remplies dans ce travail:

Il faut en premier lieu que les calculs s'effectuent sur une perte de poids totale maximum; ceci n'est pas le cas dans cette étude, même au bout d'un temps très long (50 heures). Au delà l'attaque du creuset d'alumine devient trop importante.



BUS
LILLE

Fig 37



BUS
LITE

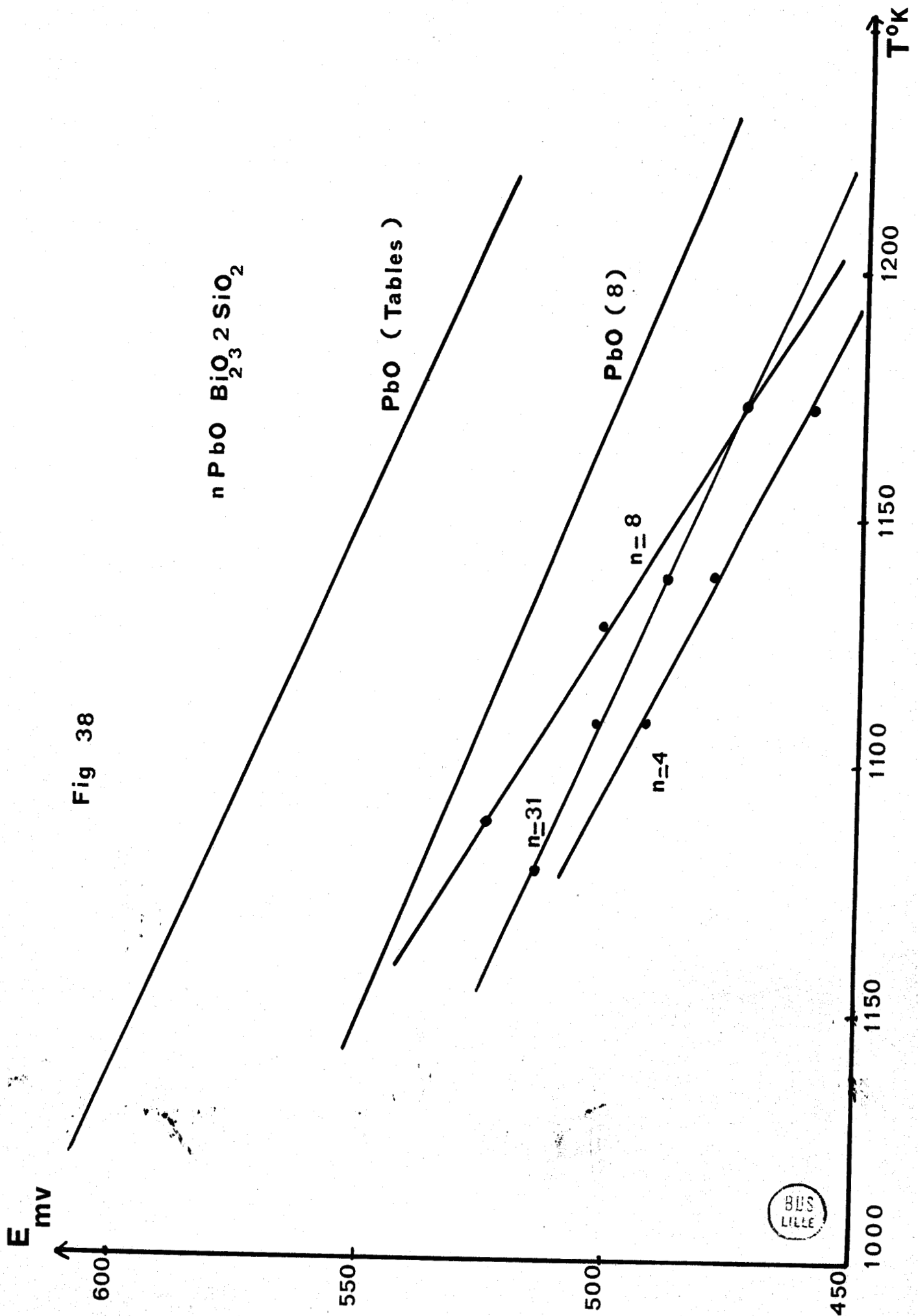


Fig 38

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

PbO (Tables)

PbO (8)

$n=31$

$n=8$

$n=4$

BUS LILLE

D'autre part, les quantités de Bi_2O_3 calculées d'après les activités ne correspondent pas forcément aux masses de Bi_2O_3 volatilisées.

