50376
1978
229

N° d'ordre : 438

50376
1978
229

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Zoubir DERRICHE

Docteur 3ème cycle

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES SOUS SYSTEMES TERNAIRES DU DIAGRAMME Pb-Bi-S-O

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Soutenue le 20 décembre 1978 devant la Commission d'Examen

MM. G. TRIDOT	Président et Rapporteur
F. MARION	Rapporteur
P. GOUDMAND	Rapporteur
P. PERROT	Rapporteur
Mme M. JACOB	Examinateur
M. P. VAST	Examinateur

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

15 Septembre 1978

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M.	BILLARD Jean	Physique du Solide
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Jean	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

.../...

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M.	COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mlle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

.../...

Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. WALLART Francis	Chimie
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Témoignage de mon affection

A Monsieur Pierre PERROT
Maître de Conférences
à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Témoignage de reconnaissance

Ce travail a été effectué au Laborotoire de Thermochimie Métallurgique sous la direction de Monsieur P. PERROT, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur PERROT de nous avoir accueilli dans son laboratoire et de nous avoir initié à la recherche. Il a inspiré et dirigé ces travaux. Qu'il trouve ici le témoignage de l'acquis scientifique qu'il nous a apporté et l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous exprimons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur G. TRIDOT, ancien Directeur de l'E.N.S.C.L., pour la bienveillance qu'il nous a toujours manifestée et pour nous avoir fait l'honneur de présider notre Jury. Nous lui exprimons notre sincère gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux.

Monsieur le Professeur F. MARION a accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie du jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer toute notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur P. GOUDMAND nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et d'accepter de participer au jury. Nous le prions de croire à notre déférente gratitude.

Nous sommes reconnaissant à Madame M. JACOB, Professeur à la Faculté Polytechnique de Mons de l'amabilité avec laquelle elle a accepté de faire partie de notre jury.

Nous remercions sincèrement Monsieur P. VAST d'avoir bien voulu faire partie du jury. Nous lui exprimons notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous n'oublierons pas nos camarades de laboratoire, en particulier Madame M.C. TRINEL, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée et pour l'esprit d'équipe et d'entraide qu'ils ont toujours manifesté.

Nous exprimons au personnel technique du laboratoire et plus particulièrement à Madame A.M. CAZE, nos remerciements pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée dans la réalisation de nos problèmes pratiques.

Mademoiselle A. OLIVIER a réalisé l'impression de ce mémoire avec sa minutie et sa gentillesse coutumières, Madame SAINLEGER en a réalisé le tirage. Qu'elles en soient vivement remerciées.

Le présent travail s'insère dans une étude plus générale entreprise au laboratoire sur les systèmes d'intérêt métallurgique à base de plomb, de zinc ou de nickel.

Les minerais de plomb en général riches en galène contiennent un nombre important d'éléments dont la présence influe sur le processus d'élaboration. Par ailleurs, nombreux sont les métaux, tel le bismuth, obtenus comme sous-produit de l'industrie du plomb. La nécessité de connaître parfaitement les phénomènes qui se produisent au cours de la réduction des oxydes ou sulfure de plomb a suscité de nombreux travaux : c'est ainsi que les propriétés thermodynamiques du système Fe - Ca - Pb - O (1), l'étude de la réactivité de PbO dans le système PbO - Fe_2O_3 - SiO_2 (2), l'influence de la silice sur les équilibres du système Pb - S - O (3), les propriétés thermodynamiques du système Pb - Bi - O à l'état liquide (4), les propriétés physicochimiques des métaux trivalents dans les silicates de plomb fondus (5) et la conduction ionique des laitiers silicatés (6) ont été examinées au laboratoire.

Ce travail, qui contribue à la connaissance des équilibres en phase solide et en phase liquide dans les systèmes à base de plomb comprend cinq chapitres.

Chapitre I : Techniques expérimentales et méthodes analytiques

Chapitre II: Le système Pb - S - O

Il est classique de schématiser l'extraction industrielle du plomb métal après grillage partiel de minerais à base de galène (8) par la réaction :

$$2\ PbO + PbS = 3\ Pb + SO_2$$

Cette réaction n'est toutefois nullement représentative des phénomènes réels en raison de la formation des oxysulfates de plomb ($PbO.PbSO_4$, $2\ PbO.PbSO_4$, $4\ PbO.PbSO_4$) extrêmement stables qui empêche l'extraction totale du plomb métal. Il est donc nécessaire de considérer le diagramme Pb - S - O en tenant compte de la formation des oxysulfates.

Chapitre III : Le système Bi - S - O

La similitude des propriétés chimiques du plomb et du bismuth et la présence souvent importante du bismuth dans les minerais de plomb

nous a conduit à étudier les équilibres dans ce système, ce qui n'avait jamais été fait auparavant. Quatre oxysulfates et six équilibres, dont quatre seront mesurés expérimentalement, ont été mis en évidence.

Chapitre IV : Le système Pb - Bi - O

Il est caractérisé par l'existence de cinq composés définis et six solutions solides (7). Etant donné le faible domaine d'existence des oxydes mixtes de plomb et de bismuth, les équilibres métal - oxyde ne pourront être examinés qu'à une seule température et les propriétés thermodynamiques des oxydes mixtes déterminées à 873 K.

Chapitre V : Le système Pb - Bi - S

La solubilité du soufre dans le bismuth étant importante et celle dans le plomb beaucoup plus faible, l'influence de la composition de l'alliage plomb - bismuth sur la solubilité limite du soufre sera examinée à différentes températures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.C. DUFOUR, Thèse 3ème cycle, Lille, 1969.

(2) J. REMY, Thèse 3ème cycle, Lille, 1971.

(3) Z. DERRICHE, Thèse 3ème cycle, Lille, 1972.

(4) B. CODRON, Thèse Docteur-Ingénieur, Lille, 1973.

(5) J. LAUREYNS, Thèse 3ème cycle, Lille, 1973.

(6) M. FICHEUX, Thèse 3ème cycle, Lille, 1973.

(7) J.C. BOIVIN, Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1975.

(8) P. PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Le Plomb, t. 8, p. 479.

REMARQUE PRELIMINAIRE

Tout au long de ce travail les symboles suivants sont utilisés chaque fois que le contexte rend cette précision nécessaire :

< > composé solide

( ) composé liquide

Les logarithmes sont des logarithmes népériens (Log)

Les énergies sont exprimées en Joules

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

I-1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les équilibres étudiés dans ce travail ne mettant en jeu qu'un seul gaz, sa pression sera mesurée directement, par une méthode manométrique, après établissement de l'équilibre. L'analyse des constituants solides s'effectue après trempe.

La diffraction des rayons X est la seule méthode la plus appropriée pour la mise en évidence des phases en équilibre, après contrôle systématique de la composition par analyse chimique. Chaque fois qu'il est possible de les mettre en oeuvre, les mesures de forces électromotrices permettent de retrouver les résultats acquis par ailleurs.

Les analyses thermique différentielle et thermogravimétrique, faisant partie des moyens classiques d'investigation de l'état solide, ne seront pas décrites.

I.1.1. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

C'est une méthode couramment utilisée pour l'exploration des diagrammes. Son intérêt essentiel réside dans la possibilité de déterminer les températures des transformations ; elle peut même être utilisée pour des mesures d'équilibre sous pression de gaz imposée.

L'appareil utilisé a été réalisé au laboratoire et peut fonctionner sous atmosphère corrosive. Sa référence de mesure est l'alumine calcinée à 1473 K.

I.1.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Deux types de thermobalances ont été utilisées :

- la thermobalance ADAMEL pour les opérations sous gaz inerte (1)
- la thermobalance à ressort, type MAC BAIN pour les études sous atmosphères corrosives, déjà décrite par ailleurs (2).

I.1,3. MESURE DES TENSIONS DE GAZ

I.1.3.1. Principe

Sa méthode consiste à mesurer la pression de SO_2 à l'équilibre qui s'établit au-dessus d'un mélange réactionnel, à une température donnée, en s'affranchissant au préalable des sources d'erreurs que peuvent introduire les fuites, la présence de gaz adsorbés, d'impuretés ou de constituants en léger excès (3, 4, 5).

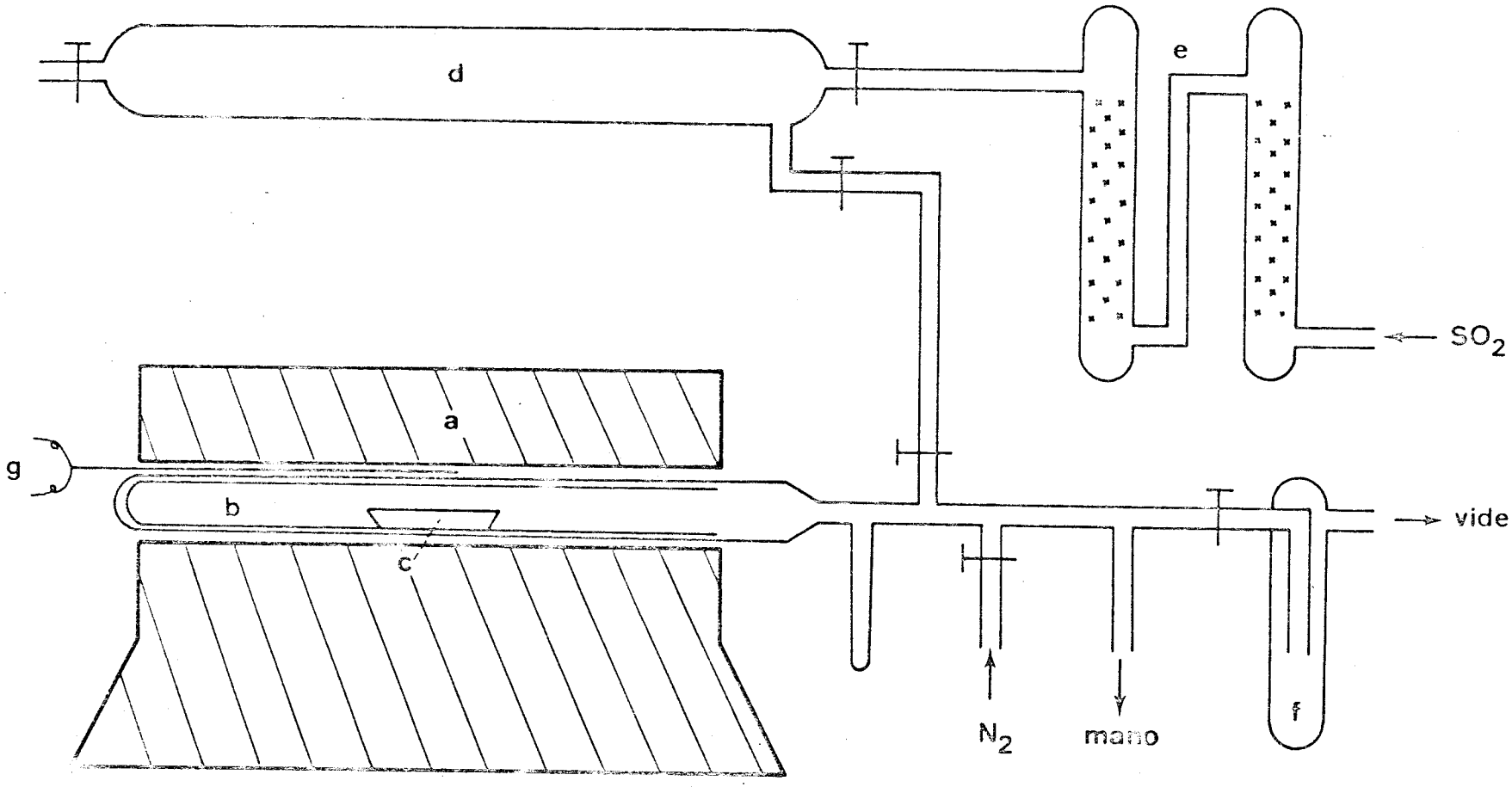
L'appareil reproduit sur la figure 1 est constitué d'une enceinte en silice épaisse dont l'étanchéité est testée à haute température pendant plusieurs jours. La nacelle contenant le mélange à étudier est placée à l'intérieur d'une enveloppe d'alumine protégeant le tube de silice contre l'attaque des vapeurs d'oxyde. Les pressions sont mesurées à l'aide d'un manomètre à mercure.

I.1.3.2. Mode opératoire

Le mélange initial est introduit dans le tube laboratoire dont l'enceinte est isolée et dégazée à froid à l'aide d'une pompe à vide. Le tube est ensuite rempli d'azote puis vidé. La température est alors augmentée progressivement jusqu'à observation d'une dénivellation mesurable sur le manomètre. Lorsque la température désirée est atteinte, le système est isolé de la pompe et la pression de SO_2 peut s'établir. L'équilibre est atteint en général au bout de 3 à 4 heures pour les réactions du système Pb - S - O et de 2 à 3 jours pour celles du système Bi - S - O. Une mesure sera considérée comme correcte, si après plusieurs évacuations de l'anhydride sulfureux dégagé par la réaction pour une même température, la pression lue atteint toujours la même limite à l'équilibre. Ensuite la température est augmentée et il n'est plus nécessaire de dégazer pour obtenir la valeur de la pression de SO_2 à l'équilibre.

Une entrée de gaz permet d'introduire de l'anhydride sulfureux afin de suppléer à l'appauvrissement en soufre et oxygène du mélange réactionnel. Cette addition peut se faire de deux manières différentes :

- En introduisant une quantité d'anhydride sulfureux dans le système telle que la tension de SO_2 ainsi imposée soit inférieure à celle que l'on doit obtenir. L'équilibre est alors atteint par la désulfuration du contenu de la nacelle située à l'intérieur du four.



a : four ; b : tube en alumine ; c : nacelle ; d : réserve de SO_2 ; e : desséchants ; f : piège à azote liquide ; g : thermocouple.

Figure 1

Schéma du dispositif de mesure des tensions de SO_2

BIBLIOTHEQUE

- En imposant une pression légèrement supérieure à celle d'équilibre, l'excès de SO_2 étant absorbé par le mélange étudié.

Ces deux opérations permettent d'encadrer la valeur de la pression à l'équilibre et de vérifier la réversibilité de l'équilibre. Par ailleurs, l'équilibre obtenu ne doit pas être modifié suivant que l'on opère dans le sens des températures croissantes ou décroissantes.

I.1.4. MESURE DES FORCES ELECTROMOTRICES

I.1.4.1. Principe

La détermination des grandeurs thermodynamiques à haute température s'effectue de plus en plus couramment au moyen de méthodes électrochimiques. Il est en effet possible d'accéder directement à l'enthalpie libre d'une réaction par mesure de la force électromotrice d'une pile réversible dans laquelle s'effectue la réaction :

$$\Delta G = - n \mathcal{F} E$$

Cette expression nécessite un nombre de transport ionique de l'électrolyte utilisé égal à l'unité. Dans le présent travail la conduction se ramène toujours à un transfert d'ions O^{--}, la conduction par ion S^{--} étant encore peu connue (6).

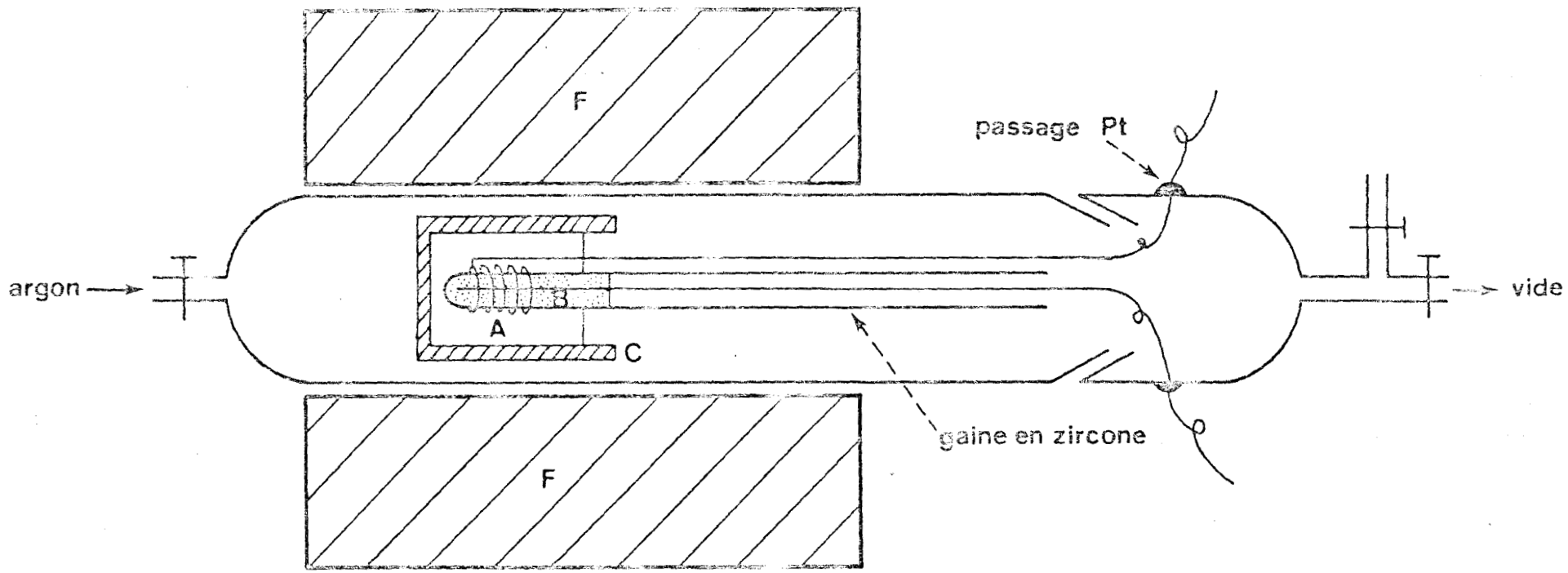
L'électrolyte employé est une gaine de zircone stabilisée à la chaux de composition 85 % ZrO_2 - 15 % CaO, qui lui confère une conductibilité ionique maximale (7, 8). Les piles construites sont du type "piles à concentration d'oxygène" et peuvent être représentées par le schéma :

électrode 1 - $(P_{O_2})_1$ / électrolyte solide / $(P_{O_2})_2$ - électrode 2.

Les électrodes 1 et 2 n'étant pas toujours de même nature, il aurait alors fallu tenir compte du couple thermoélectrique ainsi créé.

$(P_{O_2})_1$ et $(P_{O_2})_2$ sont les pressions d'oxygène qui règnent à chaque électrode, relatives aux équilibres qui s'établissent à leur niveau. Un déséquilibre entre les pressions d'oxygène induit un transfert d'oxygène de la pression la plus élevée à la pression la plus faible par échange d'ions O^{--} à travers la gaine de zircone :

$$O_2 + 4e = 2 O^{--}$$



A : premier couple réactionnel

B : deuxième couple réactionnel

C : Creuset en alumine frittée

F : Four

Figure 2

Schéma de la pile à électrolyte solide

BUS ULLF

La force électromotrice est obtenue par la relation :

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

avec :

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

Si les pressions d'oxygène sont imposées par des couples métal - oxyde métallique selon le schéma :

électrode 1 / M - MO / ZrO_2, CaO / M' - M'O / électrode 2

la réaction globale :

$$M + M'O = M' + MO$$

est la somme de deux demi-réactions :

$$2\,M + O_2 = 2\,MO \qquad \Delta G_1^o = RT \text{ Log } (P_{O_2})_1$$

$$2\,M' + O_2 = 2\,M'O \qquad \Delta G_2^o = RT \text{ Log } (P_{O_2})_2$$

$$\Delta G = \Delta G_1^o - \Delta G_2^o = RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_1}{(P_{O_2})_2}$$

L'ionisation d'une molécule d'oxygène mettant en jeu quatre électrons, n = 4.

I.1.4.2. Mode opératoire

La figure 2 représente le schéma des piles utilisées (9, 10).

Les creusets contenant le mélange à étudier sont en alumine frittée, matériau présentant une bonne inertie vis-à-vis des oxydes de plomb et de bismuth. La référence, en général le couple Ni - NiO, est placée à l'intérieur de la gaine de zircone, ce qui permet de la réutiliser après nettoyage.

Les électrodes sont choisies en fonction de leur non réactivité avec les poudres ou liquides dans lesquels elles trempent. Le platine, le fer ou le nickel présentent souvent cet avantage.

La cellule une fois assemblée est introduite dans le tube laboratoire sous gaz inerte, ou sous vide. L'atmosphère régnant dans le tube doit avoir un potentiel oxygène aussi voisin que possible de celui existant au niveau des électrodes. Un excès de métal du couple métal - oxyde dont la pression d'oxygène à l'équilibre est la plus faible permet souvent de se placer dans les meilleures conditions.

La lecture des forces électromotrices se fait à l'aide d'un millivoltmètre à affichage numérique dont l'impédance d'entrée est d'environ 10 MΩ , ce qui permet de négliger la résistance interne de la pile, de l'ordre de l'ohm.

Il est nécessaire de vérifier la réversibilité, la stabilité et la reproductibilité de chaque pile.

I-2. METHODES ANALYTIQUES

I.2.1. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Son utilisation est systématique pour identifier les phases présentes dans les systèmes étudiés ou les phases résultant d'une transformation allotropique ou d'une réaction chimique.

La chambre employée est une chambre à focalisation permettant l'exposition simultanée de 4 échantillons. Ceux-ci, finement broyés au mortier d'agate, sont déposés sur une plaquette recouverte d'un ruban adhésif. La couche déposée doit être la plus fine possible de façon à limiter le temps de pose.

I.2.2. DOSAGE DU BISMUTH

L'échantillon à analyser est dissous dans HNO_3 concentré. L'excès d'acide nitrique est éliminé par évaporation à chaud. La solution concentrée est diluée dans de l'eau distillée afin d'obtenir un pH voisin de 1 (on ajuste le pH par addition de soude). Le titrage s'effectue par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique jusqu'au virage du rouge au jaune de l'indicateur au xylenol.

I.2.3. DOSAGE DU PLOMB

Il peut se doser simultanément en présence d'hexaméthylène - tétramine, à un pH voisin de 5, 6. L'addition d'E.D.T.A. s'effectue jusqu'au virage de l'indicateur du rouge au jaune.

I.2.4. DOSAGE DU SOUFRE

Le soufre est oxydé à l'état de sulfate par le mélange brome - acide nitrique fumant. Après attaque d'une dizaine d'heures, l'excès de brome est chassé par chauffage. L'acide nitrique est déplacé par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le dosage se termine par la précipitation du sulfate de baryum par une solution à 5 % de chlorure de baryum. Le précipité abandonné une douzaine d'heures à 30 - 40°C, est alors filtré sur verre fritté, lavé à l'eau bouillante puis à l'acétone. On sèche et on pèse.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) A. NOEL, Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1969.

(2) Z. DERRICHE, Thèse Doctorat 3ème cycle, Lille, 1972.

(3) H.H. KELLOG, S.K. BASU, Trans. AIME, t. 218, 1960, p. 70-81.

(4) R.H. LLOYD, Thèse, Columbia Univ. N.Y., 1964.

(5) T.R. INGRAHAM et H.H. KELLOG, Trans. AIME, t. 227, 1963, p. 1419-26.

(6) G. HALLYNCK, Thèse 3ème cycle, Lille, 1973.

(7) Z.S. VOLCHENKOVA, S.F. PALGUEV, Electrochemistry of Molten and Solid Electrolyte, tome 1, 1961, 97 (Consultant Bureau (N.Y.)).

(8) KINGARY, PAPPIS, DOTY et HILL, J. Amer. Ceram. Soc., T. 42, 1959, p. 393.

(9) C. SABY, Thèse 3ème cycle, Lille, 1972.

(10) M.C. TRINEL, Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1977.

CHAPITRE II

LE SYSTEME Pb - S - O

L'étude du système Pb - S - O a surtout été menée par mesure des tensions de SO_2 à l'équilibre. Leur évolution en fonction de la température conduit directement à l'enthalpie libre des réactions mettant en jeu les différents sulfates basiques. Par calcul il est aisé d'en déduire leur enthalpie libre de formation à partir de l'oxyde PbO et du sulfate $PbSO_4$. Cette grandeur est plus intéressante que l'enthalpie libre de formation à partir des éléments (Pb, S_2 et O_2) car elle permet de s'affranchir des valeurs élevées relatives à la formation de PbO et de $PbSO_4$, qui se retrouvent dans tous les sulfates basiques.

Les piles à électrolyte solide apportent un complément d'information sur les enthalpies libres de décomposition des oxysulfates sous certaines conditions.

Les données ainsi acquises, l'utilisation des points de fusion des sulfates basiques, fournissent une méthode indirecte d'évaluation des relations activité - composition à l'état liquide. Le diagramme des phases du système $PbSO_4$ - PbO a été recalculé et de légères modifications proposées. La disposition des lignes de conjugaison à 1500 K dans le diagramme Pb - S - O à l'état liquide a également été établie.

II-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1.1. LE SYSTEME Pb - PbO

RICHARDSON et WEBB (1) ont présenté un diagramme Pb - O obtenu en déterminant la solubilité de l'oxygène dans le plomb par extrapolation de la solubilité de l'oxygène dans le métal liquide en équilibre avec un laitier PbO - SiO_2.

OSTERWALD et CHARLE (2) ont également mesuré cette solubilité entre 1073 et 1373 K à l'aide d'une pile galvanique (100 ppm d'oxygène à 1155 K).

La diagramme Pb - O présente un large domaine biphasé de 599 à 1159 K, le système étant formé de plomb liquide et de PbO solide. Au-dessus de la température de fusion de l'oxyde de plomb deux phases liquides coexistent : le plomb liquide ayant dissous de l'oxygène et l'oxyde pur liquide.

II.1.2. LE SYSTEME Pb - PbS

II.1.2.1. Diagramme Pb - PbS

Le diagramme binaire Pb - PbS a fait l'objet de nombreuses études (3 à 12). FRIEDRISCH et LEROUX (7) ont déterminé le liquidus au-dessus de 1073 K. La faible solubilité de PbS dans le plomb aux basses températures ne leur a pas permis de déterminer avec précision la partie la plus riche en plomb du diagramme. Cette dernière a été obtenue depuis par KOLMAREK et MILLER (11), BLANKS et WILLIS (3) par mesure directe de la solubilité du soufre dans le plomb en équilibre avec le sulfure de plomb. Une étude plus récente de KULLERUD (10) par analyse thermique différentielle semble confirmer les résultats antérieurs.

La température de fusion de PbS serait de 1388 K selon KULLERUD en bon accord avec FRIEDRICH et KOLMAREK.

Contrairement au système Pb - O le système Pb - PbS ne semble pas posséder de domaine où coexistent les deux phases liquides Pb et PbS. Si ces deux phases liquides coexistent, ce ne peut être que dans un étroit domaine au voisinage de $x_{Pb} = 0,5$. Le liquidus présente seulement un point d'inflexion très aplati, indice de l'imminence d'une démixion ; la précision des mesures ne permet de conclure ni à son existence, comme l'admet ESDAILE (13) ni à sa non existence (figure 3).

II.1.2.2. Correction de l'activité du plomb

L'hypothèse d'une solution régulière permet de rendre compte avec une bonne précision de la forme du liquidus dans le diagramme Pb - PbS qui présente un point d'inflexion horizontal pour $x_{Pb} = 0,5$ à la température de 1331 K, ce qui implique que la démixion des deux liquides s'observerait au-dessous de cette température.

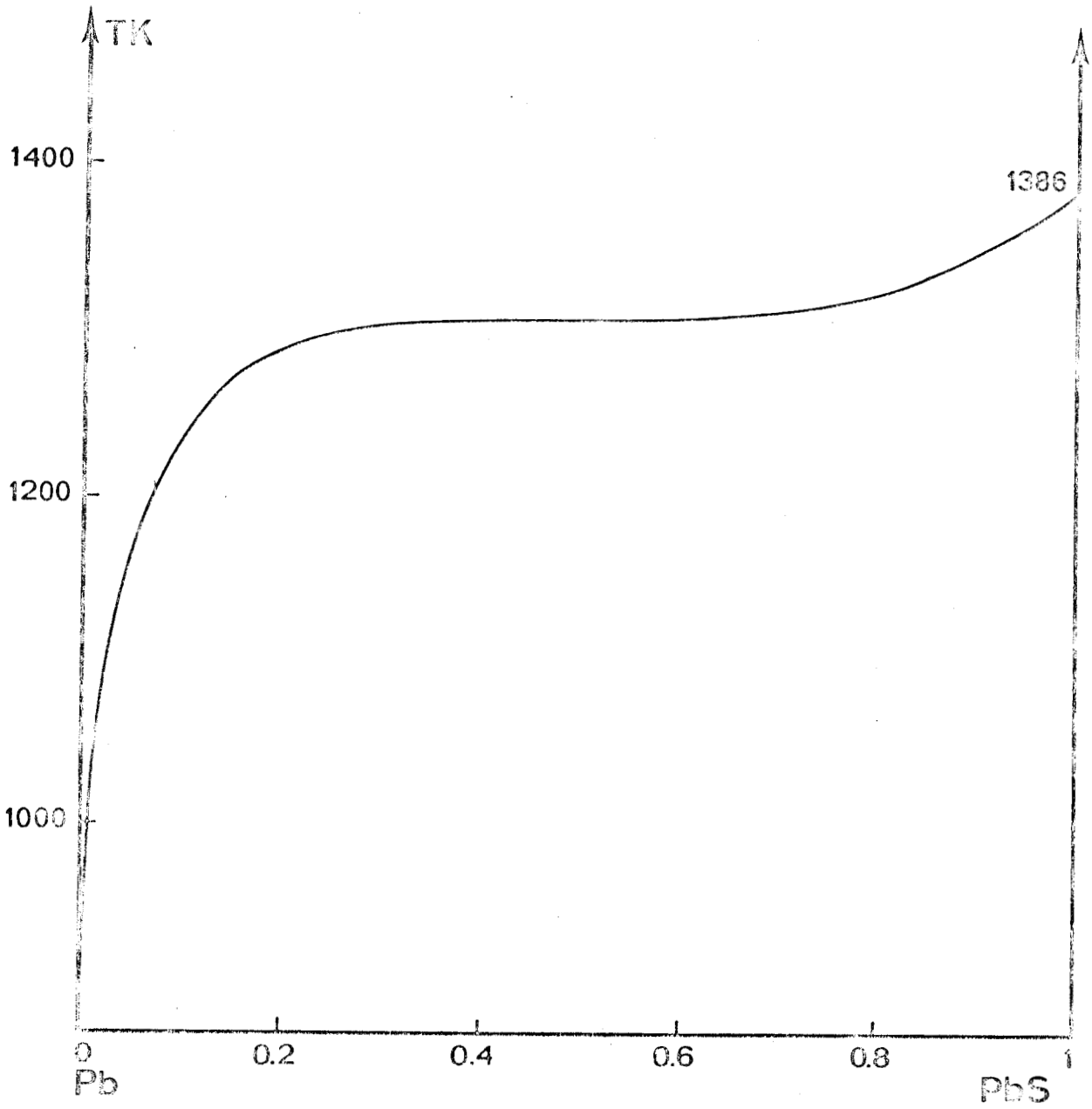


Figure 3

Diagramme Pb - PbS d'après KULLERUD (10)

BUS LILLE

Compte tenu de l'enthalpie de fusion du plomb (4810 J/mole) et du sulfure de plomb (37920 J/mole), il est possible de proposer les deux expressions suivantes de l'activité du plomb et de son sulfure en phase liquide

$$a_i = x_i \exp\left(\frac{4800}{T} - 1,605\right)(1-x_i)^2$$

avec $i = Pb, PbS$

Le premier facteur du terme exponentiel prend la valeur 2 à la température de 1331 K, qui est la température critique du mélange.

Nous utiliserons par la suite cette expression pour atteindre l'activité du plomb métal, saturé en soufre, en équilibre avec PbS.

II.1.3. LE SYSTEME PbO - $PbSO_4$

Les travaux les plus récents (15 à 19) relatifs au diagramme PbO - $PbSO_4$ ont confirmé l'existence de trois oxysulfates.

- le sulfate monobasique $PbO.PbSO_4$,

monoclinique, que nous symboliserons par I, a une fusion congruente à 1228 K. Le cliché de diffraction des rayons X est analogue à celui du minéral appelé Lanarkite. Sa structure a été donnée par BILLHARDT (18) :

groupe d'espace C2/m
a = 13,75 Å
b = 5,69 Å
c = 7,06 Å
β = 115°9

- le sulfate dibasique $2\ PbO.PbSO_4$,

que nous symboliserons par II a une fusion congruente à 1233 K ; il est instable aux températures inférieures à 889 K et présente deux variétés allotropiques.

La forme β de haute température n'est pas trempable.

La forme α, métastable à température ambiante est monoclinique.

La transition $\alpha \rightleftarrows \beta$, observée à 723 K est suivie presque immédiatement de la décomposition en sulfate mono et tétrabasique qui se recombinent à 889 K pour donner la variété β.

BOIVIN (16) donne la structure du composé II :

groupe d'espace $P2_1$ ou $P2_1/m$
a = 7,81 Å
b = 5,80 Å
c = 8,03 Å
β = 102,6°

- le sulfate tétrabasique, $4\ PbO.PbSO_4$,

que nous symbolyserons par IV a une fusion incongruente vers 1173 K.

- Le sulfate neutre se décompose avant de fondre juste après avoir subi une transformation allotropique à 1113 K facilement mise en évidence par ATD.

II.1.4. LE SYSTEME Pb - S - O

A l'intérieur de ce système KELLOG et BASU (20) puis LLYOD (21) ont mis en évidence les huit équilibres monovariants suivants :

(A) $\langle PbS\rangle + 7\ \langle PbSO_4\rangle = 4\langle PbO.PbSO_4\rangle + 4\ SO_2$

(B) $\langle PbS\rangle + 10\ \langle PbO.PbSO_4\rangle = 7\langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle + 4\ SO_2$

(C) $\langle PbS\rangle + 8\ \langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle = 5\langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle + 4\ SO_2$

(D) $(Pb) + \langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle = 6\langle PbO\rangle + SO_2$

(E) $3\langle PbS\rangle + \langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle = 8(Pb) + 4\ SO_2$

(F) $3\langle PbS\rangle + 16\langle PbO.PbSO_4\rangle = 7\langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle + 12\ SO_2$

(G) $2\langle PbS\rangle + \langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle = 5(Pb) + 3\ SO_2$

(H) $(Pb) + 3\langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle = 2\langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle + SO_2$

Cinq de ces équilibres ont été déterminés expérimentalement, les trois autres étant obtenus par combinaison linéaire des précédents. Quatre de ces cinq équilibres indépendants suffisent théoriquement pour obtenir les enthalpies libres de formation de $PbSO_4$ et des sulfates basiques, connaissant par ailleurs avec une bonne précision les données relatives à PbO, PbS et SO_2. Le cinquième équilibre doit permettre de vérifier la cohérence des résultats expérimentaux et des données de la littérature utilisées dans les calculs. Les résultats de KELLOG et BASU et de LLOYD présentent un désaccord important au sujet de l'équilibre (D), le plus difficile à observer, car il met en jeu les pressions de SO_2 les plus faibles. Il s'ensuit une divergence importante sur les propriétés thermodynamiques du sulfate tétrabasique qui ne permettent d'ailleurs pas de rendre compte de l'allure générale du diagramme binaire PbO - $PbSO_4$. L'étude du sulfate <IV> a été reprise plus récemment par ROSEN et WITTUNG (22) au moyen de l'équilibre :

$$10 \langle PbO \rangle + S_2 + 3\ O_2 = 2 \langle PbSO_4 .\ 4\ PbO \rangle$$

Les pressions partielles de soufre et d'oxygène étant obtenues à partir des mélanges CO_2 - H_2 - SO_2 - N_2.

II-2. RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX EQUILIBRES DU SYSTEME Pb - S - O

II.2.1. MESURE DES TENSIONS DE SO_2

La phase gazeuse dans le système étudié est essentiellement formée de SO_2. Cependant d'autres gaz peuvent être présents comme par exemple O_2 ou SO_3, mais surtout les vapeurs de plomb, de PbO et de PbS dont une quantité non négligeable se retrouve cristallisée sur les parois froides du tube laboratoire sous forme d'aiguilles ou de cubes.

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

$$P_{mesurée} = P_{SO_2} + P_{O_2} + P_{SO_3} + P_{Pb} + P_{PbO} + P_{PbS}$$

Celles de SO_3 et de O_2 peuvent être négligées étant au maximum de 10^{-4} et 10^{-8} atm à 1200 K. Par contre, les pressions partielles de Pb, PbS, PbO sont à cette même température respectivement de 0,48 ; 5,84 et 0,74 Torr. Il est donc nécessaire de les faire intervenir dans le calcul de P_{SO_2} . Les quantités initiales de réactants seront donc prévues de manière à tenir compte de ces pertes importantes. Le nombre et la nature des phases présentes ne doivent pas varier au cours d'une expérience.

Les pressions de vapeur à l'équilibre au-dessus des composés purs seront calculées par les expressions (36) :

$$\text{Log } P_{Pb} = -\ 23299\ T^{-1} - 0{,}985\ \text{Log } T + 25{,}67$$

$$\text{Log } P_{PbS} = -\ 30590\ T^{-1} - 0{,}81\ \text{Log } T - 0{,}99.10^{-3}T + 34{,}16$$

$$\text{Log } P_{PbO} = -\ 31004\ T^{-1} - 0{,}92\ \text{Log } T - 0{,}81.10^{-3}T + 33{,}03$$

II.2.2. ETUDE DES EQUILIBRES A, B, C, E et G

II.2.2.1. Résultats

Les pressions de SO_2 pour chaque équilibre ont été mesurées en moyenne tous les 10°C dans un intervalle de température de 100 à 200 K suivant les réactions. Les tensions de SO_2 prises en considération ont toujours été supérieures à 2 Torrs et inférieures à 1 atmosphère. Les enthalpies libres obtenues expérimentalement pour les équilibres A, B, C, E et G sont en parfait accord avec celles déterminées par KELLOG, BASU et LLOYD (fig. 4). Par extrapolation les courbes B et C se coupent au point invariant 1 d'abscisse T = 889 K et d'ordonnée RT Log P_{SO_2} = - 48450 J. Au-dessous de cette température le composé <II> n'est plus stable. Le deuxième point invariant (T = 1006 K, RT Log P_{SO_2} = - 31755 J), intersection des courbes E, G et C, traduit l'équilibre de 3 phases solides :

$$3\ \langle 4\ PbO.PbSO_4\rangle + \langle PbS\rangle = 4\ \langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle + 4(Pb)$$

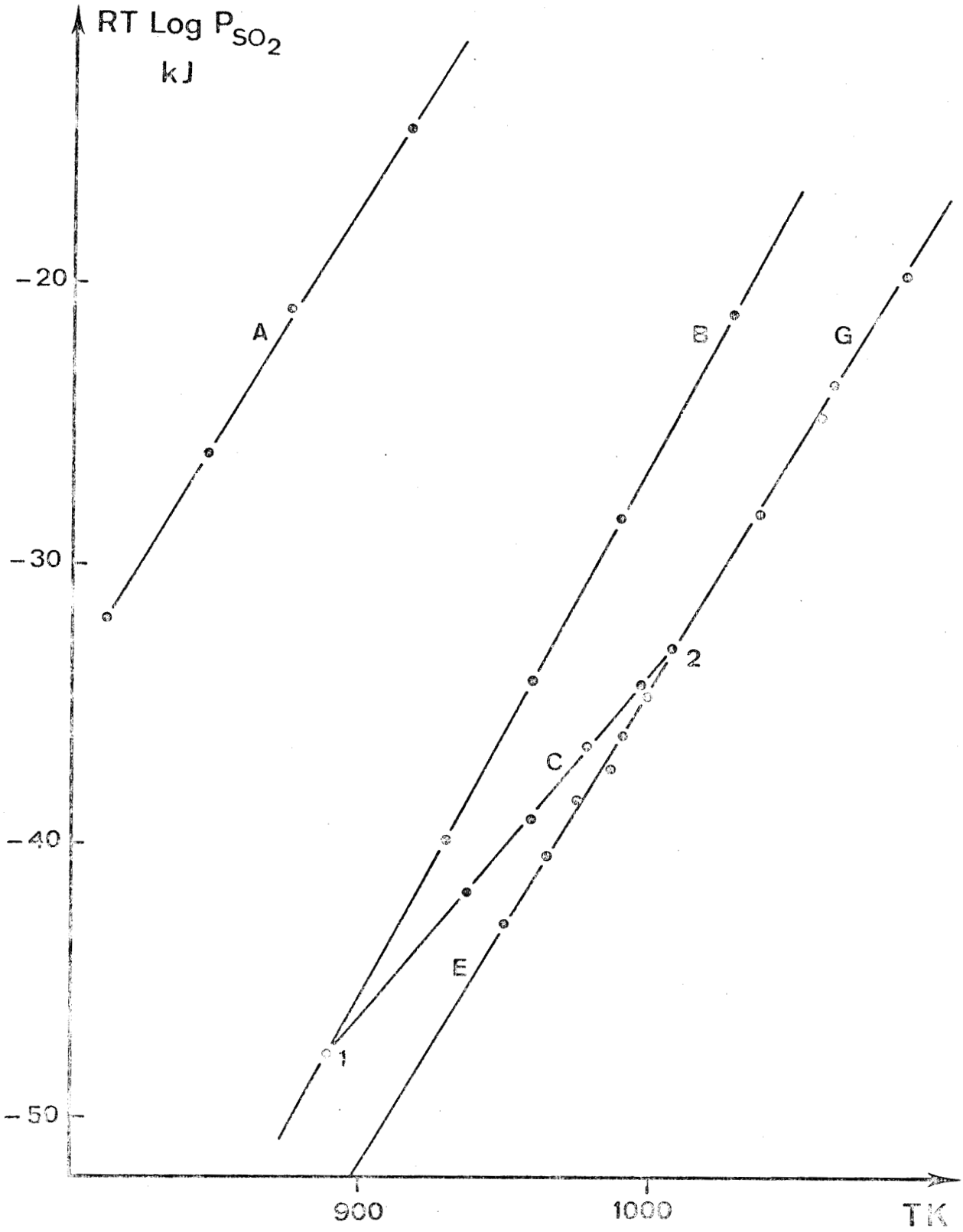


Figure 4

Courbes des variations de P_{SO_2} en fonction de la température relatives aux équilibres A, B, C, G et E

BUS LILLE

II.2.2.2. Remarque

Les réactions E et G sont les seules productrices de plomb métallique. L'activité du plomb ne peut être prise égale à 1. En effet s'il est possible de négliger la solubilité de l'oxygène dans le plomb (2), il n'est pas permis de faire la même simplification avec le soufre. La solubilité de S dans Pb serait, d'après ESDAILE (13) de 1, 3 et 6 % en moles aux températures respectives de 1000, 1100 et 1200 K.

L'activité du plomb lorsque le métal est saturé en soufre est calculée à partir de la relation :

$$a_{Pb} = x_{Pb} \exp\left(\frac{4800}{T} - 1,605\right)(1-x_{Pb})^2$$

II.2.3. ETUDE DES EQUILIBRES D ET H

II.2.3.1. Equilibre D

L'étude expérimentale de cet équilibre (figure 5) présente de nombreuses difficultés en raison des températures plus élevées et du fait que le plomb, ici un produit de départ, forme une phase liquide réagissant difficilement avec le sulfate tétrabasique. De plus l'oxyde de plomb formé à la température de travail se volatilise plus facilement, étant non associé. Lors de l'analyse aux rayons X du mélange final aucune raie caractéristique de PbO n'a pu être observée. Toutefois on peut remarquer, à l'endroit où se trouve la nacelle d'alumine contenant le mélange, une forte coloration jaune du tube laboratoire due probablement à l'attaque des vapeurs d'oxyde de plomb.

Le tableau I présente les résultats expérimentaux obtenus.

T, K	980	999	1016	1019	1040	1083	1096	1107	1128
P_{SO_2} Torrs	2,5	3,5	6,5	6,6	10	17	24	27,5	33,5
$-\Delta G^o$ Joules	46580	44680	40220	40200	37440	34200	31480	30540	29270

TABLEAU I

La comparaison de ces résultats avec les déterminations précédentes montre que les pressions de SO_2 sont supérieures à celle de LLOYD et légèrement supérieures à celles de KELLOG et BASU. Or les conditions opératoires permettent de penser que les pressions lues sont d'autant plus exactes qu'elles sont plus élevées.

II.2.3.2. Equilibre H

Les pressions à l'équilibre ont été mesurées entre 1024 et 1143 K et sont présentées dans le tableau II.

T, K	1024	1045	1065	1083	1100	1143
P_{SO_2} torrs	21	25	35,5	45	64	114
$-\Delta G^o$ (J)	30550	29660	27125	25450	22630	18030

TABLEAU II

La courbe expérimentale (figure 5) est pratiquement confondue avec la courbe théorique que l'on peut obtenir par combinaison linéaire des équilibres C et G

$$\Delta G^o_H = \frac{1}{5} (2\ \Delta G^o_C - \Delta G^o_G)$$

L'analyse radiocristallographique a mis en évidence la présence des oxysulfates IV et II. Une faible quantité de plomb résiduel a pu être observée dans la nacelle.

II.2.4. REPRESENTATION DU SYSTEME Pb - S - O

Les deux points invariants (1) et (2) de la figure 6 délimitent trois domaines de températures dans lesquels la disposition relative des triangles est la même (figure 7). En raison du rôle particulier joué par le métal, l'oxygène et le soufre ont été rejetés à l'infini.

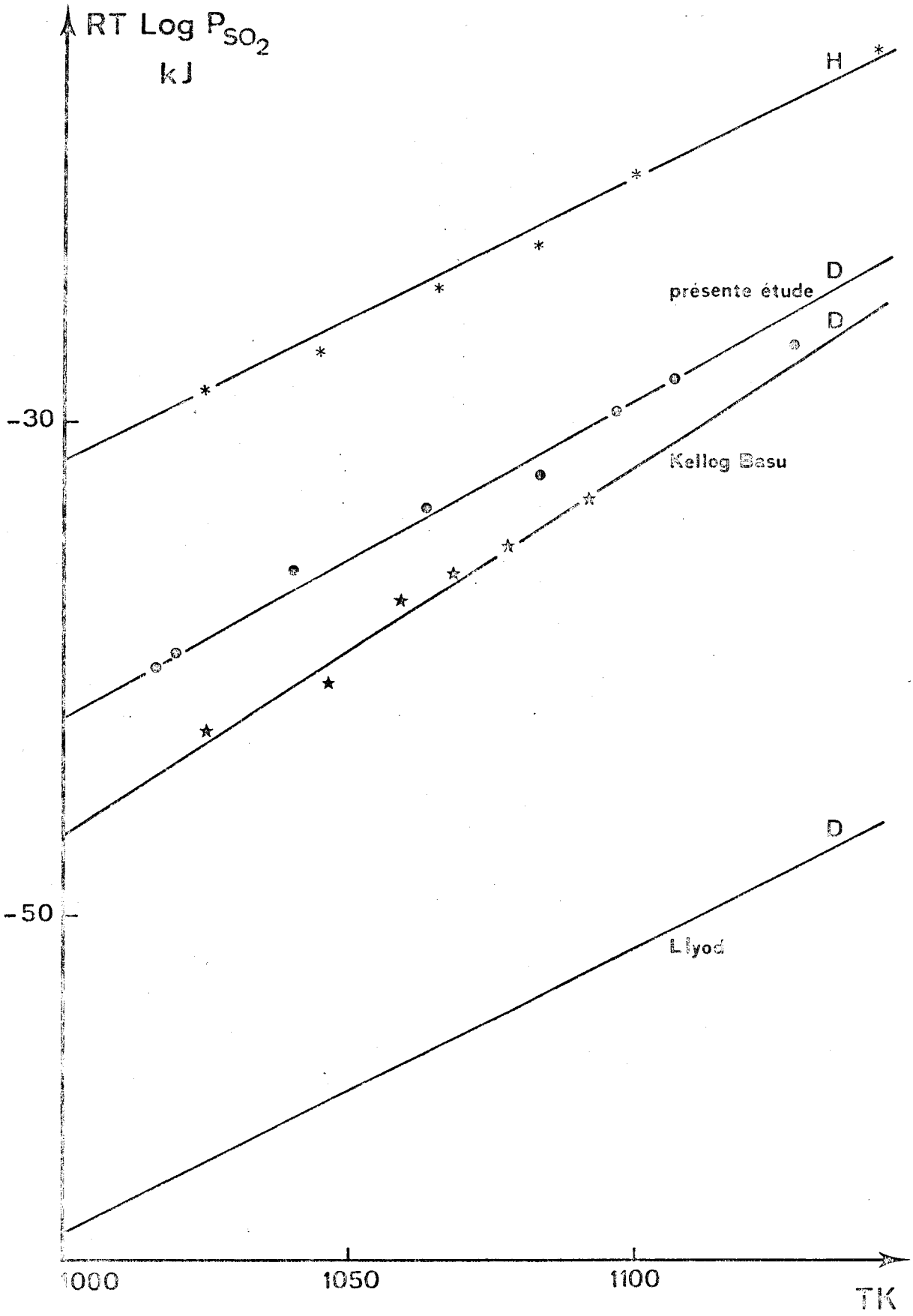
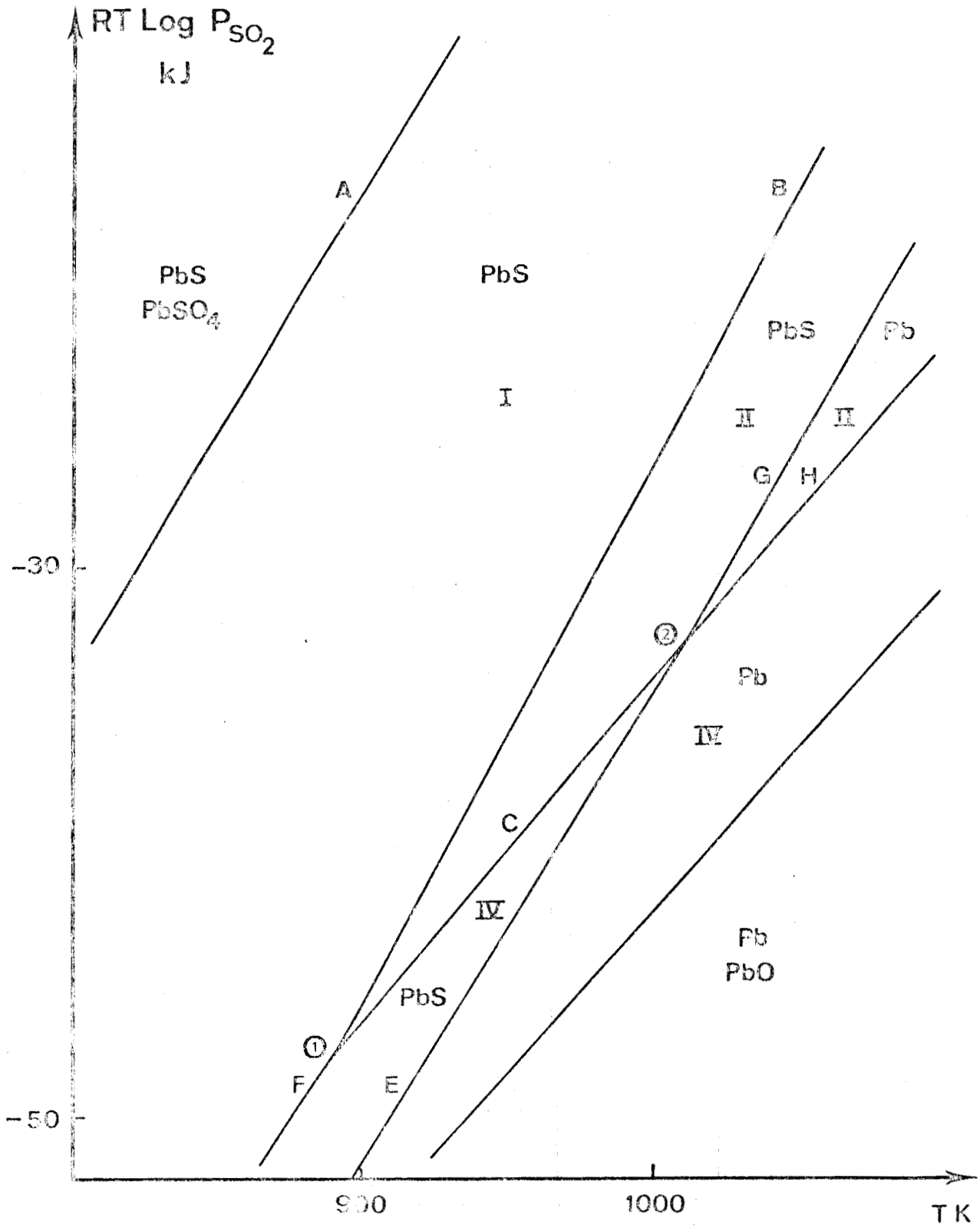


Figure 5

Pressions de SO_2 en fonction de la température correspondant aux équilibres D et H

BUS LILLE

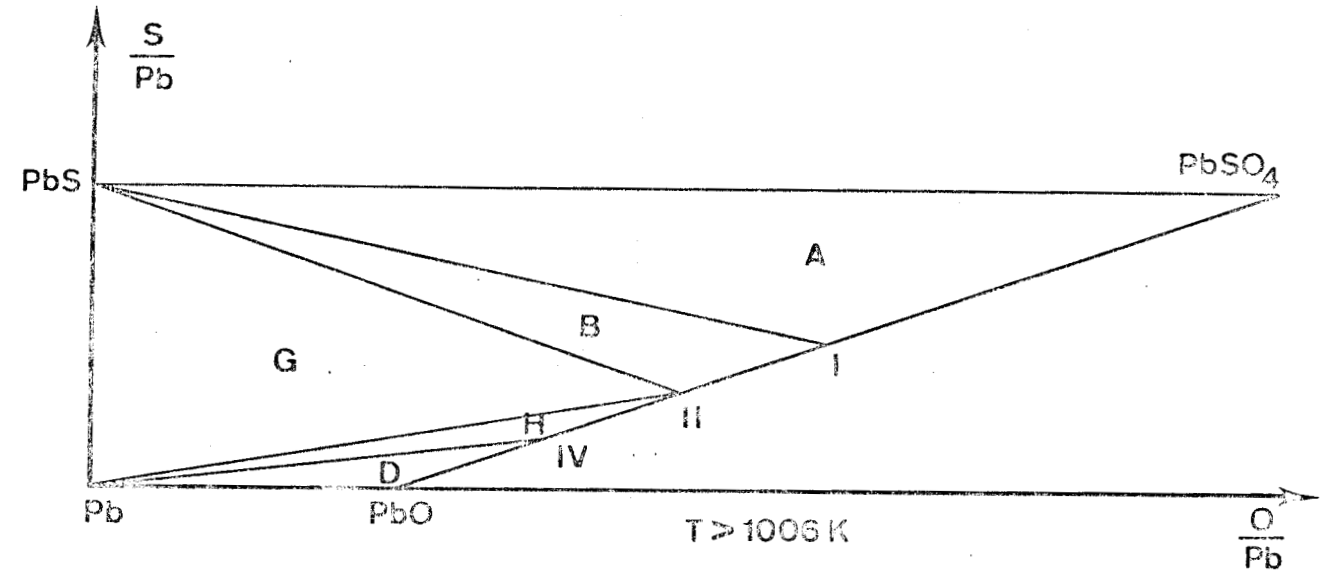


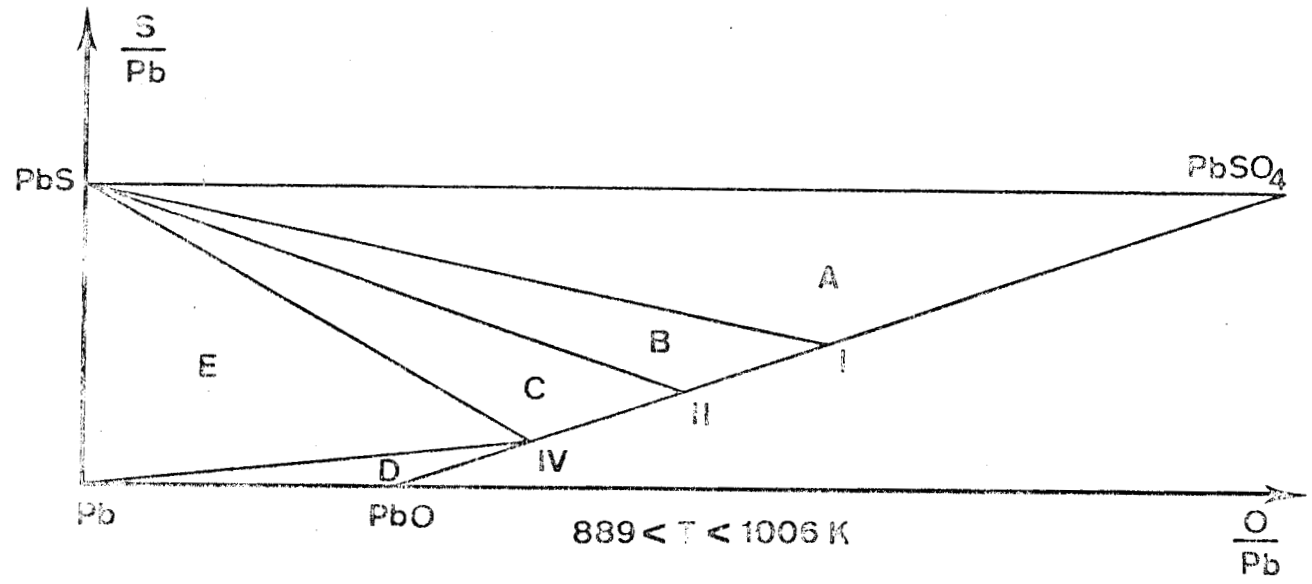
BUS LILLE

Figure 6

Domaines d'existence des différentes phases du système Pb - S - O

Chaque courbe représente un équilibre monovariant dont l'équation est dans le texte





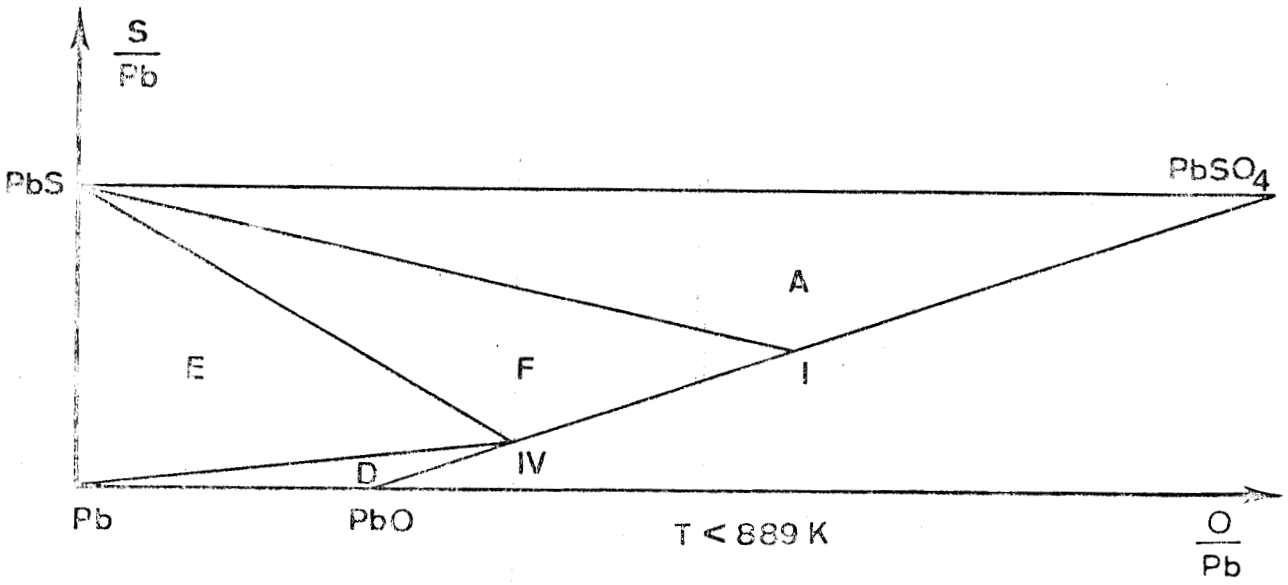


Figure 7

Equilibre des phases condensées dans le système Pb - S - O

Chaque triangle correspond à une courbe de la figure 6

BIBLIOTHEQUE

Le rapport O/Pb est porté en abscisse et S/Pb en ordonnée. Chaque triangle est caractérisé par une pression de SO_2 à l'équilibre qui ne dépend que de la température. Chaque côté d'un triangle correspond à un domaine biphasé de la figure 6. Sur cette même figure le domaine d'existence de PbO est délimité par la courbe D, celui de PbS par les courbes E et G.

Le premier point invariant à 889 K correspond à l'apparition du sulfate dibasique. Il se situe à la rencontre des courbes B, C et F. Les phases rencontrées sont PbS et les sulfates <I>, <II> et <IV>. Aux températures inférieures à 889 K, le sulfate dibasique n'existe plus, en accord avec l'étude directe du diagramme binaire PbO - $PbSO_4$ (16).

$$3 \langle 2\ PbO.PbSO_4 \rangle \longrightarrow \langle 4\ PbO.PbSO_4 \rangle + 2 \langle PbO.PbSO_4 \rangle$$

Le deuxième point invariant à 1006 K est le point de rencontre des courbes E, C, G et H. A cette température, les quatre phases : plomb, galène sulfates dibasique et tétrabasique coexistent à l'équilibre.

Toutes les courbes de la figure 6 correspondent à un équilibre entre 3 phases condensées et une phase gazeuse (SO_2).

II.2.5. ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION DES OXYSULFATES

II.2.5.1. Equilibres du système Pb - S - O

Tous les équilibres n'ayant été étudiés que dans un domaine restreint de température, il est possible de représenter l'enthalpie libre de chaque réaction par une fonction linéaire de la température, qui n'est rigoureusement valable que dans l'intervalle de mesure (figure 6).

$$-\frac{1}{4}\Delta G^{o}_{A} = +RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_A = -172400 + 173\ T$$

$$-\frac{1}{4}\Delta G^{o}_{B} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_B = -221750 + 195\ T$$

$$-\frac{1}{4}\Delta G^{o}_{C} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_C = -165700 + 132\ T$$

$$-\Delta G^{o}_{D} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_D = -159800 + 117\ T$$

$$-\frac{1}{4}\Delta G^{o}_{E} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_E \cdot a^{2}_{Pb} = -216200 + 182\ T$$

$$-\frac{1}{12}\Delta G^{o}_{F} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_F = -195600 + 166\ T$$

$$-\frac{1}{3}\Delta G^{o}_{G} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_G \cdot a^{5/3}_{Pb} = -207820 + 174\ T$$

$$-\Delta G^{o}_{H} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_H = -140100 + 108\ T$$

Dans toutes ces expressions l'état de référence pour le plomb est le liquide pur. L'activité du plomb a été prise égale à l'unité dans le cas des équilibres D et H, le plomb n'étant pas en contact avec PbS.