En conclusion, il apparaît que seules des mesures de tension de vapeur pourraient renseigner efficacement sur l'activité de l'oxyde de plomb dans ces mélanges.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail a été consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des mélanges fondus $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ et plus particulièrement à celles du système binaire $\text{PbO} - 2\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ (mélanotékite) et des mélanges $n\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

En premier lieu, nous avons établi le diagramme des phases dans le système binaire $\text{PbO} - 2\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$. A l'état solide, ce système comprend un composé défini à fusion non congruente, dont la formule semble être plus proche de $17\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ que de $12\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ qui était précédemment proposée.

Le point de transition se situe à 712°C pour un pourcentage en oxyde de plomb en poids de 90,5%. L'eutectique se produit à 672°C pour le mélange de composition $6\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$.

Les laitiers dont la composition varie entre celle de la mélanotékite et celle du point de transition présentent à l'état solide deux phases distinctes, difficilement mises en évidence par l'analyse radiocristallographique; c'est ainsi que seul le cliché du $5\text{PbO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ indique la présence des deux phases. Cela est dû au fort pourcentage d'oxyde de plomb présent et à la grande différence de masse qui existe entre le plomb et les autres éléments tels que le fer et l'oxygène.

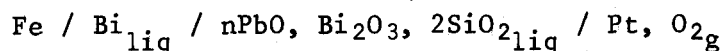
Le système $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ semble beaucoup plus complexe. L'analyse thermique différentielle combinée à l'analyse radiocristallographique, n'a pas permis d'établir le diagramme de fusion sur la ligne de phase $n\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ analogue à la ligne $\text{PbO} - \text{mélanotékite}$.

Le mélange $8\text{PbO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ présente un pic à l'analyse thermique différentielle, uniquement au refroidissement vers 800°C , le laitier étant encore fondu. Des mesures de viscosité devraient permettre de préciser la nature de cette transition à l'état liquide.

Les mesures de forces électromotrices ont montré que l'activité de

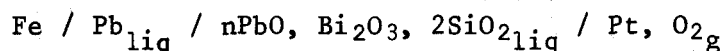
Bi₂O₃ présente deux extrêmes en fonction de la concentration, ce qui est l'indice d'une instabilité du liquide et d'une tendance à la démixion.

Les activités de Bi₂O₃ ont été calculées à partir des mesures des forces électromotrices des piles:



Ces laitiers présentent tous un écart négatif à la loi de RAOULT, indice d'une tendance à former des verres au refroidissement.

La réductibilité de Bi₂O₃ en solution augmente avec la teneur en Bi₂O₃ sauf pour le composé 8PbO, Bi₂O₃, 2SiO₂ dont la pression d'oxygène à l'équilibre bismuth/laitier est particulièrement faible. Nous avons tenté de calculer l'activité de l'oxyde de plomb dans ces mélanges à l'aide de la pile:

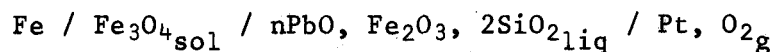


L'équilibre n'étant pas réalisé à l'électrode indicatrice, les résultats n'ont qu'un intérêt relatif. Ils semblent montrer cependant que l'activité de PbO y est supérieure à celle calculée dans les mélanges nPbO, Fe₂O₃, 2SiO₂.

Dans ces laitiers, l'activité de PbO a été obtenue à partir de la loi de VANT'HOFF. La chaleur de fusion de la mélanotékite étant inconnue, cette méthode a été appliquée aux mélanges dont la composition varie entre celle de l'eutectique et celle de PbO pur

Les activités calculées, toujours inférieures aux concentrations, sont en bon accord avec celles obtenues par voie électrochimique dans une précédente étude.

Nous avons déterminé l'activité de l'hématite dans les mélanges nPbO, Fe₂O₃, 2SiO₂ à l'aide de la pile:



Les résultats montrent que le système présente toujours un écart positif à la loi de RAOULT; les activités, calculées à différentes températures, proches de l'unité jusqu'au 12PbO, Fe₂O₃, 2SiO₂, diminuent brusquement et tendent vers l'idéalité dans les laitiers les plus pauvres en hématite. Les valeurs expéri-

mentales obtenues sont certainement supérieures aux valeurs réelles en raison d'un risque d'oxydation de l'électrode en magnétite, ce qui peut avoir pour effet de solubiliser de l'hématite dans le laitier.