L'équilibre F a été calculé par la relation :

$$\Delta G^{o}_{F} = \frac{1}{5}\left| 8\ \Delta G^{o}_{B} + 7\ \Delta G^{o}_{C} \right|$$

Les deux dernières expressions peuvent également se déduire de :

$$\Delta G^{o}_{G} = \frac{1}{8}\left| 5\ \Delta G^{o}_{E} + \Delta G^{o}_{C} \right|$$

$$\Delta G^{o}_{H} = \frac{1}{5}\left| 2\ \Delta G^{o}_{C} - \Delta G^{o}_{G} \right|$$

ce qui est vérifié par l'expérience.

Les cinq premières expressions peuvent donc servir à calculer l'enthalpie libre de formation des sulfates basiques de plomb et du sulfate neutre.

II.2.5.2. Calcul de ΔG_f^o <$PbSO_4.4\ PbO$>

Les équilibres D et E sont les seuls dans lesquels n'intervient qu'un seul sulfate : $PbSO_4.4\ PbO$. Il est donc possible de tester la validité des résultats obtenus, principalement sur l'équilibre D, en calculant de deux manières différentes, l'enthalpie libre de formation du composé <IV> , les propriétés de PbO, PbS et SO_2 étant connues.

En prenant comme état de référence le plomb liquide, l'oxygène gaz et la molécule de soufre S_2 gaz, il vient pour la réaction :

$$5(Pb) + \frac{1}{2} S_2 + 4\ O_2 \longrightarrow \langle PbSO_4.4\ PbO\rangle$$

ΔG_f^o <IV> = - 1 808 800 + 754 T (à partir de l'équilibre D)

ΔG_f^o <IV> = - 1 836 800 + 767 T (à partir de l'équilibre E)

Le tableau III permet de comparer à trois températures, ces résultats aux diverses valeurs de ΔG_f^o <IV> calculées à partir de données antérieures.

T K	900	1000	1100
D'après l'équilibre D	1 129 800	1 054 400	978 900
D'après l'équilibre E	1 147 000	1 070 300	993 600
KELLOG et BASU (20)	1 129 200	1 047 000	936 300
LLOYD (21)	1 144 300	1 066 083	987 400
ROSEN et WITTUNG (22)	1 155 900	1 073 600	991 200

TABLEAU III

- ΔG_f^o <IV> en joules

L'écart entre les résultats fournis par les courbes D et E, inférieur à 18 000 joules est faible compte tenu de l'imprécision des données relatives à PbO, PbS et SO_2 et des difficultés rencontrées dans l'établissement de l'équilibre D. L'accord est par contre excellent entre les résultats de ROSEN et WITTUNG, LLOYD et ceux fournis par l'équilibre E. Nous retiendrons donc cette dernière expression pour l'enthalpie libre de formation de l'oxysulfate <IV> à partir de Pb liquide, S_2 et O_2 gaz.

II.2.5.3. Calcul de ΔG_f^o <$PbSO_4$.2 PbO>

A partir de l'équilibre C et des résultats précédents

$$3\ (Pb) + \frac{1}{2} S_2 + 3\ O_2 \longrightarrow \langle PbSO_4.2\ PbO \rangle$$

$$\Delta G_f^o \langle II \rangle = -\ 1\ 392\ 100 + 571\ T$$

II.2.5.4. Calcul de ΔG_f^o <$PbSO_4$.PbO>

A partir de l'équilibre B

$$2\ (Pb) + \frac{1}{2} S_2 + \frac{5}{2} O_2 \longrightarrow \langle PbSO_4.PbO \rangle$$

$$\Delta G_f^o \langle I \rangle = -\ 1\ 192\ 200 + 498\ T$$

II.2.5.5. Calcul de ΔG_f^o <$PbSO_4$>

L'équilibre A permet de proposer une expression pour l'enthalpie libre de formation du sulfate neutre, connaissant celle du sulfate monobasique, de SO_2 et de PbS.

$$(Pb) + \frac{1}{2} S_2 + 2\ O_2 \longrightarrow \langle PbSO_4 \rangle$$

$$\Delta G_f^o \langle PbSO_4 \rangle = -\ 964\ 100 + 413\ T$$

Cette expression peut être critiquée en raison de l'accumulation possible des erreurs. En effet les expressions de ΔG_f^o <IV> , ΔG_f^o <II>, ΔG_f^o <I> et ΔG_f^o <$PbSO_4$> sont obtenues en cascade, l'établissement de chacune nécessitant la connaissance de la précédente. Seul le calcul de ΔG_f^o <IV> ne

fait appel, outre les résultats expérimentaux, qu'aux données de la littérature relatives à SO_2, PbS ou PbO, supposées bien connues. Il serait donc nécessaire de pouvoir estimer indépendamment ΔG_f^o <$PbSO_4$> afin d'évaluer le degré de confiance que l'on peut attribuer à l'expression ci-dessus. Malheureusement, on ne dispose que de données anciennes sur le sulfate de plomb, les compilations récentes (23) ne faisant que reprendre les valeurs antérieures proposées par KELLEY (24). A partir de ces données, LLYOD (21) calcule une expression à cinq termes :

$$\Delta G_f^o \langle PbSO_4 \rangle = - 935\ 330 + 343{,}25\ T \operatorname{Log} T - 11{,}4.10^5\ T^{-1} - 62.10^{-3}\ T^2 + 37{,}42\ T$$

Cette équation donne entre 900 et 1100 K, des résultats inférieurs d'environ 8000 joules à ceux déduits des mesures de pression de SO_2. L'accord peut être considéré comme excellent (Tableau IV).

T, K	900	1000	1100
Equation à 5 termes	586 340	543 330	500 950
Mesure de pressions	592 450	551 150	509 860

TABLEAU IV

$- \Delta G_f^o \langle PbSO_4 \rangle$

II.2.5.6. Enthalpies libres de formation à partir de PbO et $PbSO_4$

Des résultats précédents, il est aisé d'en déduire l'enthalpie libre de formation des oxysulfates à partir de PbO et de $PbSO_4$. (Tableau V).

(1) $\langle PbO \rangle + \langle PbSO_4 \rangle \longrightarrow \langle PbO.PbSO_4 \rangle$ $\Delta G_1^o = - 13\ 680 - 8{,}8\ T$

(2) $2\langle PbO \rangle + \langle PbSO_4 \rangle \longrightarrow 2\langle PbO.PbSO_4 \rangle$ $\Delta G_2^o = + 835 - 30\ T$

(3) $4\langle PbO \rangle + \langle PbSO_4 \rangle \longrightarrow 4\langle PbO.PbSO_4 \rangle$ $\Delta G_3^o = - 14\ 980 - 23\ T$

Ces équations permettent de retrouver la dismutation de <II> en <I> et <IV> au dessous de 901 K. Elles montrent que contrairement aux observations de MARGULIS (19) (25), <IV> est toujours stable par rapport à <II> et PbO, même au dessus de 1073 K. Il aurait fallu, pour que <IV> n'existât plus que les courbes D et H se rencontrent à cette température ce qui est contraire à l'expérience.

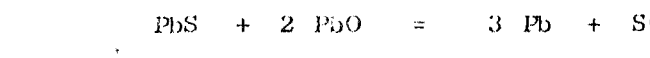
T K	900	1000	1100
$PbO.PbSO_4$	- 21 590	- 22 470	- 23 340
$2\ PbO.PbSO_4$	- 26 275	- 29 290	- 32 300
$4\ PbO.PbSO_4$	- 35 690	- 37 990	- 40 290

TABLEAU V

ΔG_f^o des oxysulfates à partir de PbO et $PbSO_4$

II.2.5.7. Remarques

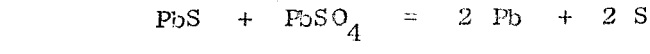
Aucun équilibre parmi les huit qui ont été mesurés ne fait intervenir la réaction par laquelle on a coutume de décrire la formation de plomb après grillage partiel des minerais sulfurés.



$$PbS + 2\ PbO = 3\ Pb + SO_2$$

Par simple lecture du diagramme ternaire Pb - S - O, (figure 7) on s'aperçoit qu'un mélange initial PbS + 2 PbO se trouve situé dans le triangle Pb - PbS - IV pour T < 1003 K et dans le triangle Pb - PbS - II pour T > 1003 K. La réaction se fait donc avec libération de plomb mais également formation d'oxysulfates.

Une autre réaction proposée pour expliquer la formation non quantitative de plomb lors du grillage de minerais sulfurés est la suivante :



$$PbS + PbSO_4 = 2\ Pb + 2\ SO_2$$

Le point représentatif du mélange $PbS + PbSO_4$ se trouve situé dans le triangle $PbS - PbSO_4$. I où le plomb est instable.

Les seuls équilibres, à l'état solide, producteurs de plomb métal sont les équilibres E et G.

II.2.6. DIAGRAMME $\text{Log } P_{SO_2} = f(\text{Log } P_{O_2})$

L'étude du système Pb - S - O permet d'affirmer la métastabilité de l'équilibre classique de formation du plomb à partir de l'oxyde et du sulfure de plomb, et la grande stabilité des sulfates de plomb. Cependant la représentation des phénomènes sur un diagramme $RT \text{ Log } P_{SO_2} = f(T)$ ne permet pas de rendre compte de toutes les observations. La pression d'oxygène est un paramètre essentiel du grillage de la galène qu'il est important de faire intervenir dans toute représentation du système Pb - S - O. Dans un diagramme $\text{Log } P_{SO_2} = f(\text{Log } P_{O_2})$, valable à une température donnée, les droites représentent des équilibres bivariants. Trois droites se rencontrent en un point correspondant à l'un des équilibres monovariants de la figure 6. Les régions comprises entre deux droites correspondent au domaine de stabilité d'un seul composé. Il est alors aisé de déterminer la pression de SO_2 permettant de passer d'un composé à un autre sous une pression d'oxygène donnée et inversement. Le diagramme de la figure 8 a été construit à la température de 1073 K.

Les droites verticales représentent un équilibre dans lequel la pression de SO_2 n'intervient pas. Par exemple, le plomb n'est stable en présence de son oxyde ($P_{O_2} = 10^{-10,48}$ atm. à T = 1073 K) que sous des pressions de SO_2 inférieures à $10^{-1,69}$ atm. à 1073 K, cette pression de SO_2 étant celle de l'équilibre D (Pb, PbO, IV).

Au-dessus de cette pression, le plomb métal ne peut plus être en équilibre avec son oxyde mais avec le sulfate IV.

Le point D est le point de rencontre de trois droites correspondant aux trois équilibres :

(4) $(Pb) + \frac{1}{2} O_2 = \langle PbO \rangle$

(5) $\langle PbSO_4 . 4\ PbO \rangle = 5 \langle PbO \rangle + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$

(6) $\langle PbSO_4 . 4\ PbO \rangle = 5 (Pb) + SO_2 + 3\ O_2$

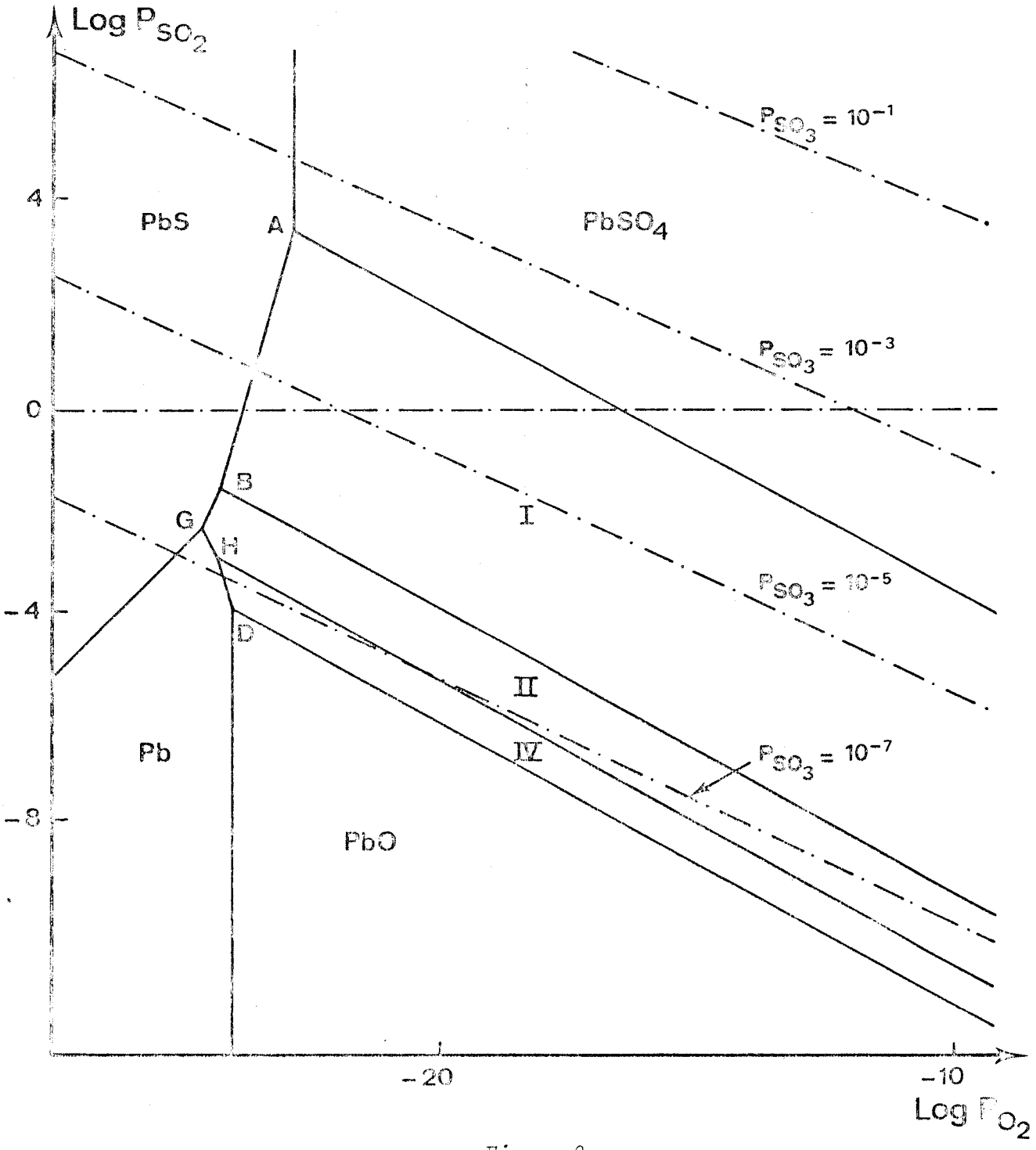


Figure 8

Diagramme Log P_{SO_2} - Log P_{O_2} relatif au système Pb - S - O à 1073 K.

Les courbes d'équilibre dans ce plan délimitent les domaines d'existence des phases condensées

BUS LILLE

dont les constantes d'équilibres à 1073 K sont :

$$\text{Log } K_4 = \frac{1}{2} \text{ Log } P_{O_2} = -12,05$$

$$\text{Log } K_5 = \text{Log } P_{SO_2} + \frac{1}{2} \text{ Log } P_{O_2} = -15,94$$

$$\text{Log } K_6 = \text{Log } P_{SO_2} + 3 \text{ Log } P_{O_2} = -76,2$$

L'équilibre entre le plomb et le sulfate tétrabasique n'est stable que sous les pressions de SO_2 comprises entre celles des points D et H dont les coordonnées sont à 1073 K.

D : $\text{Log } P_{SO_2} = -3,89$ $\quad$ $\text{Log } P_{O_2} = -24,10$

H : $\text{Log } P_{SO_2} = -2,94$ $\quad$ $\text{Log } P_{O_2} = -24,42$

Le point H est le point de rencontre des 3 droites correspondant aux équilibres :

(7) $\frac{5}{2} \langle PbSO_4.2\ PbO\rangle = \frac{3}{2} \langle PbSO_4.4\ PbO\rangle + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$

(8) $\langle PbSO_4.2\ PbO\rangle = 3\ (Pb) + SO_2 + 2\ O_2$

(6) $\langle PbSO_4.4\ PbO\rangle = 5\ (Pb) + SO_2 + 3\ O_2$

De même les points G, B et A sont les points de rencontre de trois droites correspondant aux équilibres pour le point G : R_8, R_9 et R_{10}.

(9) $\langle PbS\rangle + O_2 = (Pb) + SO_2$

(10) $2\langle PbSO_4.2\ PbO\rangle + 4\ SO_2 = 6\ \langle PbS\rangle + 10\ O_2$

Pour le point B : R_{10}, R_{11} et R_{12}

(11) $3\langle PbSO_4.PbO\rangle = 2\langle PbSO_4.2\ PbO\rangle + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$

(12) $2\langle PbSO_4.PbO\rangle + 2\ SO_2 = 4\langle PbS\rangle + 7\ O_2$

Pour le point A : R_{12}, R_{13}, R_{14}

(13) $2\langle PbSO_4\rangle = \langle PbSO_4.PbO\rangle + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$

(14) $\langle PbSO_4\rangle = \langle PbS\rangle + 2\ O_2$

L'équilibre 14 comme l'équilibre 4 est également indépendant de la pression de SO_2. La pression d'oxygène ($10^{-10,55}$ atm.) est calculable à partir de l'expression de K_{12}.

Il suffit donc d'une pression d'oxygène très faible pour oxyder le sulfure de plomb en sulfate de plomb, d'où une production importante de sulfates basiques lors de l'élaboration du plomb, les pressions d'oxygène étant élevées.

On remarque également à la lecture d'un tel diagramme que la sulfuration de PbO se fait avec formation intermédiaire des trois oxysulfates.

II-3. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DECOMPOSITION DES SULFATES DE PLOMB.

II.3.1. ENTHALPIE LIBRE DE DECOMPOSITION DES SULFATES DE PLOMB

Dans les paragraphes précédents il a été confirmé l'existence de trois oxysulfates obtenus par réaction de l'oxyde et du sulfate de plomb. Les équilibres existant dans le système Pb - S - O traduisent toujours une réaction entre sulfates, oxyde, sulfure ou métal, avec évolution d'anhydride sulfureux. Il est possible connaissant les enthalpies libres de ces équilibres de calculer celles des réactions de décomposition des sulfates de plomb le long de la ligne PbO - $PbSO_4$.

(15) $2\langle PbSO_4\rangle = \langle PbSO_4.PbO\rangle + SO_3$

(16) $3\langle PbSO_4.PbO\rangle = 2\langle PbSO_4.2\ PbO\rangle + SO_3$ $T > 889$ K

(17) $\frac{5}{3} \langle PbSO_4.PbO \rangle = \frac{2}{3} \langle PbSO_4.4\ PbO \rangle + SO_3$ $T < 889$ K

(18) $\frac{5}{2} \langle PbSO_4.2\ PbO \rangle = \frac{3}{2} \langle PbSO_4.4\ PbO \rangle + SO_3$ $T > 889$ K

(19) $\langle PbSO_4.4\ PbO \rangle = 5 \langle PbO \rangle + SO_3$

Les enthalpies libres de ces réactions s'expriment en fonction de la température par les relations :

$$\Delta G^o_{15} = 279\ 000 - 165{,}81\ T$$

$$\Delta G^o_{16} = 335\ 400 - 190{,}92\ T$$

$$\Delta G^o_{17} = 305\ 500 - 157{,}69\ T$$

$$\Delta G^o_{18} = 268\ 150 - 116{,}23\ T$$

$$\Delta G^o_{19} = 283\ 400 - 94{,}27\ T$$

Les droites représentatives de ces équilibres (figure 9) permettent de délimiter les domaines d'existence des trois oxysulfates, du sulfate neutre et de PbO.

II.3.2. ETUDE PAR PILE A ELECTROLYTE SOLIDE

II.3.2.1. Principe

La méthode la plus simple pour étudier les équilibres oxyde - sulfate est la mesure de la pression de décomposition soit directement (26) soit en fixant l'oxygène à l'aide d'un couple oxydo-réducteur (27) et la mise en oeuvre d'une méthode statique. La méthode directe pose de nombreux problèmes, surtout d'ordre pratique, car il est nécessaire de s'affranchir de la polymérisation de l'anhydride sulfurique sur les parois froides et de l'altération du mercure par SO_3. Dans ce dernier cas, il faut également tenir compte de l'équilibre de décomposition de SO_3.

$$SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

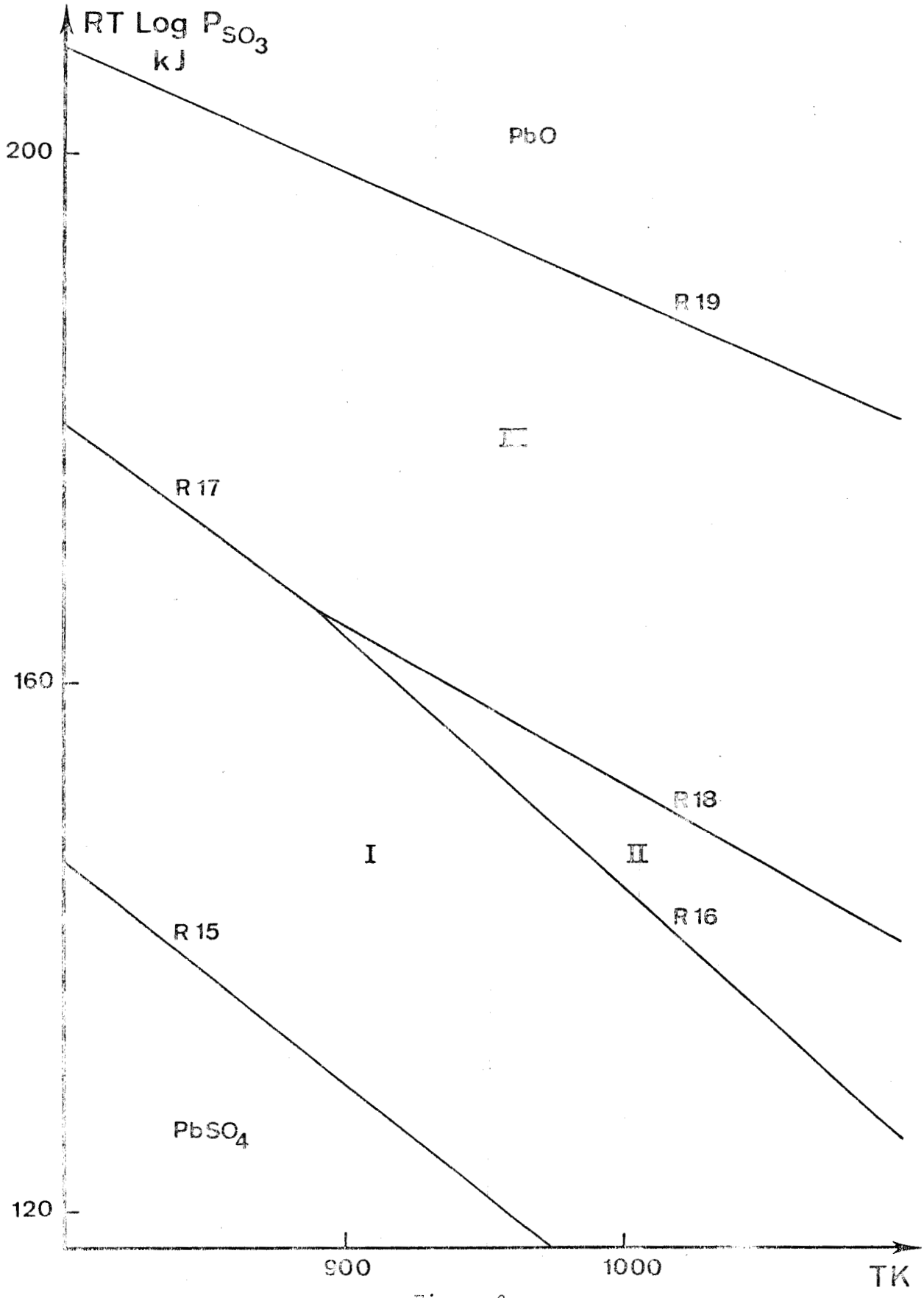


Figure 9

Courbes des variations de la pression de SO_3 en fonction de la température relatives aux équilibres de décomposition des sulfates de plomb.

BUS LILLE

Dans la méthode indirecte on élimine la pression d'oxygène en faisant réagir l'oxygène avec le métal ou le sulfure, le gaz prépondérant étant alors SO_2.

Or tout équilibre mettant en jeu de l'oxygène peut en principe être étudié par une méthode électrochimique utilisant comme électrolyte solide la zircone stabilisée à la chaux (28). De nombreux auteurs ont utilisé cette méthode pour déterminer la pression d'oxygène de couples métal - oxyde (29, 30, 31). LARSON et ELLIOT (32) ont examiné les équilibres métal - sulfure métallique (métal = Mn, Zn, Mo, Ta, Nb, Pt et Rh) à l'aide de la même technique, en faisant apparaître l'oxygène à l'électrode indicatrice. Rien ne s'oppose donc, à partir du moment où un mélange développe une pression d'oxygène au niveau d'une électrode, à la construction d'une pile de concentration d'oxygène utilisant à l'électrode de mesure, un mélange oxyde - sulfate séparé de l'électrode de référence par une gaine de zircone stabilisée.

En utilisant ce principe, ESPELUND et FLENGAS (33) ont étudié la décomposition du sulfate de cobalt au moyen de la chaîne :

$$Pt, \langle CoO\rangle - \langle CoSO_4\rangle, SO_2 \ / \ ZrO_2 \ CaO \ / \ Pt, \ O_2 \quad (1 \text{ atm})$$

Plus récemment SKEAFF et ESPELUND (34) ont déterminé les enthalpies libres de décomposition des sulfates neutres et des oxysulfates de Mg, Mn, Fe, Ni, Cu et Zn par une méthode analogue.

L'étude des sulfates de plomb peut donc être entreprise en utilisant la même technique, la pile construite étant représentée par la chaîne :

$$Ni, NiO \ / \ ZrO_2 \ CaO \ / \ PbO \ PbSO_4 \ / \ Pt$$

II.3.2.2. Mode opératoire

L'électrode de mesure en platine, choisie pour sa bonne tenue au contact des sels de plomb est enroulée autour de la gaine de zircone, et trempe dans le sulfate dont on veut suivre la décomposition. La gaine de zircone est remplie au 1/10ème par un mélange Ni - NiO riche en nickel dans lequel baigne l'électrode de référence du même métal. L'enceinte est purgée sous courant d'azote ou d'argon, puis vidée après avoir été portée à 973 K. La température est alors augmentée par palier jusqu'à ce que la

différence de potentiel soit stable. Les mesures de la force électromotrice sont faites par intervalles de 20 à 30° à température croissante ou décroissante. L'équilibre s'établit en général en moins d'une heure. La fusion est évitée en raison de l'altération des réfractaires par l'oxyde de plomb liquide.

II.3.2.3. Remarque

Il a été constaté que la présence d'une faible quantité de Fe_2O_3 (en général 5 %) catalyse la décomposition des sulfates de plomb. SKEAFF et ESPELUND, qui utilisent Fe_2O_3 ou MnO_2, aboutissent aux mêmes observations sur les sulfates de magnésium et de zinc. La quantité de Fe_2O_3 n'influe pas sur les mesures.

II.3.2.4. Résultats

II.3.2.4.1. Décomposition de $PbSO_4$

La décomposition du sulfate neutre s'effectue avec formation du sulfate monobasique et dégagement d'anhydride sulfurique.

$$2\langle PbSO_4\rangle \longrightarrow \langle PbO.PbSO_4\rangle + SO_3$$

Elle n'est appréciable qu'aux températures supérieures à 970 K.

Les forces électromotrices mesurées en fonction de la température sont corrigées du potentiel créé par le couple métallique Platine - Nickel dont la valeur n'est pas négligeable (figure 10). La figure 11 donne les f.e.m. corrigées en fonction de la température.

L'enthalpie libre de décomposition de $PbSO_4$ est déduite de ces mesures et s'exprime sous forme analytique par la relation :

$$\Delta G^o = 255\ 300 - 142,4\ T$$

Cette expression, en bon accord avec les résultats déduits des mesures de FREDRIKSSON et al. (37), n'est rigoureuse que dans l'intervalle de température 970 - 1170 K. Le tableau VI permet de comparer les enthalpies libres de décomposition de $PbSO_4$ obtenues par les mesures directes de P_{SO_2} et par la méthode des piles.

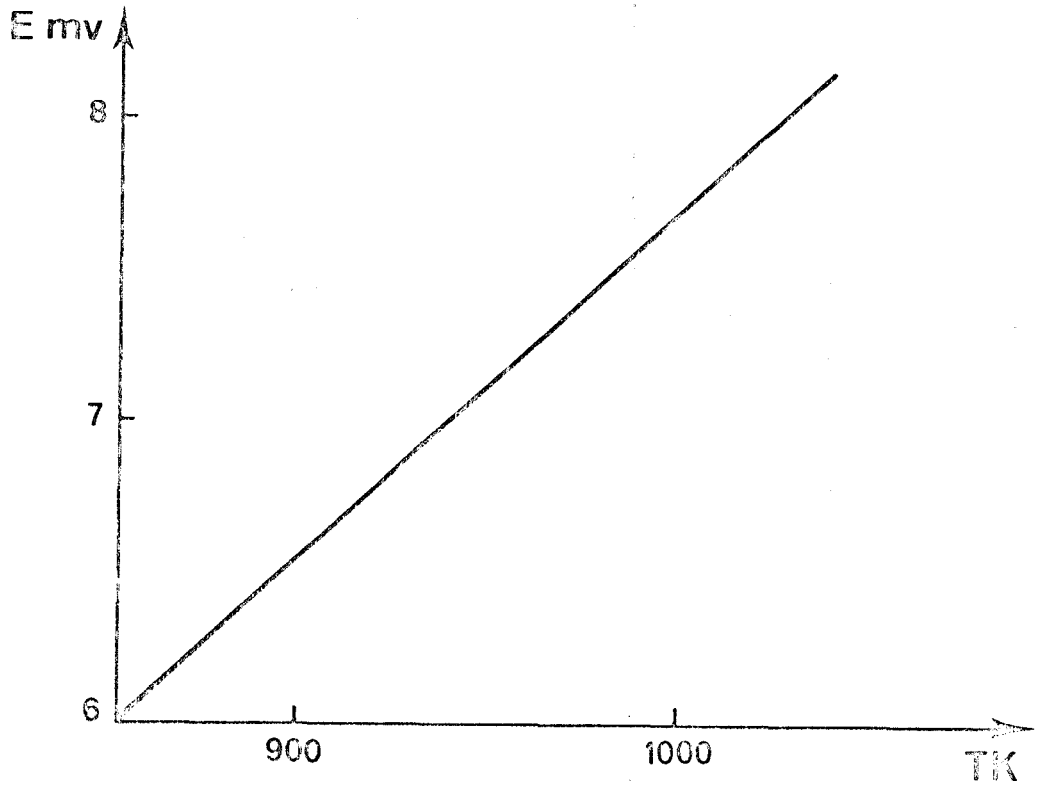


Figure 10

Force électromotrice du couple platine (+) - nickel (-)

Les différences relevées sont raisonnables compte tenu de nombreuses sources d'erreurs. Les valeurs déduites des mesures de pressions ont en effet été calculées par combinaison d'expressions obtenues expérimentalement, d'où addition des incertitudes. Par ailleurs, l'écart maximal des mesures de forces électromotrices faites en chaque point ne dépasse pas 5 mV ce qui représente une incertitude sur les enthalpies libres de 3000 joules.

T, K	900	1000	1100
Mesure de P_{SO_2}	129 650	113 050	96 450
Pile	127 140	112 900	98 660

TABLEAU VI

ΔG^o de décomposition de <$PbSO_4$>

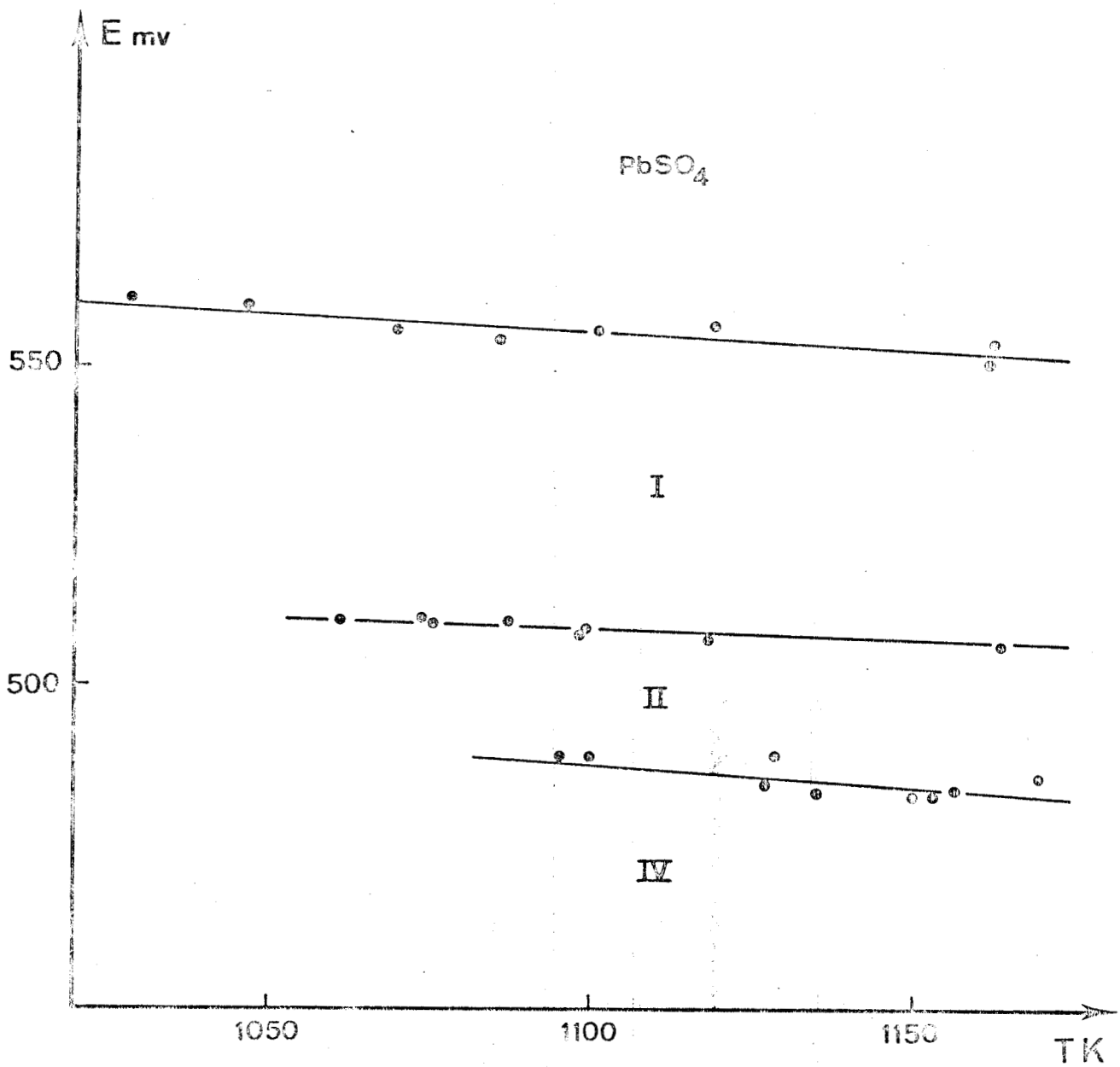


Figure 11

Forces électromotrices mesurées lors de la décomposition des sulfates de plomb

BUS LILLE

II.3.2.4.2. Décomposition de $PbO.PbSO_4$

Le sulfate monobasique semble beaucoup plus stable que le sulfate neutre puisqu'il faut attendre la température de 1000 K pour obtenir des mesures stables et cohérentes. Les forces électromotrices mesurées décroissent avec la température ; elles sont portées, après correction du potentiel parasite créé par le couple Pt - Ni, sur la figure 11. L'enthalpie libre de la décomposition du sulfate monobasique en sulfate dibasique

$$3\langle PbO.PbSO_4\rangle \longrightarrow 2\ \langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle + SO_3$$

est :

$$\Delta G^o = 307\ 560 - 165{,}3\ T$$

Cette expression n'est valable que pour les températures comprises entre 1000 K et la fusion. Le tableau VII permet de comparer les résultats obtenus par mesures de f.e.m. et de P_{SO_2}.

T, K	1000	1100	1200
Mesures de P_{SO_2}	144 500	125 420	106 330
Mesures de f.e.m.	142 260	125 730	109 200

TABLEAU VII

ΔG^o de décomposition de $\langle PbO.PbSO_4\rangle$

L'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes peut être considéré comme excellent.

II.3.2.4.3. Décomposition de $2\ PbO.PbSO_4$

La décomposition du sulfate dibasique pour les températures supérieures à 889 K a lieu selon la réaction

$$\frac{5}{2}\ \langle PbSO_4.2\ PbO\rangle \longrightarrow \frac{3}{2}\ \langle PbSO_4.4\ PbO\rangle + SO_3$$

Le sulfate dibasique est préparé en mélangeant les quantités stoechiométriques et en maintenant le mélange au four à 973 K pendant 24 heures. Afin d'éviter que des traces de sulfate en excès ne gênent la réaction, le mélange situé à l'électrode indicatrice comportera une très faible quantité de sulfate tétrabasique. Les mesures faites entre 1050 et 1200 K sont stables et reproductibles. Au-dessus de 1200 K la f.e.m. baisse brutalement en raison de la fusion du mélange des oxysulfates (Tf_{II} = 1234 K, Tf_{IV} = 1168 K).

Les f.e.m. mesurées sont reportées sur la figure 11 et traduisent une enthalpie libre de décomposition que l'on peut exprimer par la relation :

$$\Delta G^{o} = 286\ 980 - 136\ T$$

Le tableau VIII permet de comparer les valeurs numériques à 1000, 1100 et 1200 K à celles déduites des mesures de P_{SO_2}.

T, K	1000	1100	1200
Mesures de P_{SO_2}	151 920	140 300	128 670
Mesures de f.e.m.	150 980	137 380	123 780

TABLEAU VIII

ΔG^{o} de décomposition de <2 $PbO.PbSO_4$>

II.3.2.4.4. Décomposition de 4 $PbO.PbSO_4$

Tous les essais pour obtenir des mesures cohérentes ont échoué. En effet comme le laissaient supposer les observations sur les expériences effectuées avec les autres sulfates, la température de décomposition doit être supérieure à celle du sulfate dibasique. Or la décomposition du sulfate tétrabasique doit se faire avec formation d'oxyde de plomb selon la réaction :

$$4\langle PbO.PbSO_4\rangle \longrightarrow \langle PbO\rangle + SO_3$$

d'où une diminution de la température de fusion du mélange, ce qui restreint trop l'intervalle de température utilisable.

II-4. ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME $PbSO_4$ - PbO

II.4.1. RELATIONS ACTIVITE - COMPOSITION DANS LE LIQUIDE

Pour calculer rigoureusement le diagramme des phases, il serait nécessaire de connaître les relations activité - composition dans la solution $PbO.PbSO_4$ liquide. A cet effet nous avons mesuré entre 1140 et 1300 K la force électromotrice de la pile

(-) Fe / Pb / $(PbO.PbSO_4)$liq. / Pt, O_2 (1 atm) (+)

Les forces électromotrices sont parfaitement stables et reproductibles mais décroissent fortement avec l'augmentation de la teneur en $PbSO_4$ du laitier, ce qui est anormal. Un tel phénomène, attribuable à l'existence d'une conductibilité électronique non négligeable du laitier empêche d'accéder simplement aux activités.

Il est néanmoins possible, connaissant les grandeurs relatives à la formation des oxysulfates, d'obtenir l'enthalpie libre intégrale de mélange en phase liquide :

$$(PbSO_4) + n(PbO) \longrightarrow (PbSO_4, n\ PbO)$$

pour n = 1, 2, 4

Considérons en effet la transformation

$$x\ \langle A\rangle + y\ \langle B\rangle \longrightarrow (Ax\ By)$$

L'enthalpie libre d'une telle transformation est donnée par :

$$\Delta G = x\,\Lambda_{FA}\left(1 - \frac{T}{T_{FA}}\right) + y\,\Lambda_{FB}\left(1 - \frac{T}{T_{FB}}\right) + RT(x \text{ Log } a_A + y \text{ Log } a_B)$$

Λ_{FA}, Λ_{FB} enthalpies de fusion de A et de B

T_{FA}, T_{FB} températures de fusion de A et de B

S'il existe entre A et B un composé défini de formule AxBy, l'expression de ΔG ci-dessus prend, à la température de fusion de AxBy la même valeur que l'enthalpie libre de formation de <AxBy> à partir de <A> et de <B> . En appliquant cette remarque au système $PbO.PbSO_4$ et en supposant que dans le faible intervalle de température considéré, les activités de PbO et de $PbSO_4$ en phase liquide soient indépendantes de la température, il est possible d'obtenir les valeurs de $\Sigma x_i \text{ Log } \gamma_i$ pour les trois compositions correspondant aux trois oxysulfates

Pour $x = 0,2$ (avec $x = x_{PbSO_4}$)

$$\frac{1}{5} \langle PbSO_4 \rangle + \frac{4}{5} \langle PbO \rangle \longrightarrow \left(\frac{1}{5} PbSO_4 \,.\, \frac{4}{5} PbO\right)$$

$$\Delta G = -\ 8372 \text{ J pour } T = T_F\ (4\ PbO.PbSO_4) = 1168 \text{ K}$$

Connaissant par ailleurs :

$$\Lambda_F\ (PbSO_4) = 40\ 170 \text{ J}, \qquad T_F\ (PbSO_4) = 1443 \text{ K}$$

$$\Lambda_F\ (PbO) = 25\ 940 \text{ J}, \qquad T_F\ (PbO) = 1159 \text{ K}$$

on aboutit à la relation :

$$\Sigma\ x_i \text{ Log } \gamma_i = \frac{\Delta G^{xs}_{mél}}{8,324} = -\ 0,501$$

De même pour :

$x = 0,333$ $\qquad \Sigma x_i \text{ Log } \gamma_i = -\ 0,621$

$x = 0,5$ $\qquad \Sigma x_i \text{ Log } \gamma_i = -\ 0,658$

Les solutions liquides $PbSO_4$ - PbO présentent donc un écart négatif à l'idéalité, résultat non surprenant, puisqu'il indique une tendance à l'association des espèces PbO et $PbSO_4$ au sein du liquide. En utilisant les deux dernières valeurs qui sont rigoureuses puisque les oxysulfates <I> et <II> ont une fusion congruente, il est possible d'établir pour l'enthalpie libre d'excès de mélange un développement limité de la forme :

$$\Sigma\ x_i\ \mathrm{Log}\ \gamma_i = x(1-x)\ |\alpha + \beta(1-2x)\ |$$

avec

$$\alpha = 2,634 \qquad \beta = 0,483$$

Cette expression permet de calculer, pour la composition de l'oxysulfate <IV>

$$\frac{\Delta G^{xs}_{mél}}{8,324} = -\ 0,467$$

valeur très voisine de la précédente (- 0,501). Elle conduit également aux relations activité - composition dans la solution liquide (figure 12).

$$a_{PbSO_4} = x\ \exp\ |(1-x)^2\ (1,934\ x - 3,074)\ |$$

$$a_{PbO} = (1-x)\ \exp\ |x^2(1,934\ x - 4,037)\ |$$

II.4.2. CALCUL DU DIAGRAMME DES PHASES

Les activités de PbO et de $PbSO_4$ dans le liquide ayant été établies sans faire appel aux propriétés de l'oxysulfate IV, il convient de montrer afin de tester leur validité dans tout le domaine de composition, qu'elles permettent de retrouver non seulement la fusion incongruente du composé <IV> , mais aussi l'allure générale du liquidus et en particulier, la position du péritectique ainsi que celle des trois eutectiques. Pour cela nous avons tracé, pour chaque température comprise entre 1103 et 1273 K, par incréments de 10 K, la courbe

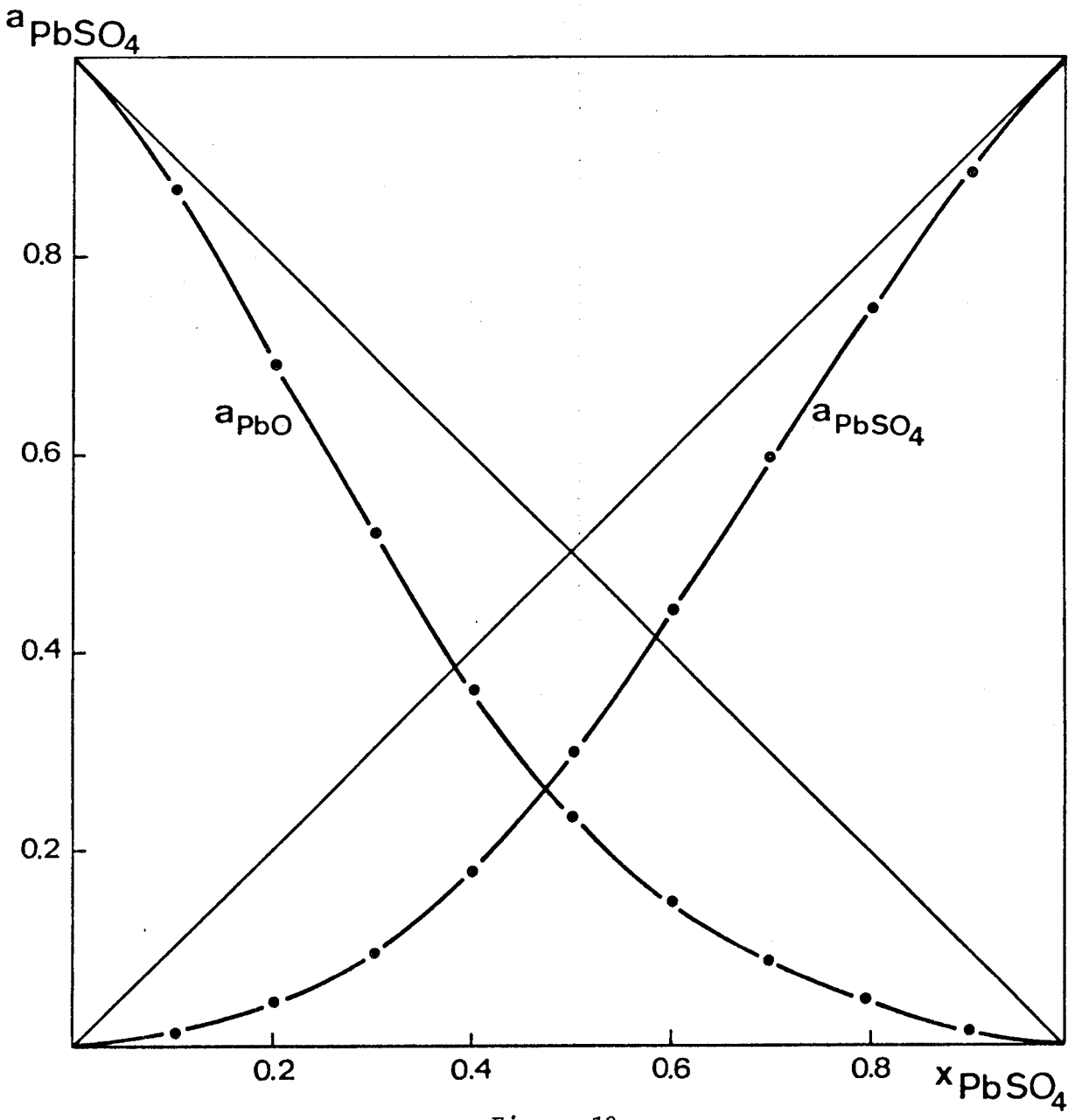


Figure 12

Relations activité - composition dans la solution liquide PbO - $PbSO_4$

représentant l'enthalpie libre de la transformation :

$$x\langle PbSO_4\rangle + (1-x)\langle PbO\rangle \longrightarrow (\text{liquide})$$

et nous avons recherché, sur chaque courbe le point de contact des tangentes que l'on peut mener à partir des points représentatifs des solides <I> et <II> et <IV>, d'ordonnées respectives :

$$\frac{1}{2}\,\Delta G^o_I\ ,\quad \frac{1}{3}\,\Delta G^o_{II}\quad \text{et}\quad \frac{1}{5}\,\Delta G^o_{IV}$$

La figure 13 donne, comme exemple, les courbes $\Delta G(x)$ pour deux températures caractéristiques du diagramme.

A 1173 K, la droite <II> - <IV> prolongée dans la direction de PbO, est tangente à la courbe au point P (x = 0,18). Cette température est celle de la fusion incongruente de IV , très proche de la valeur observée puisque l'expérience situe le péritectique à 1168 K. A 1223 K, le segment <I> - <II> est tangent, dans cet intervalle, à la courbe en E_2 (x = 0,39). Cette température est identique à celle que donne l'expérience pour l'eutectique <I> - <II> . Les points a et b sur l'isotherme 1173 K de la figure 13, points de contacts des tangentes issues respectivement de $\langle PbSO_4\rangle$ et de <I> , situés sur une partie métastable du liquidus, se retrouvent sur le diagramme des phases calculé de la figure 14. Il en est de même des points c, d et f situés sur trois branches stables du liquidus, à 1223 K.

II.4.3. COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Pour 0 < x < 0,5, le diagramme calculé est en bon accord avec celui déterminé expérimentalement par LANDER (14) et ESDAILE (15). La différence la plus importante porvient de la position de l'eutectique E_1 (x = 0,009, T = 1118 K), la température observée n'étant que de 1108 K. La température calculée est vraisemblablement plus exacte, car l'oxyde de plomb est très agressif vis-à-vis des réfractaires. Il détruit les récipients en silice et à l'état liquide, peut dissoudre jusqu'à 3 % d'alumine. Les mélanges riches en PbO doivent donc contenir des impuretés provenant du creuset, qui diminuent les températures de fusion observées.

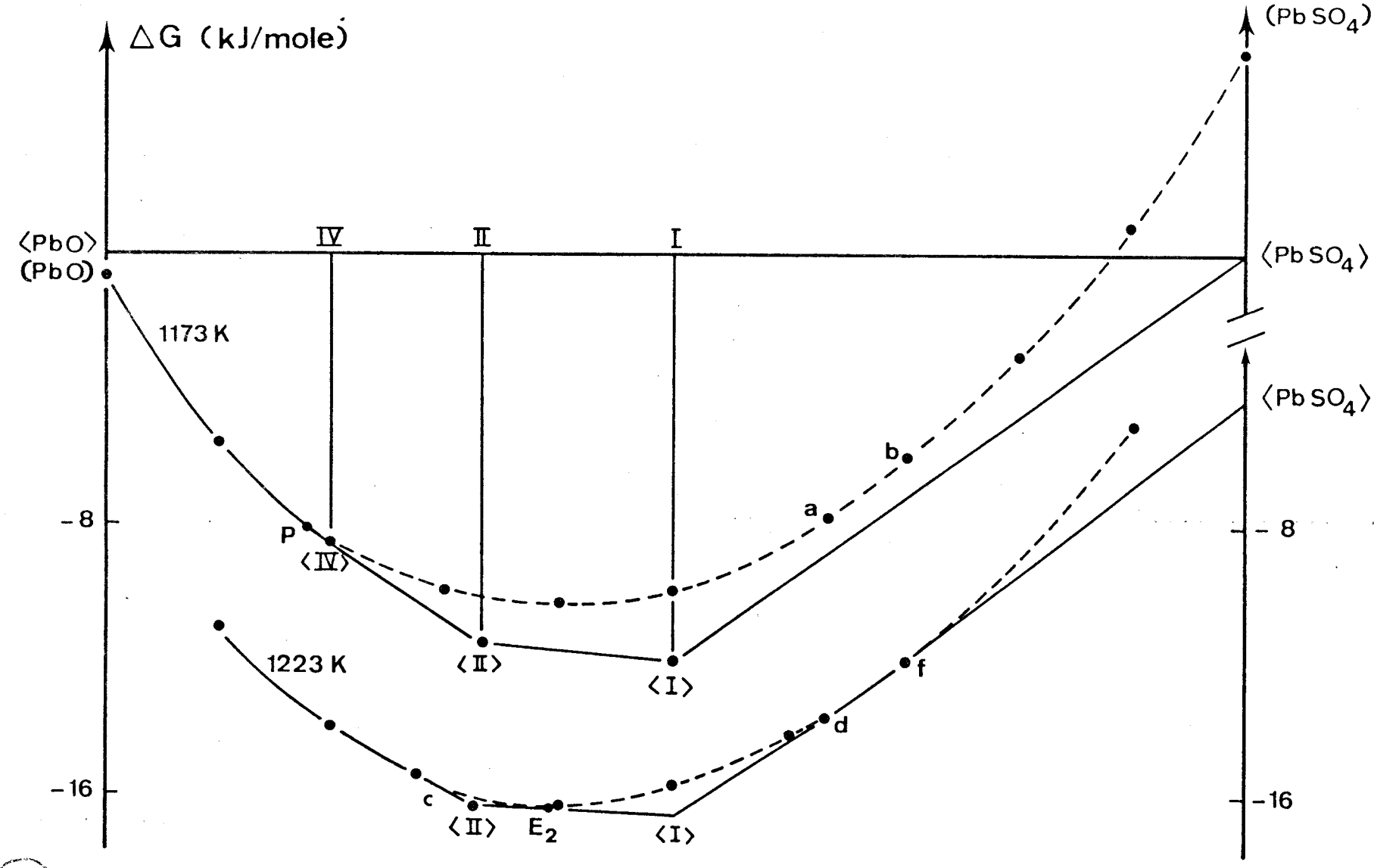


Figure 13

Enthalpie libre de la transformation x<PbSO$_4$> + (1-x)<PbO> → (liquide) aux températures de 1223 et 1173 K

BUS LILLE

BUS LILLE

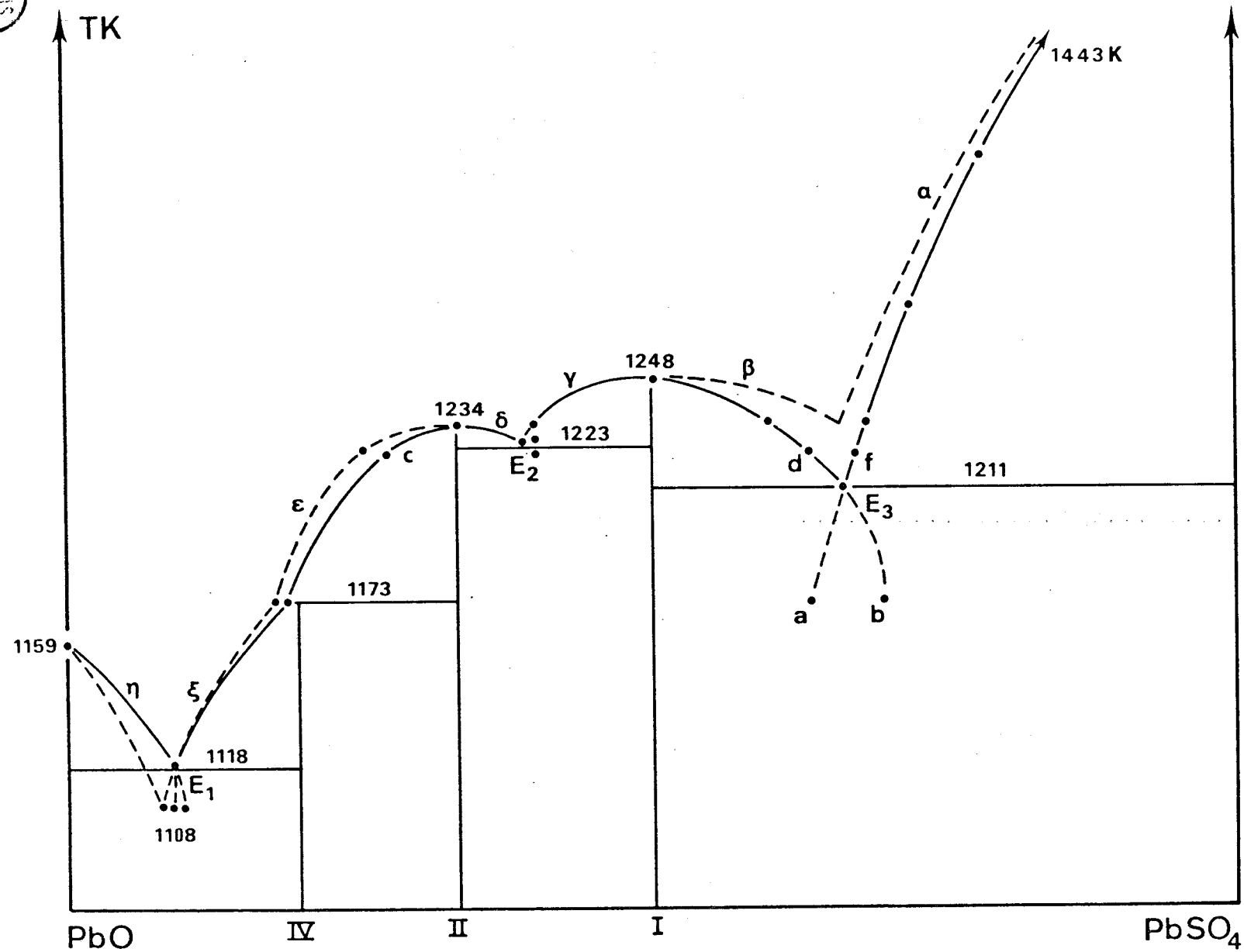


Figure 14

Diagramme PbO - $PbSO_4$ calculé (traits pleins) et expérimental (tirets)

La partie du diagramme comprise entre <I> et $PbSO_4$ n'a fait l'objet que d'une seule détermination déjà ancienne (35), ce qui nous a amené à l'examiner de nouveau. La position calculée pour l'eutectique E_3 (x = 0,66, T = 1218 K) se trouve à 10° au-dessous de la position observée. Il est vraisemblable que la différence provienne du choix fait pour la température de fusion du sulfate de plomb : 1443 K et son enthalpie de fusion : 40 170 J/mole. Ces grandeurs, difficiles à mesurer avec précision en raison de la décomposition de $PbSO_4$ à haute température, ont été obtenues par extrapolation. Si nous avions choisi 1373 K pour température de fusion de $PbSO_4$ en accord avec plusieurs diagrammes (36), les courbes activité - composition ainsi que le diagramme des phases n'auraient guère été modifiés, seule la température de l'eutectique E_3 aurait été trouvée égale à 1211 K. Les essais de détermination directe du point de fusion de $PbSO_4$ semblent montrer que le solide existe encore au-dessus de 1423 K. Il se décompose toutefois rapidement avec dégagement d'anhydride sulfurique.

L'étude thermodynamique du système $PbSO_4$ - PbO a donc permis d'établir un diagramme des phases du système en accord avec celui d'ESDAILE à de légères modifications près qui ont été confirmées a posteriori par l'expérience. Le désaccord, par contre est total avec le diagramme proposé par MARGULIS caractérisé par la fusion incongruente du composé <II> à 1205 K, la décomposition du composé <IV> à 1073 K et l'existence de ce fait d'un eutectique entre PbO et <I> à 1098 K.

II-5. LE SYSTEME Pb - S - O A L'ETAT LIQUIDE

II.5.1. LE SYSTEME Pb - S - O ENTRE 1108 ET 1443 K

Le passage de l'état solide à l'état liquide se traduit par la coexistence dans un intervalle de température souvent restreint, d'une phase solide et d'une phase liquide dont la composition varie rapidement, ce qui a pour conséquence de modifier considérablement les équilibres étudiés à l'état solide. Les pressions de SO_2 à l'équilibre font intervenir, dans ce cas, les activités des constituants qui ne sont plus égales à l'unité. Dans l'hypothèse de l'immiscibilité des phases liquides (PbS) et ($PbSO_4$) et à partir des diagrammes de phases Pb - PbS

et PbO - $PbSO_4$, on obtient, suivant la température, différents cas schématisés sur les figures 15 a et 15 b. Il est possible d'examiner ce que devient alors chacun des équilibres à l'état solide lorsque la température augmente et qu'une phase liquide apparaît.

II.5.1.1. Equilibre A

A l'état solide il est caractérisé par l'équation :

$$<PbS> + 7<PbSO_4> = 4<PbO.PbSO_4> + 4\ SO_2$$

$$-\frac{1}{4}\Delta G_A^o = RT\ Log\ (P_{SO_2})_A$$

Cependant cet équilibre ne peut rendre compte de l'apparition dès 1233 K d'une phase liquide entre $<PbSO_4>$ et $<PbO.PbSO_4>$ comme le montrent le diagramme des phases et les figures 15 a et 15 b. Le triangle représentatif de l'équilibre A (PbS - $PbSO_4$ - I) se divise alors en trois domaines :

- Le domaine <PbS> - $<PbSO_4>$ - α caractérisé par une pression de SO_2 à l'équilibre $(P_{SO_2})_\alpha$ qui ne dépend que de la température

- le domaine <PbS> - α - β dont la pression de SO_2 à l'équilibre varie avec la composition de la phase liquide délimitée par les points α et β

- le domaine <PbS> - β - <I> dans lequel la pression de SO_2 à l'équilibre, $(P_{SO_2})_\beta$, n'est fonction que de la température.