Il reste cependant que les valeurs sont anormalement élevées; ce fait, déjà rencontré dans le système $\text{PbO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ lors d'une étude précédente, n'a pas trouvé de véritable explication dans ce travail.

En conclusion, cette étude présente quelques résultats relatifs aux laitiers PbO , Fe_2O_3 , SiO_2 mais laisse de nombreux phénomènes inexpliqués dans le système $\text{PbO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; elle devra être poursuivie dans plusieurs directions différentes:

- la détermination des phases à l'état solide par la méthode de diffraction des rayons X à haute température.

- les mesures de volatilisation devront être faites sur de nombreux mélanges PbO , Bi_2O_3 , SiO_2 pour tenter de séparer les deux contributions, celle du PbO et celle du Bi_2O_3 .

- les mesures de forces électromotrices utilisant un électrolyte solide tel que la zircone stabilisée à la chaux, hélas sensible à l'action corrosive de PbO , afin d'obtenir un véritable équilibre à chaque électrode.

Seules ces deux dernières méthodes permettront d'évaluer la réductibilité de PbO dans les laitiers $n\text{PbO}$, Bi_2O_3 , 2SiO_2 .

Enfin, le présent travail pourra être étendu à l'étude d'autres oxydes trivalents, comme Mn_2O_3 par exemple, en solution dans les silicates de plomb fondus.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - TRIDOT; *Analisis*, 1, 1970, p.401
- 2 - TRIDOT, PERROT, TURPIN; *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, p.4803
- 3 - KUBASCHEWSKI, EVANS; *La thermochemie en metallurgie*. Editions Gauthier-Villars, Paris 1964
- 4 - BOCKRIS, MELLORS; *J. Phys. Chem.* 60, 1956, p.1321
- 5 - PALGUEV, VOLCHENKOVA; *Electrochemistry of molten and solid electrolyte*, T. 1, 1959, p.97
- 6 - MINENKO, IVANOVA; *Ukr. Khim. Zh.* 29, 1963, p. 1169
- 7 - SCHRIDAR, JEFFES; *Trans. Inst. Min. Met.* 76, 1967, p.44
- 8 - REMY; *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1971
- 9 - FICHEUX, *Thèse 3ème cycle*, Lille 1973
- 10 - BEREZKINA, CHIZIKOV; *Zh. Neorg. Khim.* 7, 1962, p.856
- 11 - BILLHARDT; *Glastechn. Ber.* 42 (12), 1969, p.498
- 12 - OTT, MAC LAREN; *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (7), 1969, p.374
- 13 - CARON; *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1968
- 14 - GLASSER; *The American Mineralogist*, Vol. 52, 1967, p.1085
- 15 - JUN ITO, CLIFFORD FRONDEL; *Ark. Mineral. Geol.* 4 (14), 1966, p.387
- 16 - GABRIELSON; *The crystal structure of kentr. and mel.* *Ark. Min. Geol.* 3, n°7, 1963, p.141
- 17 - DIDTSCHENKO, ROCHOW; *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1954, p.3291
- 18 - ITO, YANAGASE; *Trans. Jap. Inst. Met.* 1, 1960, p.115
- 19 - MATSUSHITA, GOTO; *J. Fac. Eng. Tokyo Univ.* 27, 1964, p.217
- 20 - KOZUKA, SAMIS; *Trans. TMS.AIME*, 1, 1970, p.871
- 21 - ESIN, SRYVALYN, KHLYNOV; *Zh. Neorg. Khim.* 2, 1957, p.2429
- 22 - SABY; *Thèse 3ème cycle*, Lille, 1972
- 23 - CODRON; *C.R. Acad. Sc. Paris*, 274, 1972, p.398
- 24 - BOIVIN, THOMAS, TRIDOT; *C.R. Acad. Sc. Paris*, 268, 1969, p.1149
- 25 - TRAP, HENDRIKUS; *Brevet hollandais n°2.117.347*
- 26 - COUGHLIN; *U.S. Bureau of Mines, Bull.* 1954, p.542
- 27 - JELLINEK, SIEWERS; *Electrokem.* 40, 1934, p.871