Au-dessus de 1233 K le mélange $<PbSO_4>$ - <I> peut être considéré comme constitué de $PbSO_4$ solide pur et de PbO liquide en solution dans $PbSO_4$ saturé. Cette hypothèse permet de caractériser les points α et β par une activité de PbO qui ne peut plus être prise égale à l'unité. Il est possible alors de représenter ces équilibres par l'équation :

$$(Z) \quad \frac{1}{4}<PbS> + \frac{3}{4}<PbSO_4> = (PbO) + SO_2$$

$$\Delta G_Z^o = 211\ 530 - 185,48\ T$$

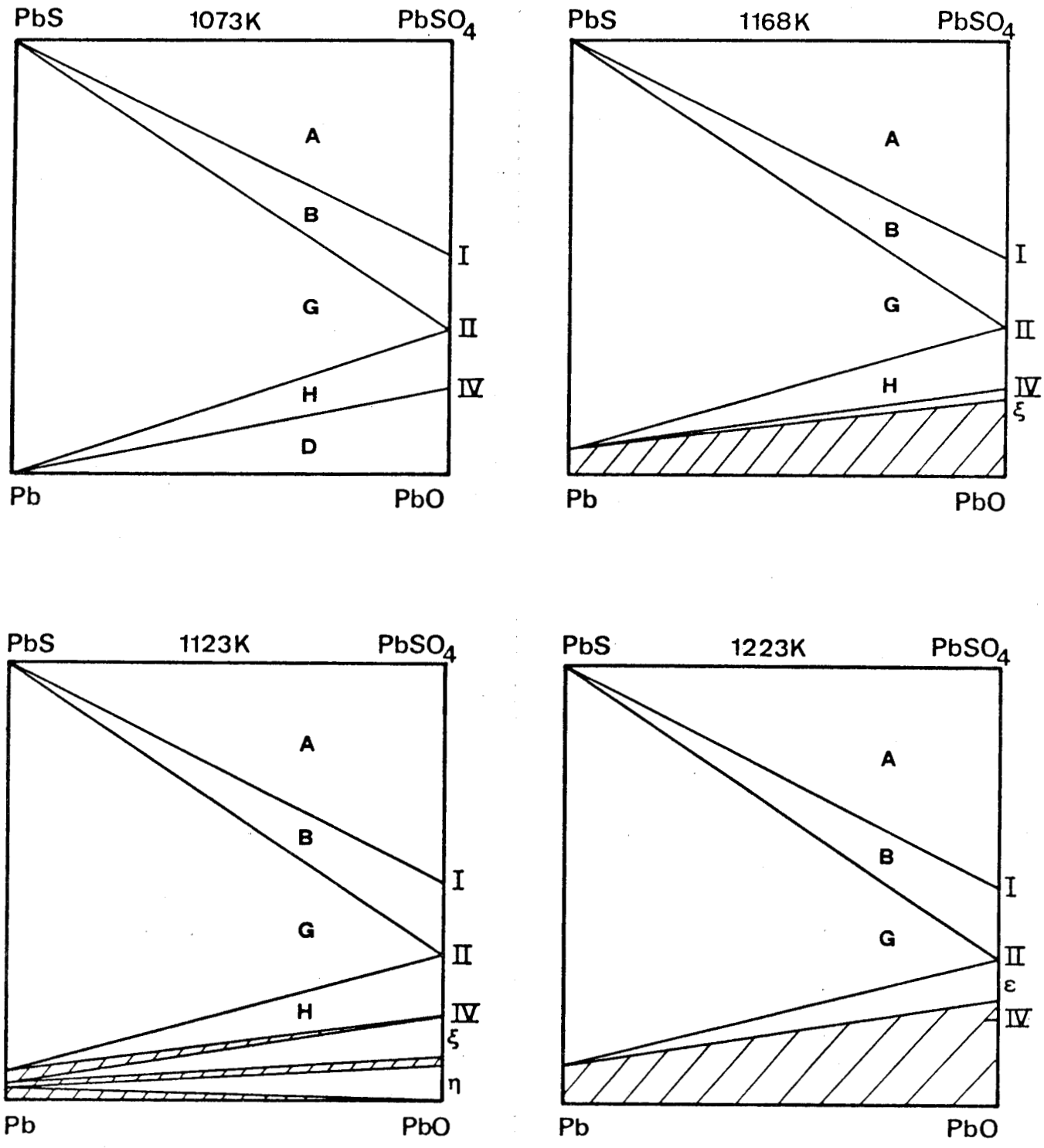


Figure 15 a

Représentation schématique des équilibres du système Pb - S - O

à 1073, 1123, 1168 et 1223 K

BUS LILLE

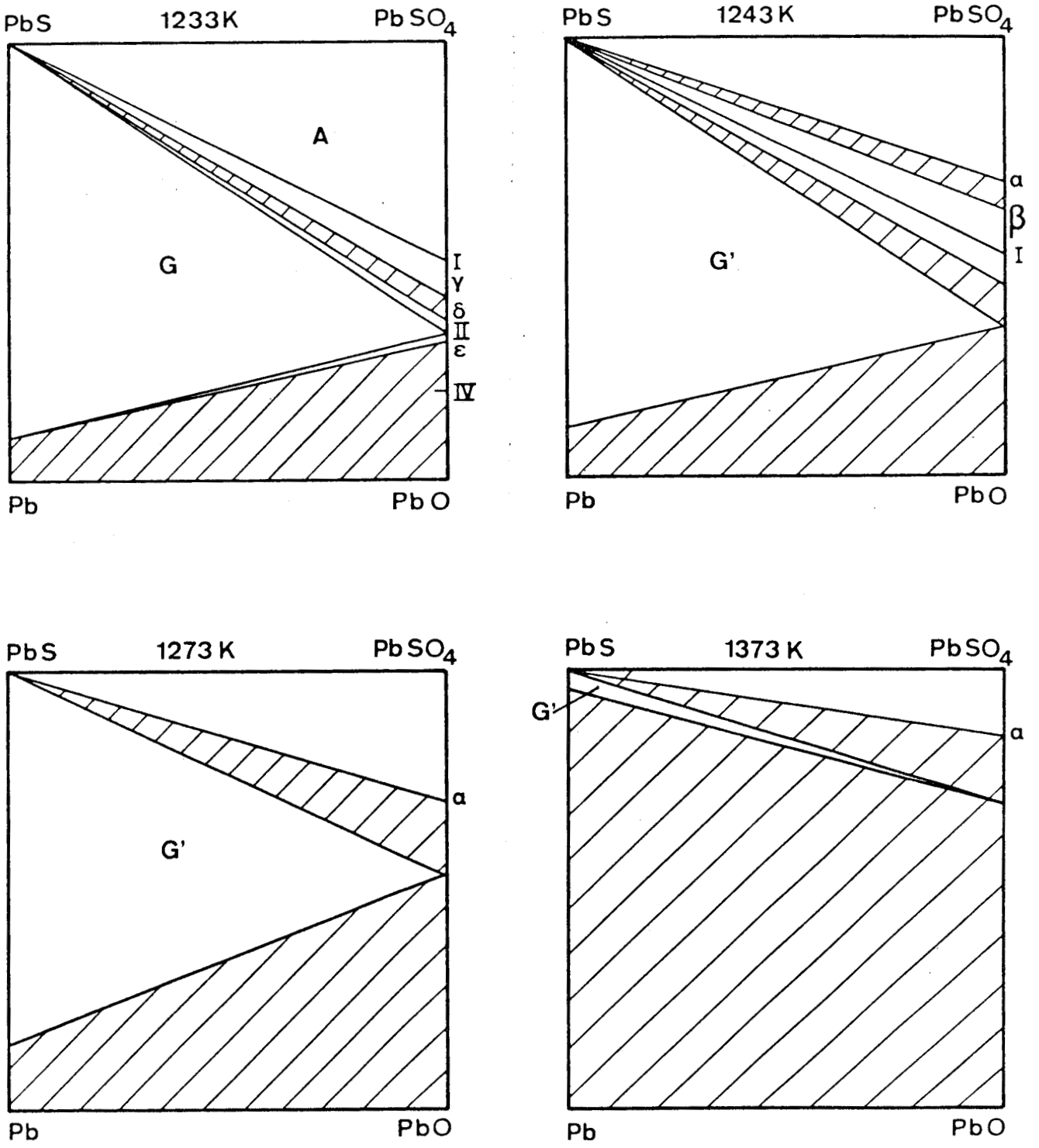


Figure 15 b

Représentation schématique des équilibres du système Pb - S - O à 1233, 1243, 1273 et 1373 K.

BUS LILLE

II.5.1.1.1. Cohérence des résultats

Il existe plusieurs possibilités de la vérifier, par exemple en retrouvant l'activité de (PbO) à l'eutectique <$PbSO_4$> - <I> ou en retrouvant l'enthalpie libre de fusion de $PbSO_4$.

a) Calcul de $a_{(PbO)}$

A l'état solide la pression de SO_2 à l'équilibre est celle de l'équilibre A. Donc, à la température eutectique :

$$(P_{SO_2})_Z = (P_{SO_2})_A$$

de plus

$$a_{<PbS>} = a_{<PbSO_4>} = 1$$

A l'équilibre liquide - solide, l'activité de PbO peut être déduite de la constante K_Z

$$a_{PbO} = \frac{K_Z}{(P_{SO_2})_A} = 0,100 \text{ à } 1233 \text{ K}$$

L'état de référence pour PbO étant le liquide pur, les relations activité-composition dans le mélange liquide ($PbO.PbSO_4$) établies précédemment permettent également d'obtenir une activité de PbO qui doit être identique à la précédente, l'état de référence étant toujours l'oxyde liquide pur.

A la composition de l'eutectique de <$PbSO_4$> - <I>

$$a_{PbO} = 0,097$$

L'accord peut être considéré comme excellent.

b) Calcul de ΔG^o_{fus} ($PbSO_4$)

Considérons les deux transformations :

(1) x_{PbO} (PbO) + x_{PbSO_4} <$PbSO_4$> $\longrightarrow$ (liquide)

(2) x_{PbO} (PbO) + x_{PbSO_4} ($PbSO_4$) $\longrightarrow$ (liquide)

avec $x_{PbO} + x_{PbSO_4} = 1$

$$\Delta G_1^o = RT\ (x_{PbO}\ \mathrm{Log}\ a^{1-s}_{(PbO)} + x_{PbSO_4} \cdot \mathrm{Log}\ a^{1-s}_{<PbSO_4>})$$

$$\Delta G_2^o = RT\ (x_{PbO}\ \mathrm{Log}\ a^{1-l}_{(PbO)} + x_{PbSO_4} \cdot \mathrm{Log}\ a^{1-l}_{(PbSO_4)})$$

$a^{1-s}_{(PbO)}$ = activité de (PbO) dans la solution (PbO) + $<PbSO_4>$

$a^{1-l}_{(PbO)}$ = activité de (PbO) dans la solution (PbO) + $(PbSO_4)$

$$\Delta G_1^o - \Delta G_2^o = - x_{PbSO_4}\ RT\ \mathrm{Log}\ \frac{a^{1-l}_{(PbSO_4)}}{a^{1-s}_{<PbSO_4>}}$$

Cette relation exprime également l'enthalpie libre de la transformation :

$$x_{PbSO_4}\ <PbSO_4> \longrightarrow x_{PbSO_4}\ (PbSO_4)$$

Application numérique

A 1233 K $\Delta G_1^o - \Delta G_2^o = 3920$ J

$x_{PbSO_4}\ \Delta G^o_{f(PbSO_4)} = 3755$ J

L'écart entre les deux déterminations inférieur à 200 Joules permet d'affirmer l'assez bonne concordance des résultats.

II.5.1.1.2. Calcul de $(P_{SO_2})_\alpha$

$(P_{SO_2})_\alpha$ représente la pression de SO_2 à l'équilibre $<PbS>$ - $<PbSO_4>$ - (PbO) saturé de $<PbSO_4>$

Dans le triangle <PbS> - <$PbSO_4$> - α

$$P_{SO_2} = (P_{SO_2})_\alpha$$

$$a_{<PbS>} = a_{<PbSO_4>} = 1$$

d'où :

$$(P_{SO_2})_\alpha = \frac{K_Z}{a_{(PbO)}}$$

$a_{(PbO)}$, activité de l'oxyde de plomb dans le mélange (PbO) - <$PbSO_4$> est connu d'après le diagramme des phases. L'équilibre α est stable entre 1233 et 1443 K. La pression de SO_2 correspondante : $(P_{SO_2})_\alpha$ tend vers l'infini lorsque la température tend vers 1443 K, comme le montre la figure 16 ($a_{(PbO)} \rightarrow 0$).

II.5.1.1.3. Calcul de $(P_{SO_2})_\beta$

Dans le triangle <PbS> - <I> - β , il n'est plus possible de considérer l'activité de $PbSO_4$ comme étant égale à 1. Les nouvelles conditions imposées à l'équilibre Z sont donc :

$$P_{SO_2} = (P_{SO_2})_\beta$$

$$a_{<PbS>} = 1$$

$$a_{<PbSO_4>} \neq 1$$

et

$$a_{(PbO)} \neq 1$$

Si l'activité de (PbO) est connue, il n'en est pas de même de celle de <$PbSO_4$>. On peut cependant la déduire de celle de ($PbSO_4$). En effet les activités de $PbSO_4$ solide et liquide sont reliées par l'expression :

$$a_{<PbSO_4>} = a_{(PbSO_4)} \exp\left(-\frac{\Delta G_{fus}(PbSO_4)}{RT}\right)$$

Ceci permet de déterminer (P_{SO_2}) entre 1233 et 1248 K, températures qui délimitent le lieu des points β sur le diagramme RT Log P_{SO_2} en fonction de la température de la figure 16. La courbe β issue du point de rencontre de la droite A et de la courbe α :

$$T = 1233 \text{ K}, \quad RT \text{ Log } (P_{SO_2}) = -40380 \text{ J}$$

présente une tangente verticale à la température de fusion du composé I :

$$T = 1248 \text{ K}, \quad RT \text{ Log } P_{SO_2} = -29800 \text{ J}$$

II.5.1.2. Equilibre B

$$\text{(B)} \qquad \langle PbS\rangle + 10\langle PbO.PbSO_4\rangle = 7\langle 2\ PbO.PbSO_4\rangle + 4\ SO_2$$

Au-dessus de 1223 K, l'apparition de la phase liquide divise le triangle représentatif de cet équilibre en trois domaines, dont deux (γ et δ) sont caractérisés par une pression de SO_2 à l'équilibre qui ne dépend que de la température (figure 15). La détermination des pressions de SO_2 à l'équilibre le long des branches γ et δ s'effectue comme précédemment.

Les courbes β et γ sont tangentes à la même verticale au point de fusion de $PbO.PbSO_4$:

$$T = 1248 \text{ K} \qquad RT \text{ Log } (P_{SO_2}) = -29800 \text{ J}$$

La branche δ issue du point de rencontre de la droite B avec la courbe γ (T = 1223 K, RT Log P_{SO_2} = - 16735 J) présente une tangente verticale à la température de fusion du composé 2 $PbO.PbSO_4$ (T = 1234 K, RT Log P_{SO_2} = - 12740 J).

II.5.1.3. Equilibre G

A la fusion de l'oxysulfate II, la pression de SO_2 pour les équilibres représentés par les courbes δ, ε et G doit être identique. Si cette condition semble vérifiée pour ε et δ , comme nous le verrons par la suite, la courbe représentative de l'équilibre G, correction

faite de l'activité du plomb, passe par un point situé à 4200 joules en dessous du point de rencontre des branches ε et δ qui présentent une tangente verticale à 1234 K. La différence observée, de l'ordre de grandeur des imprécisions expérimentales, peut être due au fait qu'à l'état liquide, le plomb saturé en PbS ne soit pas en équilibre avec le mélange fondu de composition exacte 2 $PbO.PbSO_4$. Au delà de la température de fusion du sulfate dibasique, l'équilibre G' se substitue à G.

$$(G') \qquad 2 \langle PbS \rangle + (2\ PbO.PbSO_4) = 5(Pb) + 3\ SO_2$$

$$\Delta G^o_{G'} = \Delta G^o_G - \Delta G_{fus} \langle II \rangle$$

$$\Delta G^o_{G'} = RT\ Log\ \left(\frac{a_{(II)} \cdot a^2_{\langle PbS \rangle}}{a^5_{(Pb)}} \cdot \frac{1}{P^3_{SO_2}} \right)$$

En supposant que dans l'intervalle de température considéré, $a_{\langle PbS \rangle} = 1$ et $a_{(II)} = 1$, ce qui suppose qu'à l'état liquide la phase en équilibre avec (Pb) et <PbS> soit toujours le mélange fondu de composition 2 $PbO.PbSO_4$, le nouvel équilibre G' se caractérise par la relation :

$$RT\ Log\ (P_{SO_2})_{G'} = \Delta G_{fus} \langle II \rangle - \Delta G^o_G - RT\ Log\ a^{5/3}_{(Pb)}$$

II.5.1.4. <u>Equilibre H</u>

Au-dessous de 1168 K toutes les phases sont solides, à l'exception de Pb et de SO_2.

$$(H) \qquad (Pb) + 3\langle 2\ PbO.PbSO_4 \rangle = 2\langle 4\ PbO.PbSO_4 \rangle + SO_2$$

A l'apparition du liquide (T > 1168 K) ne subsiste que la phase solide <II> . Pour tenir compte de la présence de PbO liquide l'équilibre à considérer est :

$$(\varepsilon) \qquad (Pb) + \langle 2\ PbO.PbSO_4 \rangle = 4(PbO) + SO_2$$

entre 1168 et 1234 K $\quad a_{\langle II \rangle} = 1$

$$RT\ Log\ (P_{SO_2})_\varepsilon = -\Delta G^o_\varepsilon + RT\ Log\ \frac{a^4_{(Pb)}}{a_{(PbO)}}$$

A 1168 K la pression de SO_2 ainsi calculée doit être identique à celle mesurée expérimentalement sur l'équilibre H :

Equilibre H $\qquad RT\ Log\ P_{SO_2} = -\ 14820$ Joules

Equilibre ε $\qquad RT\ Log\ P_{SO_2} = -\ 17080$ Joules

L'accord entre les deux valeurs peut être considéré comme excellent, compte tenu des imprécisions sur les activités de Pb et PbO.

II.5.1.5. Equilibre D

A la température eutectique du mélange PbO - 4 $PbO.PbSO_4$ les conditions de cet équilibre sont modifiées par l'apparition d'une activité de (PbO) légèrement inférieure à l'unité. De plus le plomb n'est plus saturé en soufre et l'activité de PbS ne peut plus être considérée égale à 1. Il s'agit donc de déterminer la composition du mélange Pb - PbS, en équilibre avec la phase oxysulfate liquide PbO - $PbSO_4$. L'équilibre Q permet de relier entre eux tous les paramètres conduisant à la détermination des lignes de conjugaison entre les solutions liquides Pb - PbS et PbO - $PbSO_4$.

$$(Q) \qquad 4(Pb) + \langle PbSO_4 \rangle = \langle PbS \rangle + 4\ (PbO)$$

$$\Delta G^o_Q = -\ 45,94\ T + 52\ 930$$

$$K_Q = \frac{a_{<PbS>} \cdot a^4_{(PbO)}}{a_{<PbSO_4>} \cdot a^4_{(Pb)}}$$

A une température donnée, pour chaque valeur de x_{PbO} on peut alors calculer un rapport

$K_Q \cdot \frac{a_{<PbSO_4>}}{a^4_{(PbO)}}$ qui doit être égal au rapport $\frac{a_{<PbS>}}{a^4_{(Pb)}}$.

La détermination graphique des lignes de conjugaison, est alors aisée : il suffit de tracer au préalable la courbe :

$$\frac{a_{<PbS>}}{a^4_{(Pb)}} = f(x_{Pb})$$

à la même température ; on aboutit alors à une valeur de x_{Pb} correspondant à chaque valeur de x_{PbO}. On effectue ce calcul entre les températures de 1103 et 1168 K, par incrément de 10°. Les pressions de SO_2 à l'équilibre pour les courbes ζ et η sont atteintes au moyen de l'équilibre Y :

$$(Y) \qquad \frac{1}{2} <PbS> + \frac{1}{2} <PbSO_4> = (Pb) + SO_2$$

$$\Delta G^o_Y = 198\ 300 - 174{,}1\ T$$

A 1113 K

$$RT \text{ Log } (P_{SO_2})_\zeta = -\ 28\ 950 \text{ J}$$

$$RT \text{ Log } (P_{SO_2})_\eta = -\ 49\ 000 \text{ J}$$

A 1158 K

$$RT \text{ Log } (P_{SO_2})_\zeta = -\ 21\ 750 \text{ J.}$$

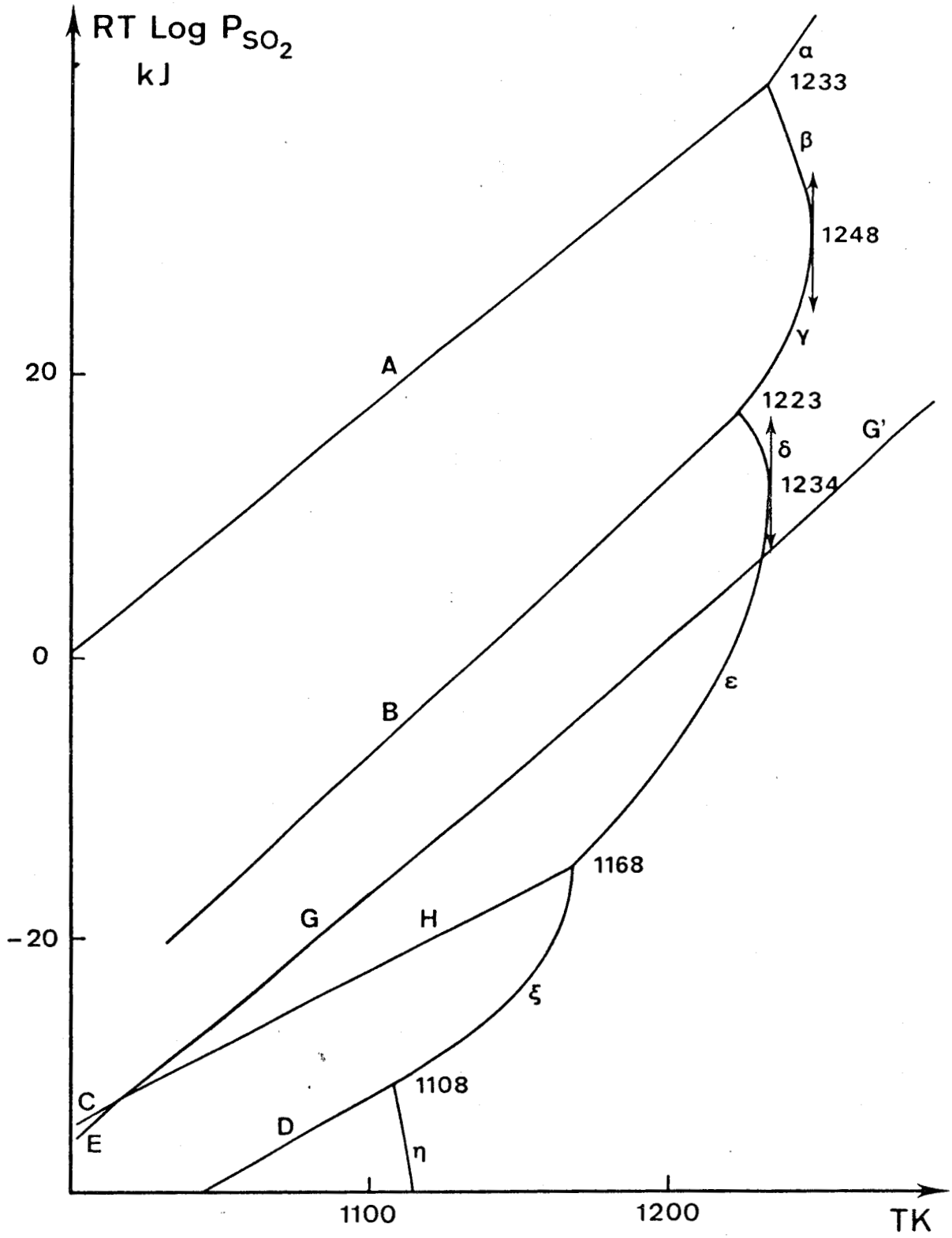


Figure 16

Diagramme RT Log P_{SO_2} en fonction de la température calculé à l'état liquide

BUS LILLE

II.5.2. SYSTEME Pb - S - O A 1500 K

A cette température toutes les phases sont liquides. Des propriétés thermodynamiques des solutions liquides (Pb - PbS) et (PbO - $PbSO_4$) il est possible de déterminer les lignes de conjugaison à l'intérieur du domaine liquide.

$x_{PbSO_4} = f(x_{PbS})$ s'obtient à partir de l'équilibre R :

(R) $4(Pb) + (PbSO_4) = 4(PbO) + (PbS)$

$\Delta G_R^o = 32,3\ T - 15420$

d'où $K_R\ (1500\ K) = 0,0704$

Des relations activité - composition dans la solution liquide (PbO - $PbSO_4$) (figure 17) on détermine la fonction :

$$\frac{a_{(PbO)}}{a_{(PbSO_4)}} = f(x_{PbSO_4})$$

De même les relations activité - composition dans la solution liquide (Pb - PbS) (figure 17) permet d'obtenir la relation qui existe entre

le rapport $\frac{a^4_{Pb}}{a_{(PbS)}}$ et x_{PbS}.

L'égalité des rapports $K_R \cdot \frac{a^4_{(Pb)}}{a_{(PbS)}}$ et $\frac{a^4_{(PbO)}}{a_{(PbSO_4)}}$

nous conduit aux lignes de conjugaison représentées sur la figure 17 par la fonction $x_{PbSO_4} = f(x_{PbS})$. La courbe représentative possède un point d'inflexion très aplati pour $x_{PbS} = 0,475$ qui traduit une convergence importante des lignes de conjugaison sur le segment PbO - $PbSO_4$ pour les valeurs de x_{PbSO_4} voisines de 0,45.

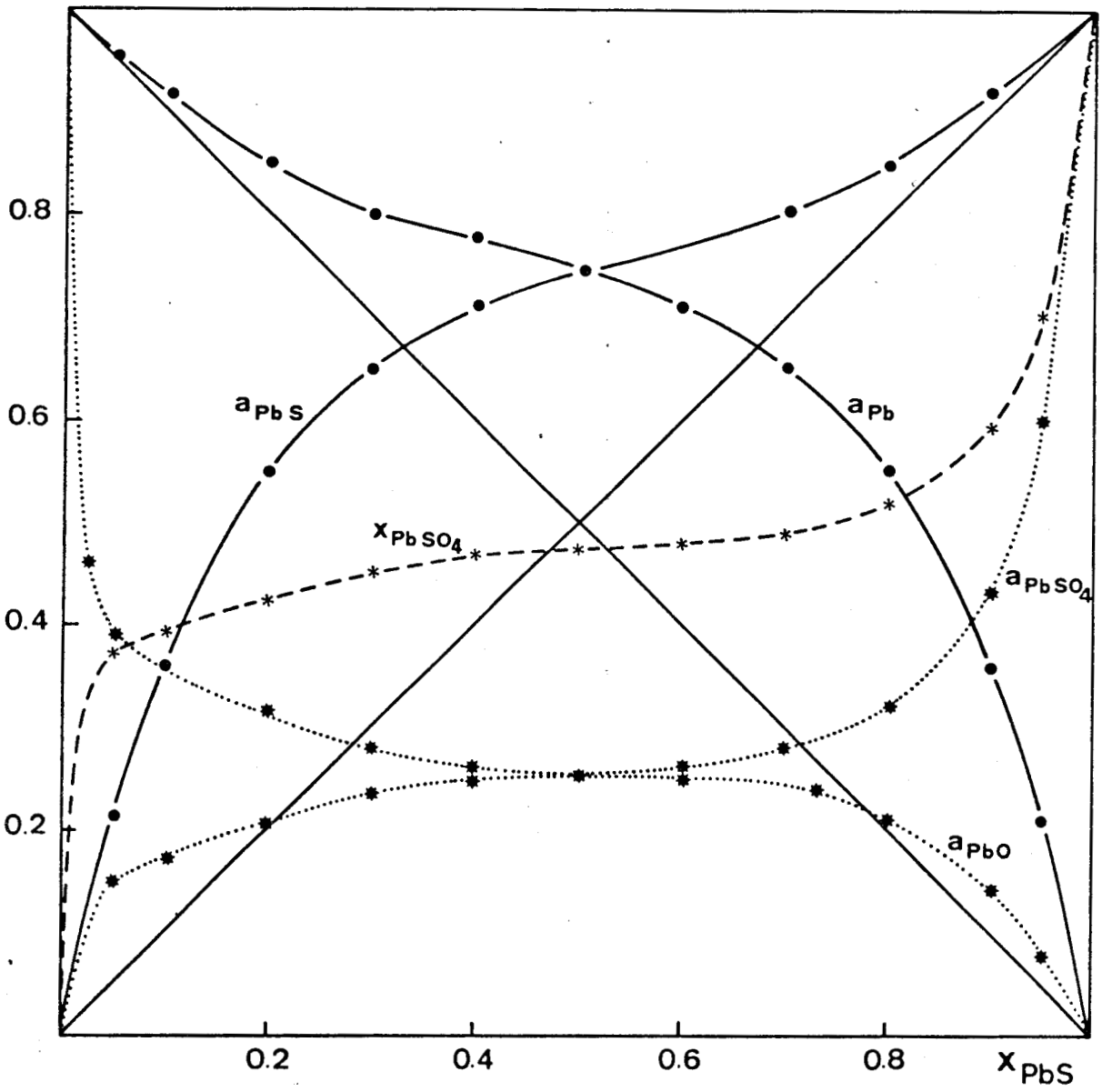


Figure 17

Relations activité - composition dans le mélange Pb - PbS et activités de PbO et $PbSO_4$ en fonction de x_{PbS} à 1500 K

BHS LILLE

II-6. REMARQUE

Alors que ce travail était imprimé, nous avons eu connaissance d'un article de JACOB et TOGURI (38) relatif à l'étude thermodynamique du système liquide PbO - $PbSO_4$ à 1253 K. Ils déterminent l'activité de PbO à partir de la force électromotrice de la pile :

Pt / Ni, NiO / ZrO_2, CaO / $Au_{0,92}Pb_{0,08}$, PbO, $PbSO_4$ / Ir, Pt

et obtiennent l'activité de $PbSO_4$ par intégration de la relation de GIBBS-DUHEM. Les enthalpies libres d'excès de mélange obtenues par ces auteurs permettent de décrire le mélange liquide à l'aide d'un modèle sous régulier :

$$\Delta G^{XS} = RT\ \Sigma x_i \operatorname{Log} \gamma_i = x_{PbO}\ x_{PbSO_4}\ (-\ 32450 + 10000\ x_{PbSO_4})$$

Les résultats que nous avons exposé au paragraphe II.4 et qui ont par ailleurs fait l'objet d'une publication (39) conduisent à l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès de mélange à la température de 1253 K :

$$\Delta G^{XS} = RT\ x_i \operatorname{Log} \gamma_i = x_{PbO}\ x_{PbSO_4}\ (-\ 32450 + 10058\ x_{PbSO_4})$$

Une telle coïncidence mérite le qualificatif de remarquable ! Elle est néanmoins curieuse.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

(1) F.D. RICHARDSON, L.E.WEBB, Trans. Inst. Min. Met., t. 64, 1954-55, p. 558.

(2) H. CHARLE, J. OSTERWALD, Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, t. 99, 1976, p. 199.

(3) R.F. BLANKS, G.M. WILLIS, Phys. Chem. of Process Metallurgy, Part.2, Ed. G.R. St Pierre, 1961, p. 991.

(4) J. BLOEM, E.A. KRÖGER, Z. Phys. Chem., t. 7, 1956, p. 1.

(5) L.L. CHENG, C.B. ALCOCK, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs, t. 221, 1961, p. 295.

(6) K. FRIEDRICH, Metallurgie, t. 4, 1907, p. 671.

(7) K. FRIEDRICH, Metallurgie, t. 2, 1905, p. 536.

(8) J. GUERLACH, J. GRIGEL, Metall. Germany, t. 17, 1963, p. 802.

(9) R.M. GRANT, B. RUSSEL, Metall. Trans., t. 1, 1970, p. 75.

(10) G. KULLERUD, Amer. J. Sci., t. 267 A, 1969, p. 233.

(11) E. MILLER, K.L. KOLMAREK, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., t. 236, 1966, p. 832.

(12) J.R. STUBBLES, C.E. BIRCHENAL, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., t. 215, 1959, p. 535.

(13) J.D. ESDAILE, Austral. Inst. Min. Met. Proc., t. 241, 1972, p. 63.

(14) J.J. LANDER, J. Electrochem. Soc., t. 95, 1949, p. 174.

(15) J.D. ESDAILE, J. Electrochem. Soc., t. 113, 1966, p. 71.

(16) G. TRIDOT, D. THOMAS et J.C. BOIVIN, J. Thermal. Anal., t. 1, 1969, p. 35.

(17) G. TRIDOT, D. THOMAS et J.C. BOIVIN, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 267, 1968, p. 532.

(18) H.W. BILLHARDT, J. Electrochem. Soc., t. 117, 1970, p. 690.

(19) E.V. MARGULIS, N.F. KOPYLOV, Zh. Neorg. Khim, t. 9, 1964, p. 763.

(20) H.H. KELLOG, S.K. BASU, Trans. A.I.M.E., t. 218, 1960, p. 70.

(21) R.H. LLOYD, Thèse, Columbia University N.Y., 1964.

(22) E. ROSEN, L. WITTUNG, Acta. Chem. Scand., t. 26, 1972, p. 2427.

(23) D.D. WAGMAN, National Bureau of Stand. Technical Note 270-3.

(24) K.K. KELLEY, U.S. Bur. of Mines, Bulletins n° 406, 1937 ; 584, 1960 ; 592, 1961.

(25) E.V. MARGULIS, M.M. SHOKAREV, L.I. BEISEKEEVA et F.I. VERSHINA, Izv. Ak. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., t. 8, 1972, p. 345.

(26) T.R. INGRAHAM, H.H. KELLOG, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., t. 227, 1963, p. 1419.

(27) J.S. WARNER, D. Eng. Sci. Dissertation, Columbia University, New-York, 1964.

(28) T.H. ETSELL, S.N. FLENGAS, Chem. Rev., t. 70, 1970, p. 1970.

(29) G.G. FLENGAS, S.N. FLENGAS, J. Electrochem. Soc., t. 115, 1968, p. 797.

(30) C. SABY, Thèse 3ème cycle, Lille, 1972.

(31) D. CHATTERJI, J.V. SMITH, J. Electroch. Soc., t. 120, 1973, p. 889.

(32) H.R. LARSON, J.F. ELLIOT, Trans. A.I.M.E., t. 239, 1967, p. 1716.

(33) A.W. ESPELUND, S.N. FLENGAS, Can. J. Chem., t. 49, 1971, p. 1545.

(34) J.M. SKEAFF, A.W. ESPELUND, Can. Met. Quat., t. 12, 1973, p. 445.

(35) F.M. JAEGER, H.C. GERMS, Z. Anorg. Chem., t. 119, 1921, p. 145.

(36) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La thermochimie en métallurgie, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(37) M. FREDRIKSSON, E. ROSEN, L. WITTUNG, Chemica Scripta, t. 11, 1977, p. 32.

(38) K.T. JACOB, J.M. TOGURI, Met. Trans., B, t. 9 B, 1978, p. 301.

(39) Z. DERRICHE, P. PERROT, Rev. Chim. Minér., t. 13, 1976, p. 310.

CHAPITRE III

LE SYSTEME Bi - S - O

Les travaux relatifs au système Bi - S - O sont peu nombreux, l'existence d'oxysulfates de bismuth ayant été simplement signalée lors de la décomposition du sulfate de bismuth (1). Le diagramme Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$ n'est naturellement pas connu, contrairement au diagramme PbO - $PbSO_4$ et les propriétés thermodynamiques des différentes phases n'ont jamais été examinées, même partiellement hormi celles de Bi_2O_3 et de Bi_2S_3 puis, plus récemment celles de $Bi_2(SO_4)_3$ (2, 3).

Toutefois, avant d'entreprendre une telle détermination, il est nécessaire d'examiner le système binaire Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$, non dans le but d'obtenir un diagramme de phase complet, mais plus simplement dans celui de confirmer ou d'établir sans aucune ambiguïté le nombre et la composition des oxysulfates stables.

III-1. LE SYSTEME Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$

III.1.1. TRAVAUX ANTERIEURS

Les études antérieures, peu nombreuses, ont toutes comme point de départ l'examen de la décomposition du sulfate de bismuth dont la stabilité thermique est relativement faible.

HOFMAN et WANJUKO (4) proposent le processus suivant pour expliquer les étapes de la décomposition du sulfate de bismuth :

$$5\ Bi_2(SO_4)_3 \longrightarrow Bi_2O_3.\ 4\ Bi_2(SO_4)_3 + 3\ SO_3$$

$$Bi_2O_3.\ 4\ Bi_2(SO_4)_3 \longrightarrow 5\ Bi_2O_3 + 12\ SO_3$$

Il y aurait donc formation intermédiaire du composé Bi_2O_3 - 4 $Bi_2(SO_4)_3$ avant d'aboutir à l'oxyde de bismuth, mais les auteurs s'accordent à dire que sa présence dans les produits finals est incertaine.

Plus récemment, MARGULIS, GRISHANKINA et KOPYLOV (1) montrent que le sulfate de bismuth chauffé à l'air jusqu'à 1200 K perd du poids en quatre étapes avec formation de trois composés intermédiaires auxquels ils attribuent les formules :

- $Bi_2O_3 \cdot 2\ Bi_2(SO_4)_3$
- $2\ Bi_2O_3 \cdot Bi_2(SO_4)_3$
- $3\ Bi_2O_3 \cdot Bi_2(SO_4)_3$ ou $4\ Bi_2O_3 \cdot Bi_2(SO_4)_3$

Au-delà de 1133 K, la seule phase stable sous air serait l'oxyde de bismuth.

La détermination d'une formule à partir des seules pertes de poids relevées à l'analyse thermogravimétrique ne permet pas la mise en évidence avec certitude d'une phase intermédiaire, ni à plus forte raison, de lui attribuer une composition précise. Il est donc nécessaire de reprendre l'étude systématique du diagramme dans tout le domaine de composition et de caractériser chaque composé intermédiaire par son cliché de diffraction des rayons X.

III.1.2. ETUDE EXPERIMENTALE

Le sulfate de bismuth est obtenu, après dissolution de bismuth métallique ou d'oxyde de bismuth dans l'acide nitrique fumant, par précipitation avec un excès d'acide sulfurique. Après filtration, le résidu solide est chauffé vers 373 K jusqu'à disparition des fumées blanches d'acide, puis à 650 K jusqu'à poids constant. Le sulfate de bismuth s'hydrolysant, il est nécessaire de le conserver à l'abri de l'air.

L'analyse chimique d'un échantillon de sulfate a donné les pourcentages suivants :

	Bi (% en poids)	SO_4 (% en poids)
Expérimental	59,4	40,6
Théorique	59,2	40,8

Les raies caractéristiques du sulfate de bismuth sont présentées sur le tableau IX et comparées à celles données par le fichier ASTM. Ce dernier ne donne pas toutes les raies du sulfate de bismuth.

4 θ	I_{obs}	I_{ASTM}	d	4 θ	I_{obs}	I_{ASTM}	d
31,62		F	5,6	83,05	tf	MF	2,175
32,43	F		5,466	84,88	f		2,130
34,05	MF	F	5,203	85,82	f		2,107
34,67	mf		5,115	87,75	mf	MF	2,063
39,88	mf		4,453	88,41	mf		2,049
41,65	TF	TF	4,265	91,12	tf	mf	1,991
51,36	f		3,468	93,39	tf		1,945
53,45	MF	MF	3,336	95,38	f	mf	1,907
57,36	mf	MF	3,112	97,56	mf	mf	1,867
61,37	mf	mf	2,914	102,35	tf		1,785
63,82	f		2,804	107,95	tf	mf	1,699
65,71	tf		2,726	110,26	mf	mf	1,666
66,14	F	F	2,709	117,71	f		1,569
66,77	tf		2,684	121,02	tf	mf	1,530
69,03	MF	MF	2,600	124,02	tf	mf	1,497
70,42	mf		2,549	125,54	tf		1,480
72,45	MF		2,480	129,54	tf	mf	1,439
73,78	f	mf	2,440	138,82	tf	mf	1,354
76,61	mf	mf	2,350	140,02	tf		1,344

TABLEAU IX

Spectre du sulfate $Bi_2(SO_4)_3$

BUS LILLE

III.1.2.2. Décomposition thermique de $Bi_2(SO_4)_3$

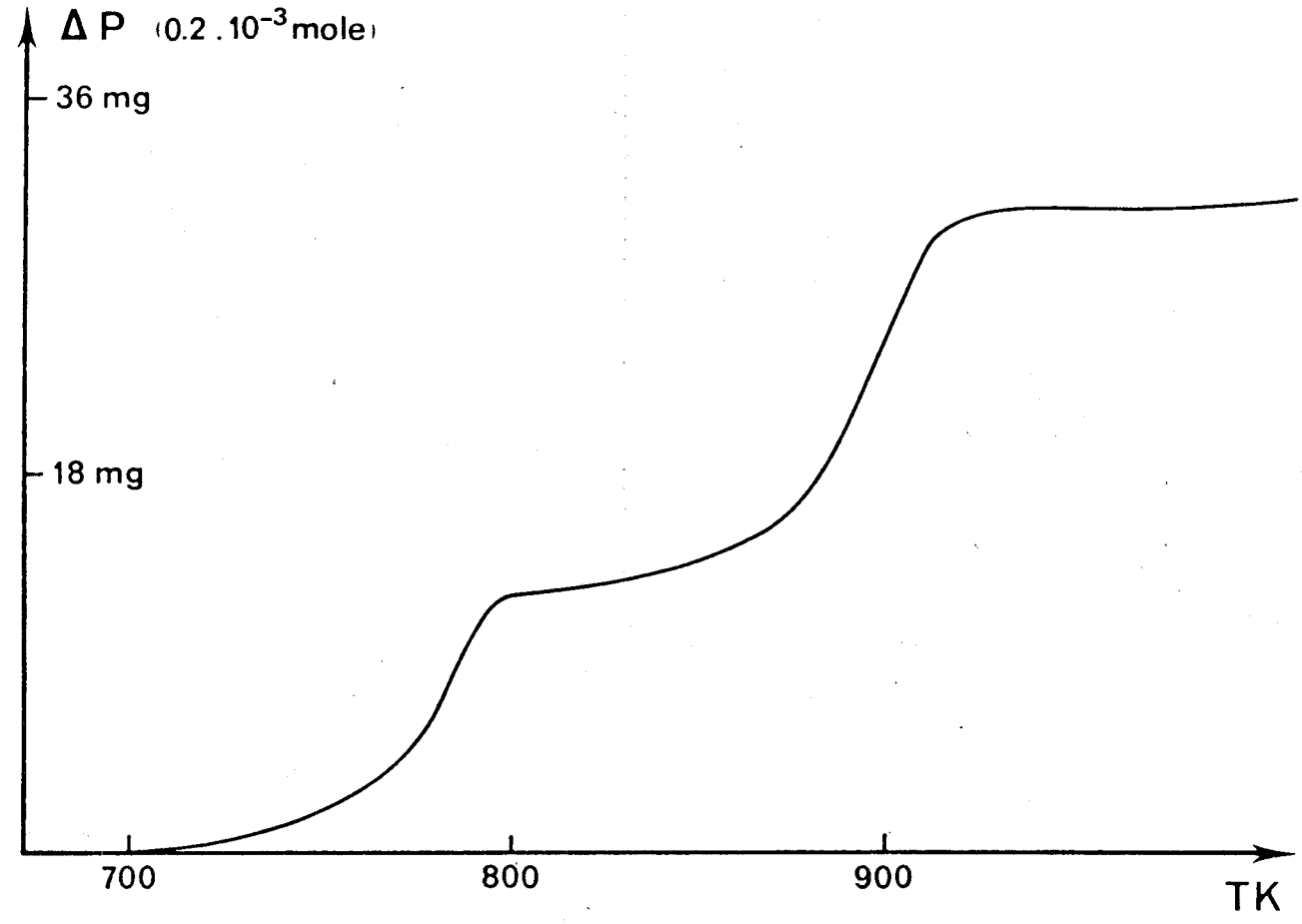
Elle a été suivie par analyses thermique différentielle, thermogravimétrique et analyse chimique des produits finals de la décomposition. L'analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte sèche d'un échantillon de $Bi_2(SO_4)_3$ a permis de distinguer deux pertes de poids importantes entre 298 K et 1000 K et une décomposition lente et continue au-delà. La figure 18 reproduit la courbe enregistrée dans l'intervalle 700 - 1000 K avec un programme de chauffe de 150°/h. Le premier palier qui apparaît dès 720 K correspond à une perte de poids de 0,8 mole de SO_3 par mole de sulfate de bismuth. Le deuxième s'amorçant à 840 K traduit le départ de deux moles d'anhydride sulfurique. L'analyse chimique des produits formés par chauffage isotherme sous atmosphère d'azote du sulfate de bismuth, aux températures particulières d'apparition des paliers, confirme les résultats obtenus par thermogravimétrie et permettent d'attribuer aux oxysulfates intermédiaires les deux formules suivantes :

$$Bi_2O_3 \cdot 3\ Bi_2(SO_4)_3 \qquad \text{et} \qquad 2\ Bi_2O_3 \cdot Bi_2(SO_4)_3$$

Le tableau X rassemble les résultats de l'analyse chimique des échantillons obtenus après chauffage à 773 et 973 K. Le bismuth et les ions sulfate ont été dosés séparément ; leur somme n'est pas égale à 100 %, l'oxygène lié au bismuth sous forme d'oxyde n'ayant pas été dosé.

	Bi (% poids)		$SO_4^=$ (% poids)	
	calculé	mesuré	calculé	mesuré
$Bi_2(SO_4)_3$ chauffé à 773 K		62,46		31,96
$Bi_2O_3 \cdot 3\ Bi_2(SO_4)_3$	62,23		32,19	
$Bi_2(SO_4)_3$ chauffé à 973 K		74,59		19,42
$2\ Bi_2O_3 \cdot Bi_2(SO_4)_3$	76,43		17,58	

TABLEAU X



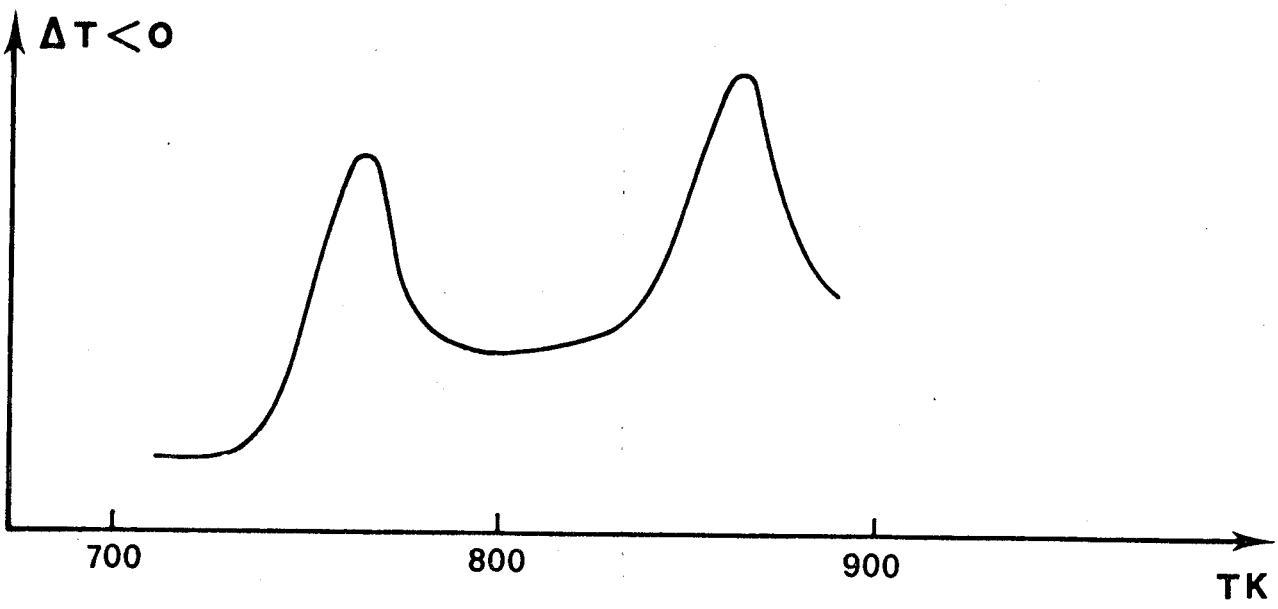


Figure 18

Courbes d'A.T.D. et d'A.T.G. enregistrées lors de la décomposition de $Bi_2(SO_4)_3$

BUS LILLE

L'analyse thermique différentielle effectuée sur un échantillon de sulfate de bismuth sous atmosphère inerte et sèche, nous conduit à observer un premier pic irréversible et endothermique à 720 K que l'on peut attribuer à la formation de l'oxysulfate Bi_2O_3 . 3 $Bi_2(SO_4)_3$, très instable, qui se décompose en 2 Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$ avec départ de SO_3 à 840 K ce que semble confirmer la présence du second pic.

En conclusion on peut dire que les analyses thermique différentielle, thermogravimétrique et chimique confirment l'existence de deux oxysulfates qui se forment par décomposition du sulfate neutre au voisinage de 720 K et de 840 K. Au delà de 1000 K les observations faites par analyses thermique différentielle et radiocristallographique semblent traduire l'existence d'autres composés.

III.1.2.3. Analyse radiocristallographique

Une étude statique effectuée aux températures de 773 K, 873 K et 973 K de mélanges Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$ caractérisés par le rapport

$$x = \frac{n_{Bi_2O_3}}{n_{Bi_2O_3} + n_{Bi_2(SO_4)_3}}$$

permet d'affirmer l'existence de 4 oxysulfates.

III.1.2.3.1. Etude à 773 K

L'examen des clichés de diffraction X des mélanges réalisés à cette température permet de conclure à la formation de quatre composés définis.

Le premier,dans la zone riche en sulfate de bismuth existe pour x compris entre 0 et 0,66.Il correspond à l'oxysulfate Bi_2O_3 . 3 $Bi_2(SO_4)_3$ précédemment mis en évidence par thermogravimétrie. Le spectre de diffraction X est en tout point semblable à celui du composé obtenu par décomposition à 773 K du sulfate de bismuth. (Tableau XI).

Le deuxième composé plus riche en oxyde, décelable entre x = 0,3 et 0,8 possède les raies caractéristiques de l'oxysulfate auquel a été attribuée la formule 2 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$. Le diagramme de diffraction X de ce composé est présenté dans le tableau XII.

Pour x = 0,8 se forme l'oxysulfate de formule 4 Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$ dont les principales raies caractéristiques sont rassemblées dans le tableau XIII.

Au-delà de x = 0,8 apparaît le composé le plus riche en oxyde, répondant à la formule 9 Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$ dont le spectre est présenté dans le tableau XIV.

4 θ	I	d	4 θ	I	d
26,15	mf	6,771	89,62	f	2,022
43,95	mf	4,045	92,52	tf	1,962
45,32	mf	3,924	97,66	mf	1,865
52,62	f	3,387	99,64	tf	1,830
54,84	f	3,253	101,84	F	1,793
57,80	F	3,039	105,32	F	1,738
58,83	TF	3,036	107,24	F	1,709
60,65	F	2,947	119,65	MF	1,546
63,19	tf	2,832	121,86	tf	1,520
66,30	mf	2,702	122,29	tf	1,516
78,92	mf	2,284	126,15	mf	1,474
79,81	MF	2,259	129,46	tf	1,440
85,36	mf	2,118	131,57	mf	1,419
88,26	mf	2,052	132,23	tf	1,413

TABLEAU XI

Spectre de l'oxysulfate Bi_2O_3 . 3 $Bi_2(SO_4)_3$

4 θ	I	d	4 θ	I	d
16,95	f	10,433	72,05	tf	2,493
18,73	tf	9,443	73,80	tf	2,436
27,94	mf	6,339	75,08	tf	2,396
33,77	f	5,251	78,62	tf	2,292
37,10	f	4,783	80,08	tf	2,252
45,37	tf	3,920	82,25	f	2,195
45,70	tf	3,892	83,30	f	2,168
48,24	tf	3,689	89,07	F	2,034
49,35	tf	3,608	91,24	mf	1,988
51,29	f	3,474	93,37	tf	1,946
51,95	mf	3,430	94,20	mf	1,930
54,80	TF	3,255	95,89	MF	1,897
55,89	MF	3,193	97,12	tf	1,875
57,36	TF	3,112	97,85	MF	1,862
59,65	tf	2,996	99,68	mf	1,829
60,70	mf	2,945	103,44	f	1,767
61,24	MF	2,920	105,84	tf	1,730
63,13	F	2,834	107,40	mf	1,707
66,02	tf	2,713	107,95	mf	1,699
66,86	mf	2,680	108,90	MF	1,685
69,66	f	2,576	112,60	mf	1,634
70,25	MF	2,555	115,54	MF	1,596
71,76	mf	2,503	118,23	tf	1,563

BUS LILLE

TABLEAU XII

Spectre de l'oxysulfate $2\ Bi_2O_3\ .\ Bi_2(SO_4)_3$

4 θ	I	d	4 θ	I	d
21,58	mf	8,199	83,51	f	2,162
30,32	tf	5,844	90,44	f	2,005
40,41	f	4,395	90,88	tf	1,996
45,06	tf	3,946	91,23	mf	1,938
46,62	tf	3,816	91,84	tf	1,976
49,41	mf	3,603	93,37	tf	1,946
50,89	f	3,500	94,23	tf	1,929
52,28	tf	3,409	96,11	mf	1,893
55,00	mf	3,243	97,14	tf	1,874
55,66	MF	3,206	98,91	MF	1,843
57,12	TF	3,125	101,97	tf	1,791
58,23	F	3,067	103,04	tf	1,774
60,65	tf	2,947	106,27	f	1,724
62,12	f	2,879	107,05	tf	1,712
62,80	mf	2,849	107,65	mf	1,703
64,52	mf	2,775	109,66	f	1,674
65,37	mf	2,740	110,58	f	1,661
70,67	tf	2,540	111,21	f	1,653
71,59	tf	2,508	115,05	tf	1,602
72,70	mf	2,471	116,47	tf	1,584
75,96	f	2,369	118,17	mf	1,563
78,45	f	2,297	120,73	MF	1,533
83,06	f	2,174	122,63	mf	1,512

BUS LILLE

TABLEAU XIII

Spectre du sulfate 4 Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$

4 θ	I	d	4 θ	I	d
16,98	tf	10,414	90,82	MF	1,997
21,48	tf	8,237	91,58	F	1,981
22,97	f	7,704	93,13	mf	1,950
28,20	f	6,281	93,94	MF	1,934
36,41	tf	4,873	105,67	tf	1,733
54,86	MF	3,251	106,57	F	1,719
55,59	TF	3,209	107,75	tf	1,702
56,17	tf	3,177	108,76	tf	1,687
58,20	mf	3,068	109,74	tf	1,673
62,15	F	2,878	110,57	tf	1,661
64,44	f	2,778	110,91	F	1,657
65,27	F	2,744	114,87	MF	1,604
69,63	tf	2,577	129,64	f	1,438
72,04	tf	2,493	137,19	tf	1,368
72,72	tf	2,470			

TABLEAU XIV

Spectre du sulfate 9 Bi_2O_3 . $Bi_2(SO_4)_3$

Remarque :

On peut craindre qu'à 773 K le sulfate de bismuth ne se décompose avant de réagir, aussi les mélanges sont-ils préalablement chauffés à 673 K, pendant 15 jours puis portés à la température d'étude. Cependant pour les mélanges très riches en sulfate on ne peut s'affranchir totalement de la décomposition, celle-ci restant néanmoins limitée. L'analyse chimique permet de préciser la composition des oxysulfates formés.

L'analyse des oxysulfates obtenus à cette température a donné les résultats suivants :

COMPOSE	COULEUR	EXPERIMENTAL		THEORIQUE	
		% Bi	% $SO_4^=$	% Bi	% $SO_4^=$
$Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$	blanc	62,36	32,06	62,23	32,19
$2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$	blanc	74,12	19,88	76,43	17,58
$4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$	jaune pâle	80,94	11,59	81,32	11,21
$9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$	jaune	85,23	5,96	85,31	5,88

TABLEAU XV

Analyse des oxysulfates de bismuth préparés à 773 K

III.1.2.3.2. Etude à 873 et 973 K

Le sulfate neutre $Bi_2(SO_4)_3$, ainsi que l'oxysulfate $Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$, instables à ces températures, n'existent plus. Les raies caractéristiques de ces composés sont remplacées par celles du sulfate $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

Les clichés de diffraction des rayons X ne font apparaître que les trois phases $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$, $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ et $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

III.1.2.4. Diagramme Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$

Les analyses thermique différentielle et radiocristallographique permettent de proposer le diagramme des phases Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$ de la figure 19. Le composé $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ présente une fusion congruente à 1279 K, l'eutectique entre Bi_2O_3 et ce composé se situant très

près de Bi_2O_3. L'oxysulfate 4 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$ se dismute à 1043 K en 9 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$ et 2 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$, ce dernier n'existant plus au-dessus de 1140 K ; il se décompose à son tour avec évolution de SO_3 et formation de 9 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$. Le composé Bi_2O_3. 3 $Bi_2(SO_4)_3$ est instable au-dessus de 840 K et se décompose également avec dégagement d'anhydride sulfurique et formation de l'oxysulfate 2 Bi_2O_3. $Bi_2(SO_4)_3$.

III-2. LE SYSTEME Bi - S - O

III.2.1. TRAVAUX ANTERIEURS

Dans la littérature on ne relève qu'une étude de R. SCHENK et F. SPEKMANN (5) datant de 1932 et se limitant à la mesure de la pression de SO_2 à l'équilibre développée par la réaction de l'oxyde sur le sulfure de bismuth ; la formation de bismuth métallique est expliquée par la réduction totale de l'oxyde par le sulfure. Comme dans le cas du système Pb - S - O, l'expérience ne confirme pas cette interprétation.

III.2.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour accéder aux propriétés thermodynamiques de ce système les techniques sont identiques à celles utilisées dans le cas du système Pb - S - O. Les équilibres sont suivis par mesure de la pression d'anhydride sulfureux à l'équilibre. Les piles galvaniques apportent une confirmation des mesures de pressions.

III.2.2.1. Mesure des tensions de SO_2

Par analogie avec le système Pb - S - O, différents mélanges bismuth - oxysulfates ou sulfures - oxysulfates ont été réalisés et les pressions de SO_2 à l'équilibre mesurées en fonction de la température. Or les difficultés d'étude des équilibres dans le système Bi - S - O sont nombreuses en raison tout particulièrement, de la volatilité des composés du bismuth supérieure à celle des composés analogues du plomb (6) (à 1200 K, P_{Bi} = 1,32 Torr ; P_{Pb} = 0,495 Torr) (3, 7). En

outre le sulfate de bismuth et l'oxysulfate $Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$ sont très instables et il n'est pas possible de les faire réagir dans un équilibre. Par contre les trois autres oxysulfates participent à des équilibres parfaitement réversibles dont les pressions de SO_2 se stabilisent en deux ou trois jours.

Quatre équilibres ont ainsi été mis en évidence, ce sont :

(W) $\langle Bi_2S_3\rangle + \langle 2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle = 10(Bi) + 9\ SO_2$

(X) $2(Bi) + 3\langle 2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle = 2\langle 4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle + 3\ SO_2$

(Y) $10(Bi) + 11\langle 4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle = 6\langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle + 15\ SO_2$

(Z) $2(Bi) + \langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle = 11\langle Bi_2O_3\rangle + 3\ SO_2$

III.2.2.2. Correction de l'activité du bismuth

L'équilibre W est le seul producteur de bismuth métallique. Son activité ne peut pas être posée égale à l'unité sans précautions, car la solubilité du soufre dans le bismuth liquide n'est pas négligeable (8,9) : la miscibilité entre le bismuth liquide et son sulfure est en effet totale.

Aux températures inférieures à 840 K pour lesquelles la solubilité maximale du soufre est suffisamment faible, l'activité du bismuth liquide saturé en soufre, en équilibre avec le sulfure solide peut être calculée par la relation :

$$a_{Bi} = x_{Bi}\ \exp\ (1,12(1-x_{Bi})^2\ )$$

Mais le bismuth liquide n'est pas toujours soumis à une pression de soufre correspondant à celle, $(P_{S_2})_0$ de l'équilibre Bi - Bi_2S_3. La solubilité du soufre est alors, conformément à la loi de SIEVERTS, proportionnelle à la racine carrée de la pression de soufre régnant au-dessus du liquide.

Un calcul simple permet de déterminer la pression de soufre au-dessus du liquide lorsque la pression de SO_2 est de une atmosphère.

à 700 K $P_{S_2} = 2,13 \cdot 10^{-13}$ atm. $(P_{S_2})_O = 1,19 \cdot 10^{-8}$ atm.

à 900 K $P_{S_2} = 2,17 \cdot 10^{-12}$ atm. $(P_{S_2})_O = 1,86 \cdot 10^{-4}$ atm.

Dans de telles conditions, l'activité du bismuth peut être prise, avec une excellente approximation égale à l'unité.

III.2.2.3. Equilibre W

On aboutit à cet équilibre en faisant réagir du sulfure de bismuth avec l'oxysulfate $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ préparé par décomposition du sulfate neutre à 950 K. On obtient le même équilibre à partir d'un mélange comprenant deux moles de Bi_2O_3 et une mole de Bi_2S_3.

Les produits mis en évidence par analyse radiocristallographique à la fin de la réaction sont le sulfure de bismuth en quantité très faible, l'oxysulfate $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ et le bismuth que l'on retrouve sous forme de billes métalliques dans la nacelle.

Les pressions de SO_2 à l'équilibre, mesurées dans un intervalle de 100 K sont portées dans le tableau XVI.

T, K	703	713	730	733	754	770	790
P_{SO_2} Torr	20	28	53	58,5	136,5	234,5	448

TABLEAU XVI

Pressions de SO_2 relatives à l'équilibre W

Nos résultats expérimentaux, comparés à ceux de SCHENCK et SPEKMANN (figure 20) présentent un écart systématique de 3200 J sur la valeur de RT Log P_{SO_2} , nos pressions de SO_2 étant les plus faibles. Les conditions opératoires permettent de penser que cet écart est dû à un mauvais dégazage, cette cause d'erreur ayant pour effet de fournir des pressions de SO_2 supérieures aux pressions à l'équilibre.

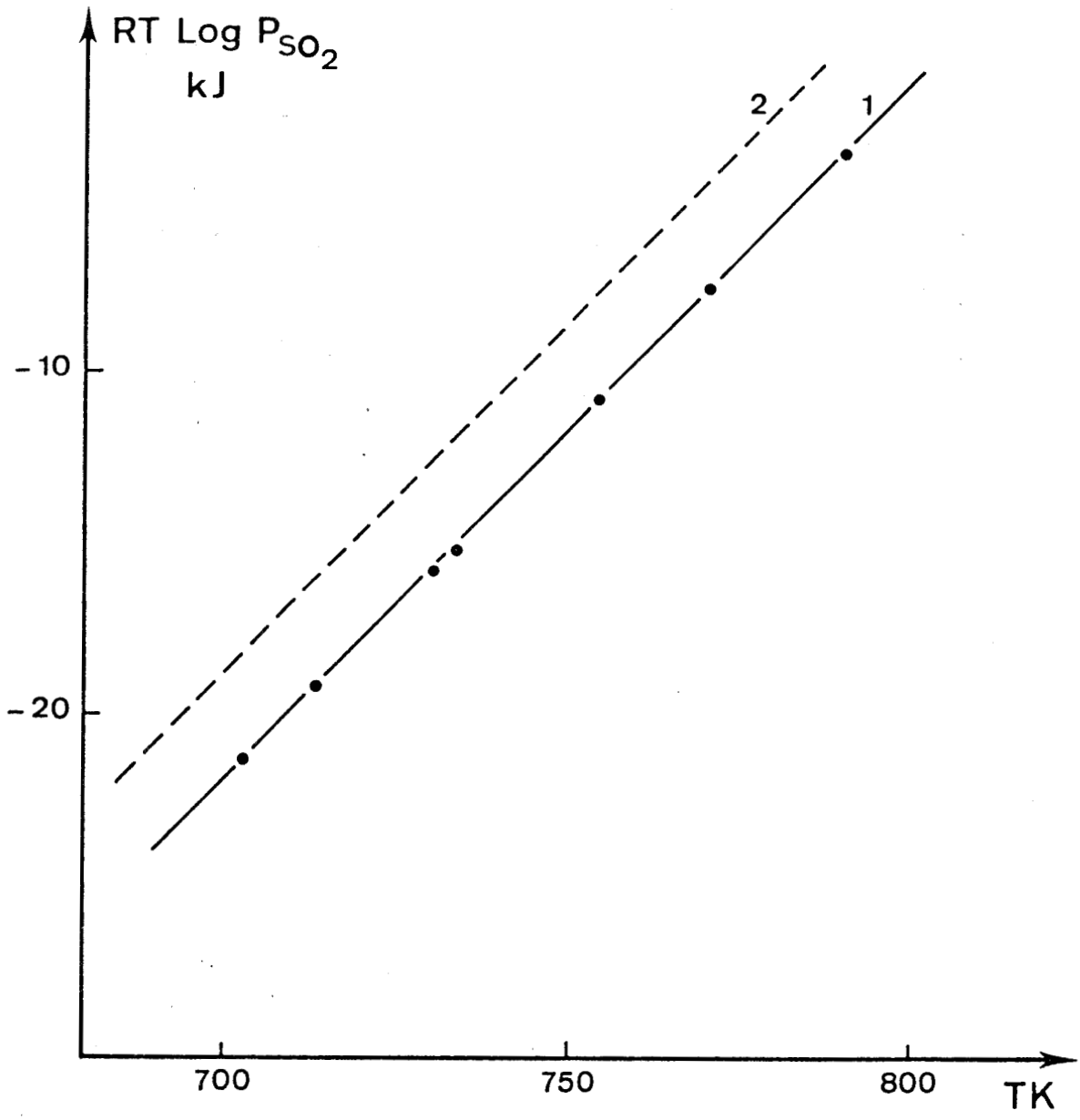


Figure 20

Pressions de SO_2 en fonction de la température relatives à l'équilibre W

L'enthalpie libre relative à cet équilibre peut être représentée par une fonction linéaire de la température qui n'est rigoureuse qu'entre 700 et 800 K :

$$RT \text{ Log } (P_{SO_2})_W = -165\,480 + 205\,T$$

BUS LILLE

III.2.2.4. Equilibres X, Y et Z

Ces trois équilibres présentent l'inconvénient de faire intervenir le bismuth métal comme réactant qui, aux températures d'étude, forme une phase liquide réagissant difficilement avec les poudres. On réduit cette difficulté en utilisant des quantités plus importantes de métal, ce qui a également pour avantage de pallier l'appauvrissement en bismuth du mélange réactionnel.

En outre l'équilibre Z présente les mêmes difficultés d'étude que l'équilibre D dans le système Pb - S - O : dans ce cas, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'oxyde de bismuth qui se forme, les températures élevées imposées provoquant sa volatilisation.

Les pressions de SO_2 mesurées à l'équilibre pour les réactions X, Y et Z sont rassemblées dans le tableau XVII

EQUILIBRE X						
T, K	825	850	867	896	930	963
P_{SO_2} Torr	14	24	35	61	114,5	205,5
EQUILIBRE Y						
T, K	880	900	912	935	947	975
P_{SO_2} Torr	10,5	19,5	28	51,5	71	144
EQUILIBRE Z						
T, K	1030	1058	1079	1100		
P_{SO_2} Torr	16	27	46	74		

TABLEAU XVII

Pressions de SO_2 relatives aux équilibres X, Y et Z

Les enthalpies libres de chaque réaction sont représentées en fonction de la température sur la figure 21 : leurs équations s'expriment par :

$$-\frac{1}{3}\ \Delta G^{o}_{X} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_X = -127\ 600 + 121{,}3\ T$$

$$-\frac{1}{15}\ \Delta G^{o}_{Y} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_Y = -198\ 800 + 190{,}4\ T$$

$$-\frac{1}{3}\ \Delta G^{o}_{Z} = RT\ \mathrm{Log}\ (P_{SO_2})_Z = -237\ 200 + 196{,}6\ T$$

Dans toutes ces expressions, l'état de référence pour le bismuth est le liquide pur. L'activité du bismuth a été prise égale à l'unité dans le cas de ces trois équilibres, le bismuth n'étant pas en contact avec le sulfure de bismuth.

III.2.3. ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION DES OXYSULFATES DE BISMUTH

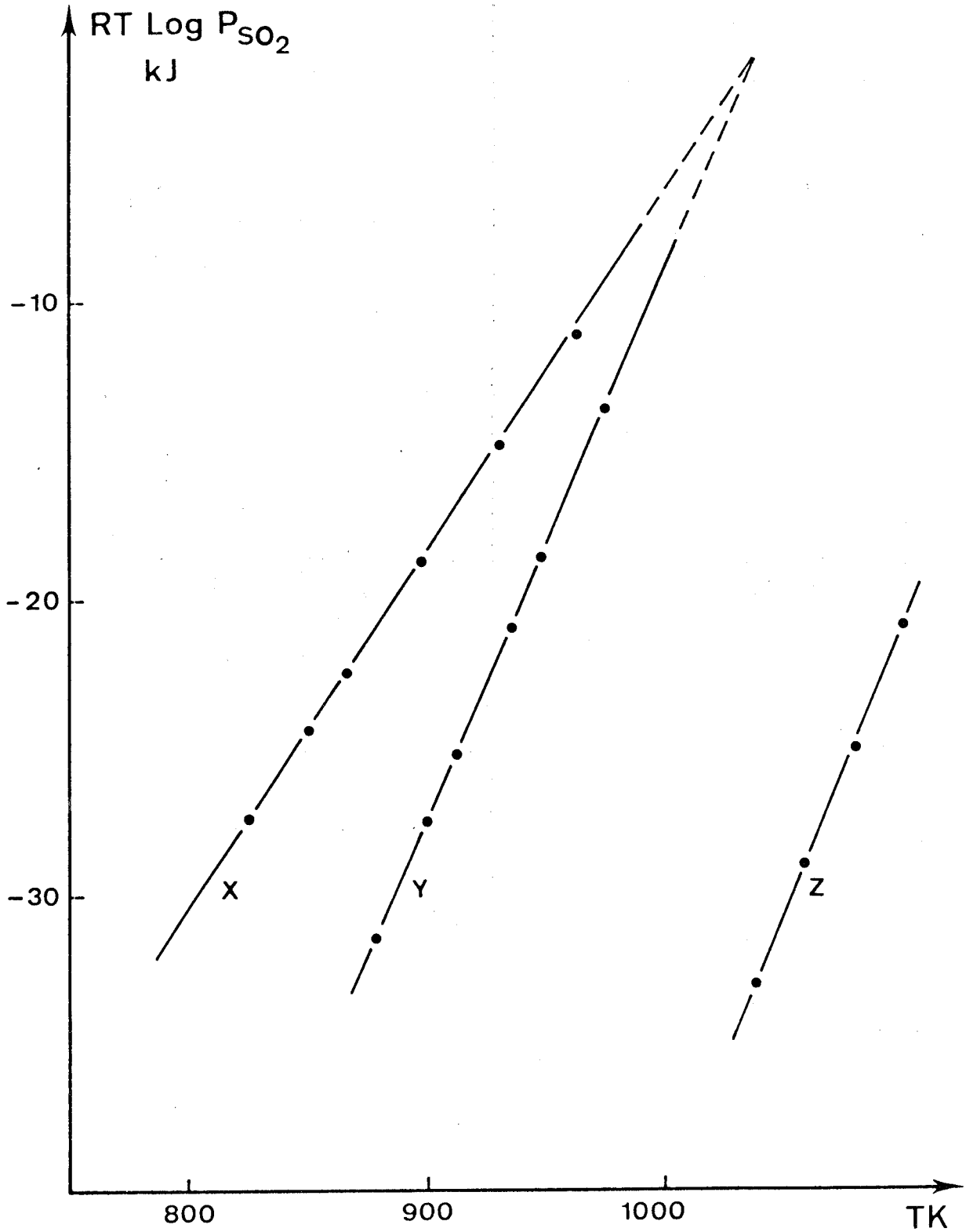
Elles sont déduites des mesures de pressions de SO_2 à l'équilibre.

III.2.3.1. Calcul de ΔG^{o}_{f} <9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$>

L'équilibre Z, dans lequel l'oxysulfate 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ intervient seul, nous permet d'accéder à son enthalpie libre de formation, les propriétés de Bi_2O_3 et de SO_2 étant connues. En prenant comme état de référence le bismuth liquide et la molécule de soufre S_2 gaz, il vient pour la réaction :

$$20(Bi) + \frac{3}{2}\ S_2 + \frac{39}{2}\ O_2 \longrightarrow \langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle$$

$$\Delta G^{o}_{f} \langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle = -7\ 934\ 000 + 3\ 794\ T$$



BUS LILLE

Figure 21

Pressions de SO_2 en fonction de la température correspondantes aux équilibres X, Y et Z

III.2.3.2. Calcul de ΔG_f^o <2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$>

De l'équilibre W et des propriétés de Bi_2S_3 et de SO_2 on en déduit pour la réaction suivante :

$$6(Bi) + \frac{3}{2} S_2 + 9\ O_2 \longrightarrow <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$$

$$\Delta G_f^o <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = -\ 4\ 042\ 000 + 1\ 962\ T$$

III.2.3.3. Calcul de ΔG_f^o <4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$>

Les équilibres X et Y font intervenir tous les deux le sulfate 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$. Il est alors possible de tester la validité des résultats obtenus, puisque l'on peut ainsi calculer de deux manières différentes l'enthalpie libre de formation de l'oxysulfate 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

BUS LILLE

$$10(Bi) + \frac{3}{2} S_2 + 12\ O_2 \longrightarrow <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$$

A partir de l'équilibre X :

$$\Delta G_f^o <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = -\ 5\ 328\ 000 + 2\ 652\ T$$

A partir de l'équilibre Y :

$$\Delta G_f^o <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = -\ 5\ 093\ 000 + 2\ 428\ T$$

Le tableau XVIII permet de comparer les résultats à trois températures.

T, K	900	1000	1100
D'après l'équilibre X	- 2 941 200	- 2 676 000	- 2 410 800
D'après l'équilibre Y	- 2 907 800	- 2 665 000	- 2 422 200

TABLEAU XVIII

ΔG_f^o<4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$> en Joules

L'écart le plus important est observé aux basses températures (0,7 % à 900 K) ; il s'explique par l'imprécision des données relatives à Bi_2S_3, Bi_2O_3 et SO_3 et des difficultés rencontrées dans l'établissement de l'équilibre Z à cette température. A 1000 K et 1100 K l'accord est par contre meilleur. L'équilibre X étant le plus facile à obtenir nous retiendrons donc la première expression pour l'enthalpie libre de formation de l'oxysulfate $<4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$ à partir de (Bi), S_2 et O_2.

III.2.3.4. Calcul des enthalpies libres de formation des oxysulfates à partir de Bi_2O_3 et de $Bi_2(SO_4)_3$.

Des résultats précédents et des données relatives à $Bi_2(SO_4)_3$ (3) et Bi_2O_3 il est aisé d'en déduire l'enthalpie libre de formation des oxysulfates à partir de Bi_2O_3 et de $Bi_2(SO_4)_3$.

$$2(Bi) + \frac{3}{2} S_2 + 6\ O_2 \longrightarrow <Bi_2(SO_4)_3>$$

$$\Delta G_f^o <Bi_2(SO_4)_3> = -\ 2\ 739\ 000 + 1\ 385\ T$$

d'où :

(20) $$9<Bi_2O_3> + <Bi_2(SO_4)_3> \longrightarrow <9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$$

(21) $$4<Bi_2O_3> + <Bi_2(SO_4)_3> \longrightarrow <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$$

(22) $$2<Bi_2O_3> + <Bi_2(SO_4)_3> \longrightarrow <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$$

$$\Delta G_{20}^o = -\ 175\ 800 - 34,3\ T$$

$$\Delta G_{21}^o = -\ 358\ 300 + 181,1\ T$$

$$\Delta G_{22}^o = -\ 188\ 000 + 34,0\ T$$

Les enthalpies libres de formation des trois oxysulfates à 1000 K, rapportées à une mole de mélange $x\ Bi_2O_3 + y\ Bi_2(SO_4)_3$ (avec $x + y = 1$) sont portées sur la figure 22. Le sens de la

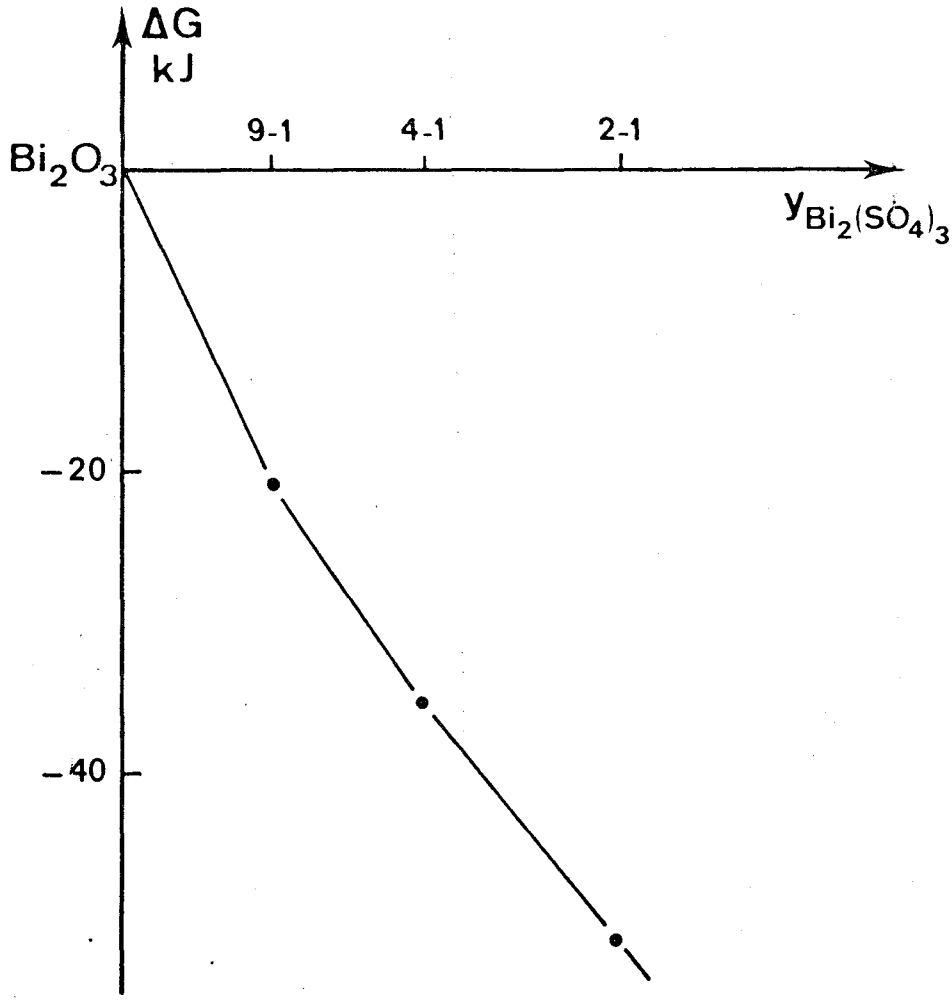


Figure 22

Enthalpie libre de formation d'une mole d'oxysulfate à 1000 K

concavité montre qu'à cette température chaque oxysulfate est stable par rapport à ses deux plus proches voisins.

Remarquons toutefois qu'aux températures supérieures à 1043 K, l'oxysulfate 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ est instable par rapport à ses deux plus proches voisins.

(23) $2<9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + 5<2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = 7<4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$

$\Delta G^o_{23} = -1\ 216\ 300 + 1\ 166\ T$

$(\Delta G^{o}_{23} > 0$ pour $T > 1043$ K)

Ce résultat est confirmé par l'analyse radiocristallographique qui montre que l'oxysulfate $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ a totalement disparu au-dessus de 1043 K pour laisser place au mélange $2<9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + 5<2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3>$

III.2.4. DECOMPOSITION DES OXYSULFATES DE BISMUTH

Contrairement aux sulfates de plomb, les sulfates de bismuth se décomposent facilement avec dégagement de SO_3. C'est cette décomposition qui rend d'ailleurs impossible la détermination des pressions de SO_2 à l'équilibre $Bi_2S_3 + Bi_2(SO_4)_3$ avec formation intermédiaire de l'oxysulfate $Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$ selon le schéma de la figure 23 et les réactions suivantes :

(U) $<Bi_2S_3> + 15<Bi_2(SO_4)_3> = 4<Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3> + 12\ SO_2$

(V) $<Bi_2S_3> + 2<Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3> = 3<2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + 12\ SO_2$

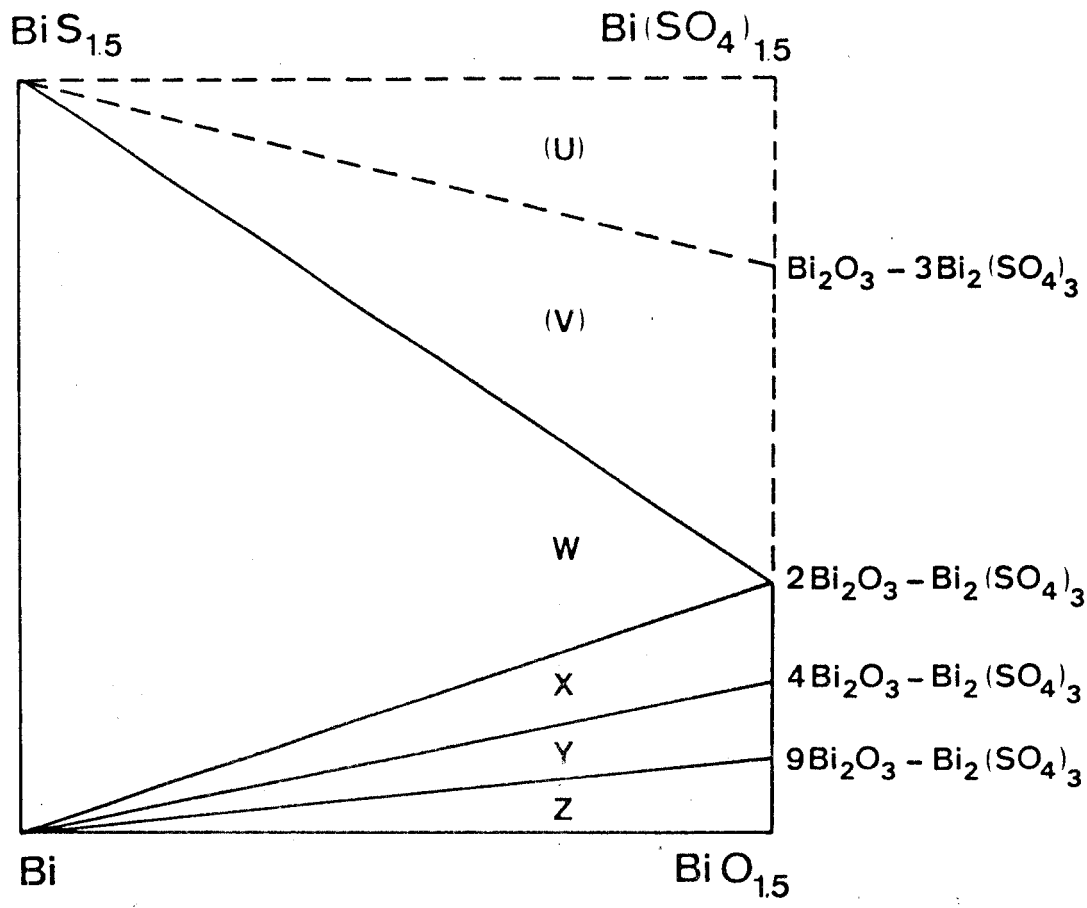


Figure 23

Représentation schématique du système Bi - S - O à 973 K

Il peut donc être intéressant de connaître les pressions de SO_3 en équilibre avec les différents oxysulfates en fonction de la température.

III.2.4.1. Enthalpies libres de décomposition des sulfates

L'existence des sulfates basiques de bismuth étant solidement établie, les étapes de la décomposition du sulfate de bismuth peuvent être représentées par la suite de réactions :

(24) $\frac{4}{3} <Bi_2(SO_4)_3> = \frac{1}{3} <Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

(25) $\frac{1}{5} <Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3> = \frac{4}{15} <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

(26) $\frac{5}{6} <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = \frac{1}{2} <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

(27) $\frac{2}{3} <4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = \frac{1}{3} <9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

(28) $\frac{1}{3} <9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = \frac{10}{3} <Bi_2O_3> + SO_3$

L'enthalpie libre de décomposition des trois oxysulfates les plus basiques, correspondant aux réactions 26, 27, 28, peut être déduite des mesures de pressions de SO_2

$$\Delta G^o_{26} = 247\ 530 - 147{,}0\ T$$

$$\Delta G^o_{27} = 450\ 240 - 341{,}3\ T$$

$$\Delta G^o_{28} = 328\ 570 - 197{,}8\ T$$

Les relations confirment naturellement l'instabilité de l'oxysulfate $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ aux températures supérieures à 1043 K.

$$\Delta G^o_{23} = 6(\Delta G^o_{26} - \Delta G^o_{27})$$

A ces températures, l'oxysulfate $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ se décompose directement avec formation du composé $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ suivant l'équilibre :

(29) $\frac{10}{21} <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> = \frac{1}{7} <9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

$$\Delta G^o_{29} = \frac{4}{7}\ \Delta G^o_{26} + \frac{3}{7}\ \Delta G^o_{27} = 334\ 410 - 230{,}1\ T$$

Il n'est malheureusement pas possible d'obtenir par la même méthode les expressions de ΔG^o_{24} et de ΔG^o_{25}. Nous pouvons seulement essayer de les évaluer en remarquant que les deux pics correspondant au départ de SO_3 dans les courbes d'analyse thermique différentielle et les pertes de poids lors de l'analyse thermogravimétrique se situent aux températures de 720 K et de 840 K. Ce résultat signifie simplement que les pressions de SO_3 relatives aux équilibres 24 et 25 deviennent importantes, tout en restant inférieures à l'atmosphère au voisinage de ces températures.

S'il n'est pas possible d'évaluer séparément ΔG^o_{24} et ΔG^o_{25} faute d'un nombre suffisant de données accessibles expérimentalement, il est néanmoins possible de calculer l'enthalpie libre de décomposition du sulfate neutre en sulfate basique $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ correspondant à l'équilibre métastable.

(30) $\frac{1}{2}\ Bi_2(SO_4)_3 = \frac{1}{6} <2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

$$\Delta G^o_{30} = \frac{3}{8}\ \Delta G^o_{24} + \frac{5}{8}\ \Delta G^o_{25}$$

Pour cela il suffit d'utiliser l'enthalpie de décomposition du sulfate neutre, calculée d'après les données de BARIN et KNACKE :

(31) $\frac{1}{3} <Bi_2(SO_4)_3> = \frac{1}{3} <Bi_2O_3> + SO_3$

$$\Delta G^o_{31} = 261\ 560 - 201{,}8\ T$$

Cet équilibre est naturellement métastable. L'équation 31 résulte d'une combinaison linéaire des équations 24 à 29.

Les droites représentatives de ces équilibres (figure 24) permettent de délimiter les domaines d'existence des oxysulfates, le sulfate $4\ Bi_2O_3.\ Bi_2(SO_4)_3$ n'existant plus au-dessus de 1043 K.

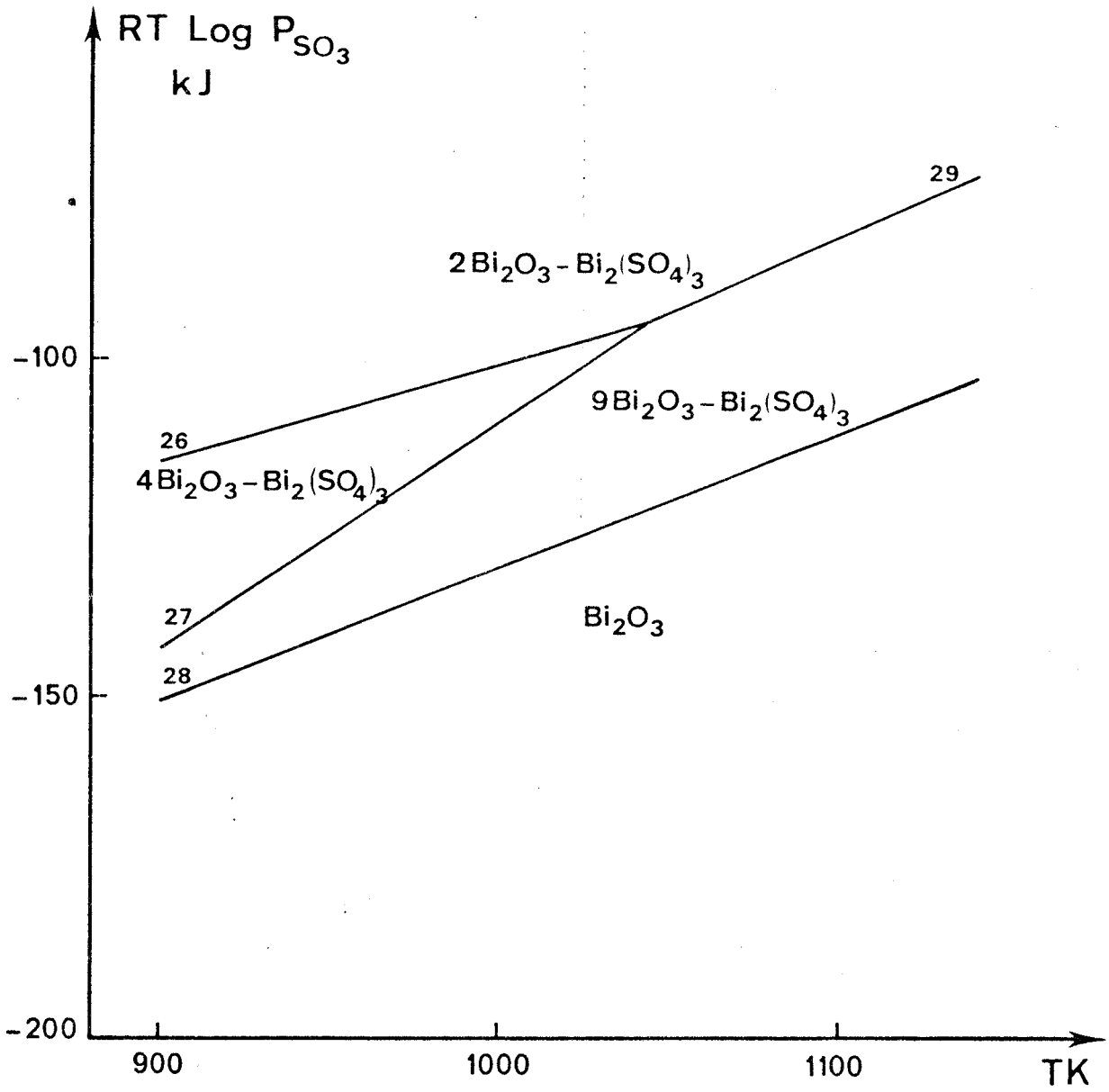


Figure 24

Pressions d'anhydride sulfurique relatives aux réactions de décomposition des oxysulfates 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$, 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ et 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

BUS LILLE

III.2.4.2. Etude par pile à électrolyte solide

L'examen de la décomposition des sulfates de bismuth peut être entrepris à l'aide d'une pile à électrolyte solide dont le schéma est identique à celui ayant servi à suivre la décomposition des sulfates de plomb. La chaîne utilisée est représentée par :

$$Ni/NiO \ / \ ZrO_2, \ CaO \ / \ x \ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3/Pt$$

avec x = 2, 4 et 9.

L'électrode en platine dont la mauvaise tenue au contact de l'oxyde de bismuth pur a été observé auparavant, n'est par contre, pas altérée par les oxysulfates de bismuth dans lesquels elle est trempée. En effet aucune attaque de l'électrode n'est constatée même après un usage prolongé. Les mélanges x $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ sont donc préparés au préalable par chauffage à 923 K. L'addition d'une très faible quantité de Fe_2O_3 favorise la décomposition des oxysulfates (10).

III.2.4.2.1. Décomposition de 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$

La décomposition de cet oxysulfate s'effectue avec formation d'oxyde de bismuth et dégagement de SO_3 :

$$(28) \qquad \frac{1}{3} \langle 9 \ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3 \rangle \longrightarrow \frac{10}{3} \langle Bi_2O_3 \rangle \quad + \quad SO_3$$

Les forces électromotrices mesurées en fonction de la température (figure 25) sont corrigées du potentiel créé par le couple métallique platine - nickel. Elles ne sont stables et reproductibles qu'au-dessus de 1030 K. A cette température, la pression de SO_3 correspondante est d'environ 5.10^{-7} atm. L'enthalpie libre de décomposition de 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ déduite des forces électromotrices est :

$$\Delta G^o_{28} = 297\ 700 - 170{,}7\ T$$

Cette relation n'est rigoureusement valable que dans l'intervalle de température étudié (940 - 1140 K). La comparaison des pressions d'anhydride sulfurique obtenues soit par déduction des mesures directes des

pressions de SO_2, soit par mesure des forces électromotrices, montre un assez bon accord entre les deux déterminations :

à 1000 K $P_{SO_3} = 1,47\ 10^{-7}$ atm (par P_{SO_2}), $P_{SO_3} = 2,31\ 10^{-7}$ atm (par pile)

à 1100 K $P_{SO_3} = 5,35\ 10^{-6}$ atm (par P_{SO_2}), $P_{SO_3} = 5,99\ 10^{-6}$ atm (par pile)

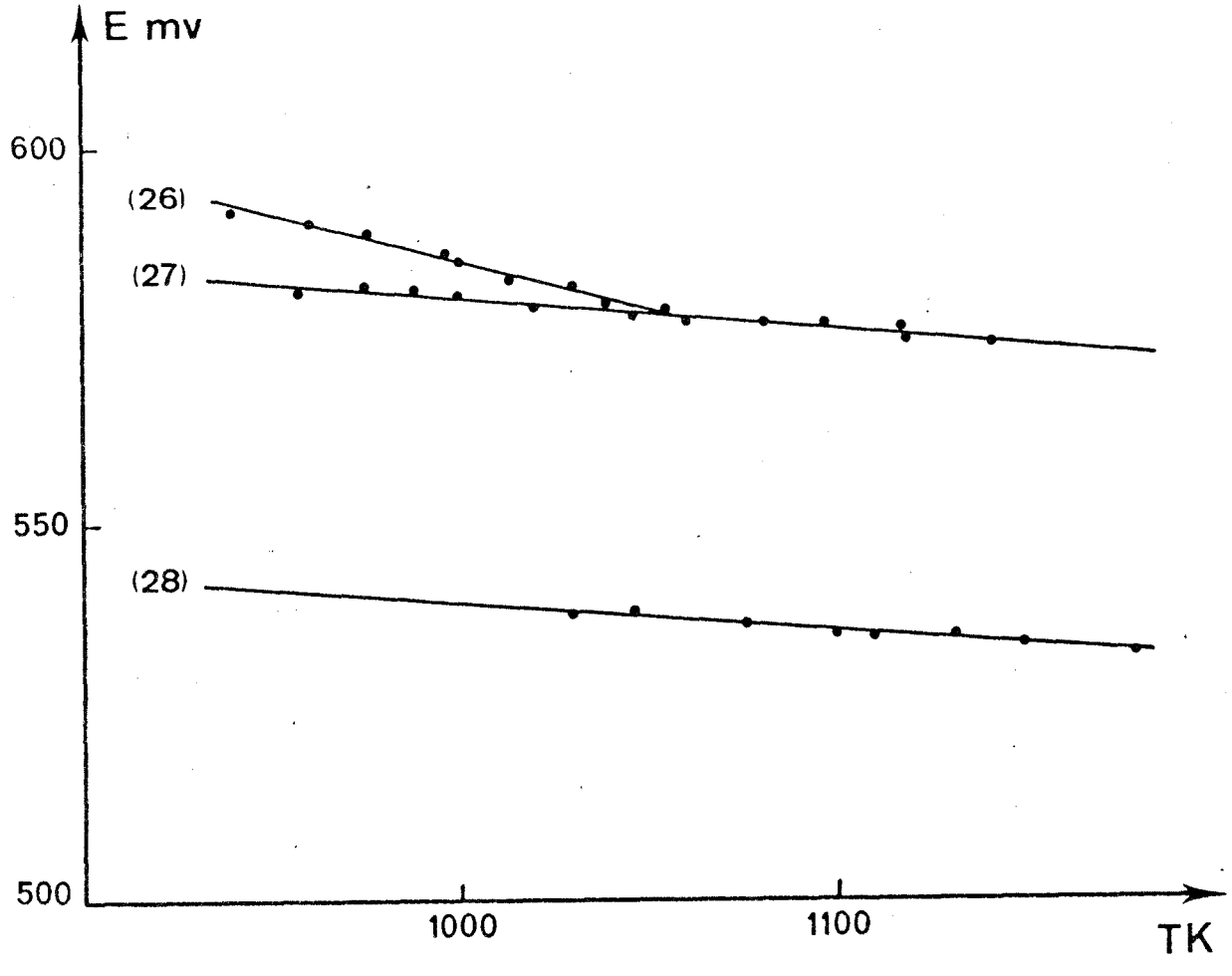


Figure 25

f.e.m. de la pile $Ni/NiO/ZrO_2\ CaO/Bi_2(SO_4)_3\ x\ Bi_2O_3/Pt$

III.2.4.2.2. Décomposition de $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$

Il se décompose au-delà de 970 K avec formation de l'oxysulfate $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

(27) $$\frac{2}{3}\langle 4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle \longrightarrow \frac{1}{3}\langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle + SO_3$$

Les forces électromotrices mesurées sont également portées sur la figure 25 après correction du potentiel créé par le couple Ni - Pt. On observe une variation de pente vers 1050 K provoquée par la disparition de l'oxysulfate $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$. Au-delà de cette température l'équilibre mis en jeu n'est plus l'équilibre 27 mais l'équilibre 29 de décomposition de $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ en $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ avec dégagement de SO_3.

(29) $$\frac{10}{11}\langle 2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle \longrightarrow \frac{1}{7}\langle 9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3\rangle + SO_3$$

Les deux expressions de l'enthalpie libre des réactions de décomposition déduites des forces électromotrices sont alors :

$$\Delta G^o_{27} = 256\ 270 - 148{,}9\ T$$

$$\Delta G^o_{29} = 274\ 240 - 170{,}4\ T$$

A 1000 K la pression de SO_3 régnant au-dessus du mélange $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ - $9\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$, déduite des forces électromotrices ($P_{SO_3} = 2{,}45\ 10^{-6}$ atm) est en bon accord avec celle obtenue précédemment des mesures de P_{SO_2} ($P_{SO_3} = 2{,}03\ 10^{-6}$ atm).

III.2.4.2.3. Décomposition de $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$

Le sulfate $2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ développe une pression de SO_3 appréciable dès 900 K puisque à cette température les forces électromotrices sont stables et reproductibles (figure 25). Il se décompose aux températures inférieures à 1043 K en l'oxysulfate $4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ suivant la réaction :

(26) $\frac{5}{6}<2\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> \longrightarrow \frac{1}{2}<4\ Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3> + SO_3$

A 1000 K la pression de SO_3 est de 6,96 10^{-6} atm, valeur très voisine de celle obtenue des mesures de P_{SO_2} (P_{SO_3} = 5,6 10^{-6} atm).

Au-delà de 1043 K l'oxysulfate 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ est instable et l'équilibre à considérer est l'équilibre 29 comme il a été observé précédemment. La pression de SO_3 à 1100 K est alors de 7,5 10^{-5}atm en assez bon accord avec la valeur déduite des mesures de P_{SO_2} (P_{SO_3} = 1,37 10^{-4} atm).

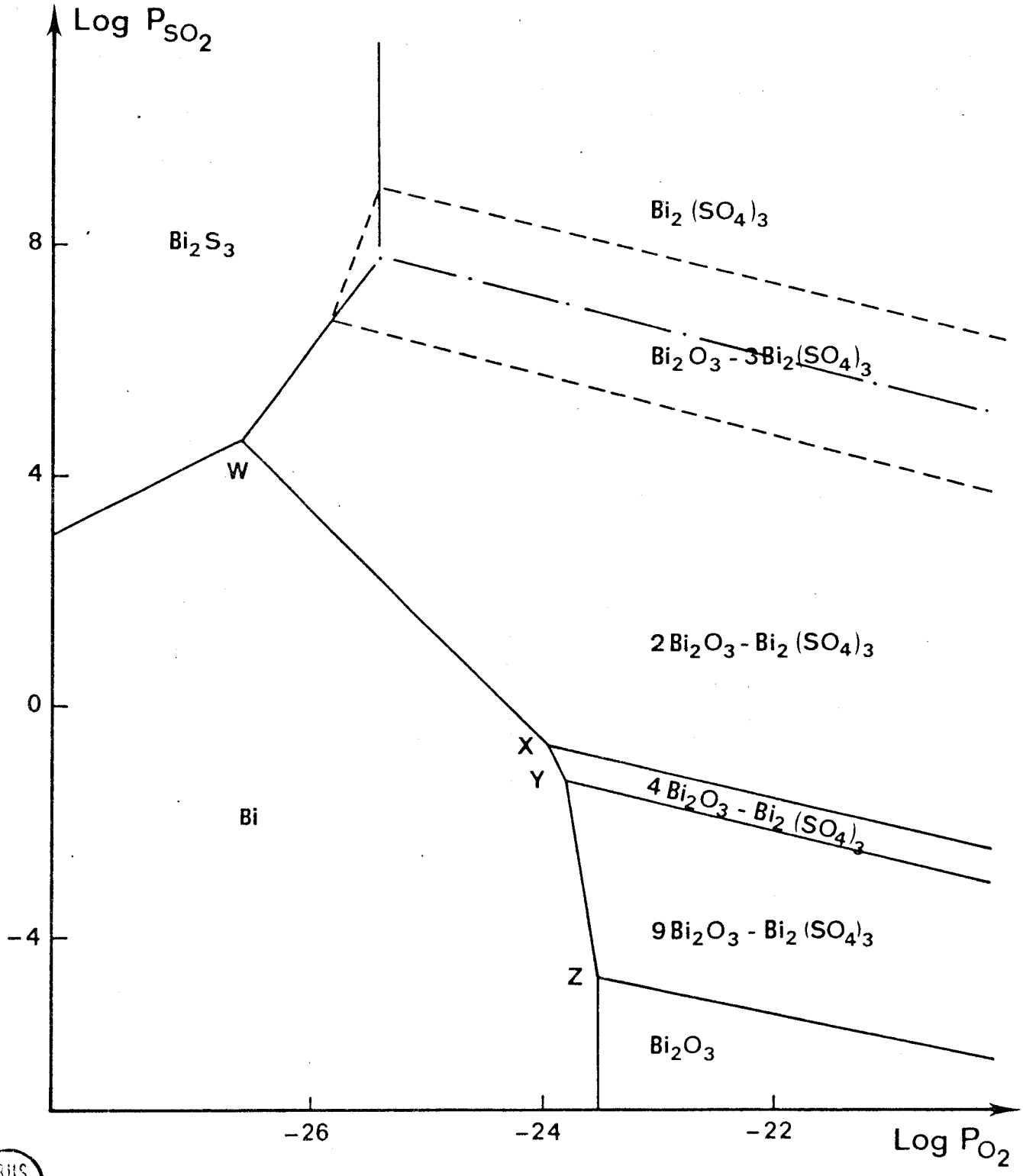
III-3. CONCLUSION : DIAGRAMME Log P_{SO_2} - Log P_{O_2}

L'étude du système Bi - S - O a permis de confirmer l'existence des oxysulfates de bismuth dont la décomposition a été suivie en fonction de la température. Il est alors possible de représenter les domaines d'existence de chacun d'eux sur un diagramme Log P_{SO_2} - Log P_{O_2}. La figure 26 représente un tel diagramme tracé à la température de 1000 K.

Le composé stable sous une pression de SO_2 de une atmosphère est l'oxysulfate 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ en bon accord avec l'observation expérimentale. Sur cette même figure sont également représentés les équilibres Bi - Bi_2O_3 et Bi - Bi_2S_3 qui délimitent le domaine de stabilité du bismuth métal.

Le domaine d'existence du sulfate mixte $Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$ n'a pas été représenté sur la figure en raison du manque de données, mais il se situe de part et d'autre de la ligne d'équilibre métastable entre 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)$ et $Bi_2(SO_4)_3$.

Les droites de la figure 26 caractérisent un équilibre bivariant. L'intersection de trois courbes bivariantes a lieu en un point qui correspond à un des équilibres univariants de la figure 23 à l'exception des équilibres U et V qui sont métastables à cette température. Les régions comprises entre deux courbes correspondent au domaine de stabilité d'un seul composé.



BUS LILLE

Figure 26

Diagramme Log P_{SO_2} - Log P_{O_2} relatif au système Bi - S - O à 1000 K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1) E.V. MARGULIS, N.S. GRISHANKINA et N.I. KOPYLOV, Russian J. of inorganic chemistry, t. 10, 1965, p. 1253.

(2) I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed. 1973.

(3) I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed. "Supplement" 1977.

(4) H.O. HOFMAN, W.A. WANJUKOV, Trans. A.I.M.E., t. 43, 1913, p. 523.

(5) R. SCHENK, F. SPECKMANN, Zeit. für Anorg. und allg. Chemie, t.206, 1932, p. 378.

(6) J.C. BOIVIN, Thèse Doctorat d'Etat, Lille, 1975.

(7) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La thermochimie en Métallurgie, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(8) D. CUBICCIOTTI, J. Phys. Chem., t. 66, 1962, p. 1205.

(9) J.V. HAPP, T.R.A. DAVEY, Inst. Mining. Met. Trans. Section C, t. 80, 1971, p. 190.

(10) J.M. SKEAFF, A.W. ESPELUND, Canadian Metallurgical Quaterly, t. 12, 1973, p. 445.

CHAPITRE IV

LE SYSTEME Pb - Bi - O

IV-1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le système oxyde de bismuth - oxyde de plomb a fait l'objet de nombreuses déterminations.

BELLADEN (1) signale l'existence de trois composés définis 4 Bi_2O_3.PbO ; 3 Bi_2O_3.PbO et Bi_2O_3.PbO.

BELYAEV et SMOLYNINOV (2) ne reconnaissent l'existence que du seul oxyde mixte 3 Bi_2O_3.2 PbO.

Une autre phase répondant à la formule 6 Bi_2O_3.PbO, signalée par SILLEN et AURIVILLIUS (3), est confirmée par LEVIN et ROTH (4).

Plus récemment une étude complète a été effectuée par BOIVIN (5, 6) qui a montré l'existence de cinq composés définis et de six solutions solides (figure 27):

- 6 Bi_2O_3.PbO, jaune pâle, cubique (a = 10,249 Å) stable jusque 968 K

- 3 Bi_2O_3.2 PbO, jaune orangé, dont la maille serait hexagonale de paramètres a = 6,32 Å, c = 11,98 Å, n'existe que jusque 883 K.

- 4 Bi_2O_3.5 PbO de structure inconnue, se décompose dès 863 K

- 3 Bi_2O_3.7 PbO de couleur jaune brun, possède un domaine d'existence limité s'étendant de T = 813 K à 870 K

- Bi_2O_3.3 PbO, le composé le plus riche en oxyde de plomb.

Les solutions solides, n'existent qu'à hautes températures juste au voisinage de la fusion. La solution solide α, riche en Bi_2O_3 existe sous deux variétés allotropiques, dont l'une est métastable. Bi_2O_3 peut dissoudre jusqu'à 15 % PbO.

La solution solide β possède également deux variétés allotropiques. La teneur en PbO peut être comprise entre 29 et 45 % en moles dans Bi_2O_3.

La solution solide γ n'existe qu'au-dessus de 94 % PbO.

Diagramme des phases Bi_2O_3 - PbO d'après BOIVIN (6)

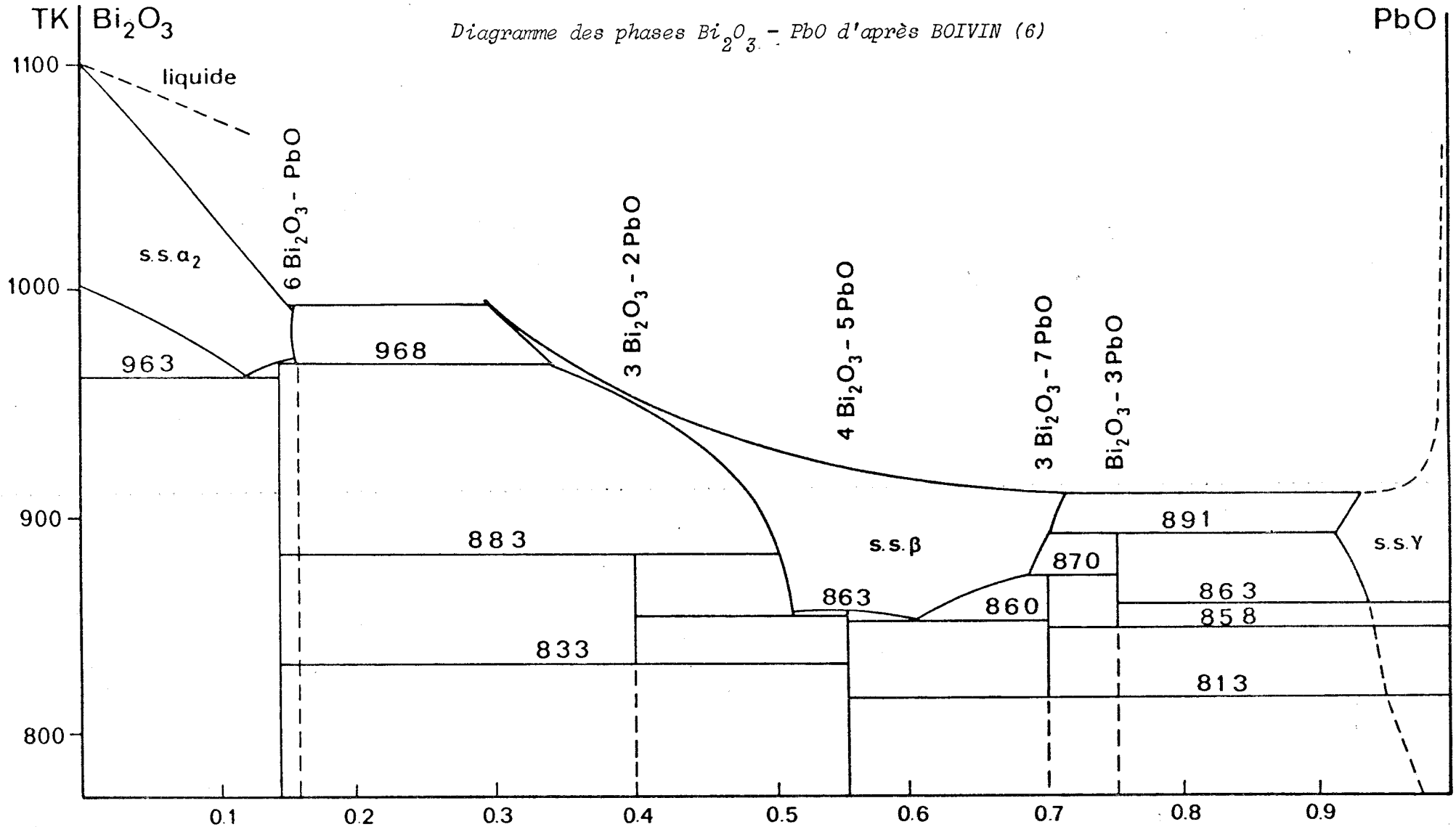


Figure 27

BUS LILLE

IV-2. EQUILIBRE Pb - PbO

IV.2.1. PbO SOLIDE

L'oxyde de plomb possède deux variétés allotropiques. La forme α, de couleur rouge, stable aux températures inférieures à 763 K. Au-dessus de cette température existe la variété β, jaune, qui fond à 1159 K.

L'enthalpie libre de formation de l'oxyde de plomb (7) est donnée par :

$$(Pb) + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \langle PbO \rangle_\alpha \qquad \Delta G^o_\alpha = 110\ T - 224\ 890$$

$$(Pb) + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow \langle PbO \rangle_\beta \qquad \Delta G^o_\beta = 107{,}5\ T - 223\ 000$$

Il est également possible d'accéder directement à ces grandeurs par mesure de forces électromotrices. Si on choisit le mélange Ni - NiO comme référence la pression d'oxygène à l'équilibre Pb - PbO sera supérieure à celle du couple Ni - NiO (8).

$$2\langle Ni \rangle + O_2 = 2\langle NiO \rangle \qquad \Delta G^o = 169{,}9\ T - 468\ 610$$

La réaction dans la pile se fait dans le sens :

$$\langle Ni \rangle + \langle PbO \rangle \longrightarrow \langle NiO \rangle + (Pb)$$

L'électrode de référence sera le nickel en équilibre avec NiO.

Les électrodes indicatrices doivent être inertes vis-à-vis de Pb et de PbO. Le platine convient très bien s'il n'est pas en contact avec le plomb liquide dans lequel il est très soluble. Le fer donne également satisfaction s'il ne trempe pas dans l'oxyde de plomb. Dans les deux cas on introduit un potentiel parasite avec l'électrode de nickel du compartiment de référence dont il faudra tenir compte lors des mesures (figure 28). Les piles peuvent fonctionner sous vide ou sous argon. La force électromotrice de la pile :

$$Ni \;/\; Ni - NiO \;/\; ZrO_2 - CaO \;/\; Pb - PbO \;/\; Fe$$

varie linéairement en fonction de la température. On en déduit l'expression de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde de plomb à partir de ses éléments (Pb liquide et O_2 gaz).

$$\Delta G_f^o \;\langle PbO \rangle = 96{,}23\ T - 214\ 000$$

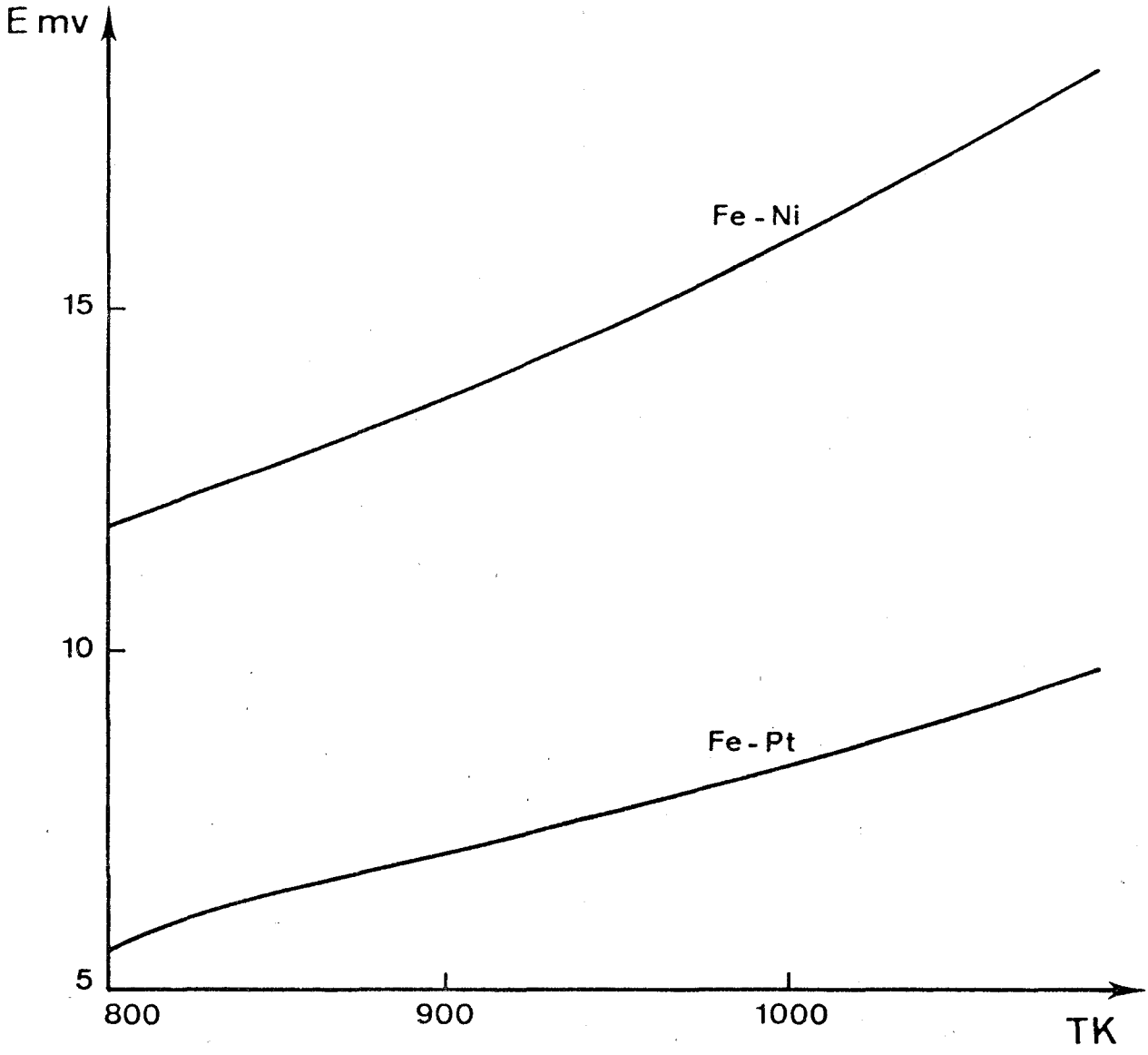


Figure 28

f.e.m. des couples métalliques Fe - Ni et Fe - Pt

La figure 29 permet de comparer les résultats expérimentaux aux données de KUBASCHEWSKI (7) et aux compilations plus récentes de BARIN et KNACKE (9).

L'accord est excellent dans l'intervalle de mesure.

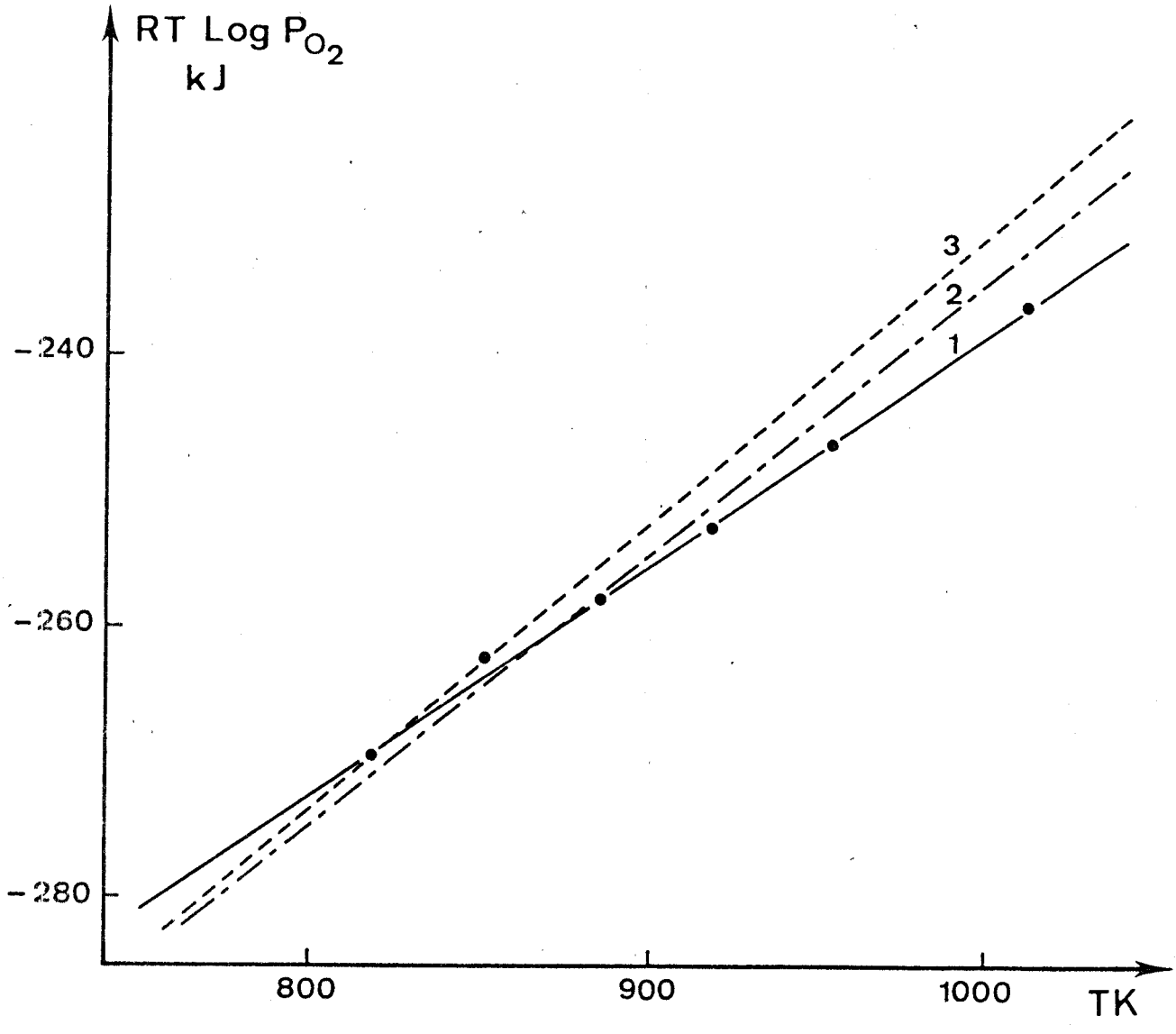


Figure 29

Pression d'oxygène à l'équilibre Pb - PbO en fonction de la température

IV.2.2. PbO LIQUIDE

Deux types de piles peuvent alors être utilisées :

- la pile avec électrolyte solide (zircone stabilisée) dont la conduction est purement ionique, mais qui présente l'inconvénient de résister assez mal à l'agressivité de PbO fondu.

- la pile à électrolyte liquide (en général l'oxyde fondu) est d'un emploi pratique, mais son inconvénient vient de ce que la conduction de l'électrolyte n'est jamais totalement ionique (10).

C'est ce dernier type de pile qui a été employé (figure 30). L'électrode indicatrice est constituée par du plomb liquide en équilibre avec son oxyde fondu. La prise de potentiel se fait au moyen d'un fil de fer isolé de l'oxyde par une gaine en alumine.

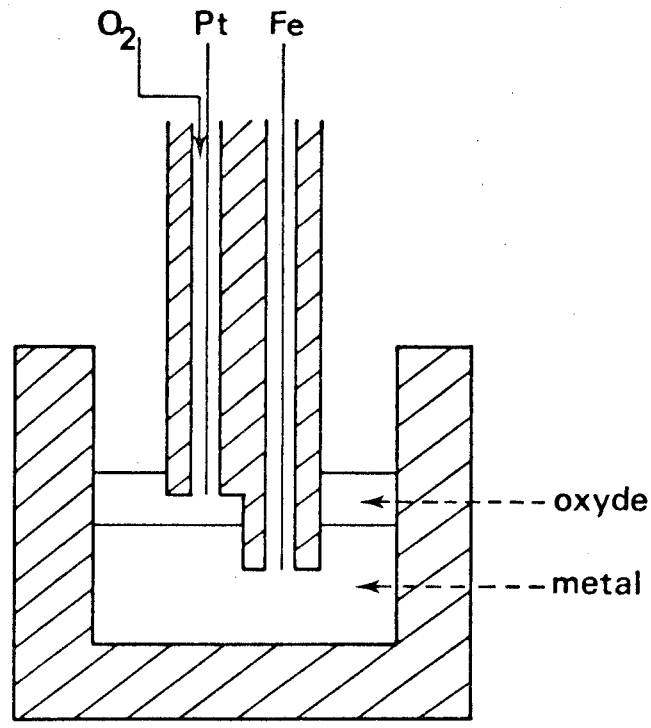


Figure 30

Schéma de la pile à électrolyte liquide : Fe / Métal / oxyde / Pt, O_2

L'électrode de référence est un fil de platine en contact avec l'oxyde de plomb fondu d'une part, et avec l'oxygène gazeux qui barbote à la surface d'autre part. L'électrode de platine doit affleurer à la sortie de l'oxygène par le trou d'une gaine en alumine de manière à assurer le contact triple platine - oxygène - oxyde.

Le schéma de la pile est :

Fe / Pb / (PbO) / Pt (P_{O_2} = 1 atm)

Le barbotage d'oxygène ne se fait qu'une fois l'oxyde de plomb fondu (T > 1159 K). Le débit du gaz n'influe pas sur les mesures dans un large domaine (autour de 2 l/h). L'équilibre est atteint très rapidement et une expérience dure en général deux heures. Il est important que les matériaux soient en alumine frittée en raison de sa bonne tenue au contact de l'oxyde de plomb fondu.

Les différences de potentiel observées permettent d'accéder à l'enthalpie libre de formation de PbO liquide.

$$(Pb) + \frac{1}{2} O_2 = (PbO)$$

$$\Delta G^o_f (PbO) = 91,49\ T - 205\ 150$$

Les valeurs de ΔG^o trouvées (figure 31) sont en excellent accord avec ceux de MINENKO et IVANOVA (12), ainsi qu'avec ceux de REMY (12) et SHIDDAR (13) obtenues à l'aide de dispositifs analogues. Les pressions d'oxygène à l'équilibre sont cependant légèrement supérieures à celles des tables de données thermodynamiques (14).

I.-3. EQUILIBRE Bi - Bi_2O_3

IV.3.1. FORMATION DE Bi_2O_3 SOLIDE

IV.3.1.1. Travaux antérieurs.

Les nombreux travaux effectués sur des systèmes à base d'oxyde de bismuth (5, 15, 16) ont permis de conclure à l'existence de trois phases dont deux seulement sont stables.

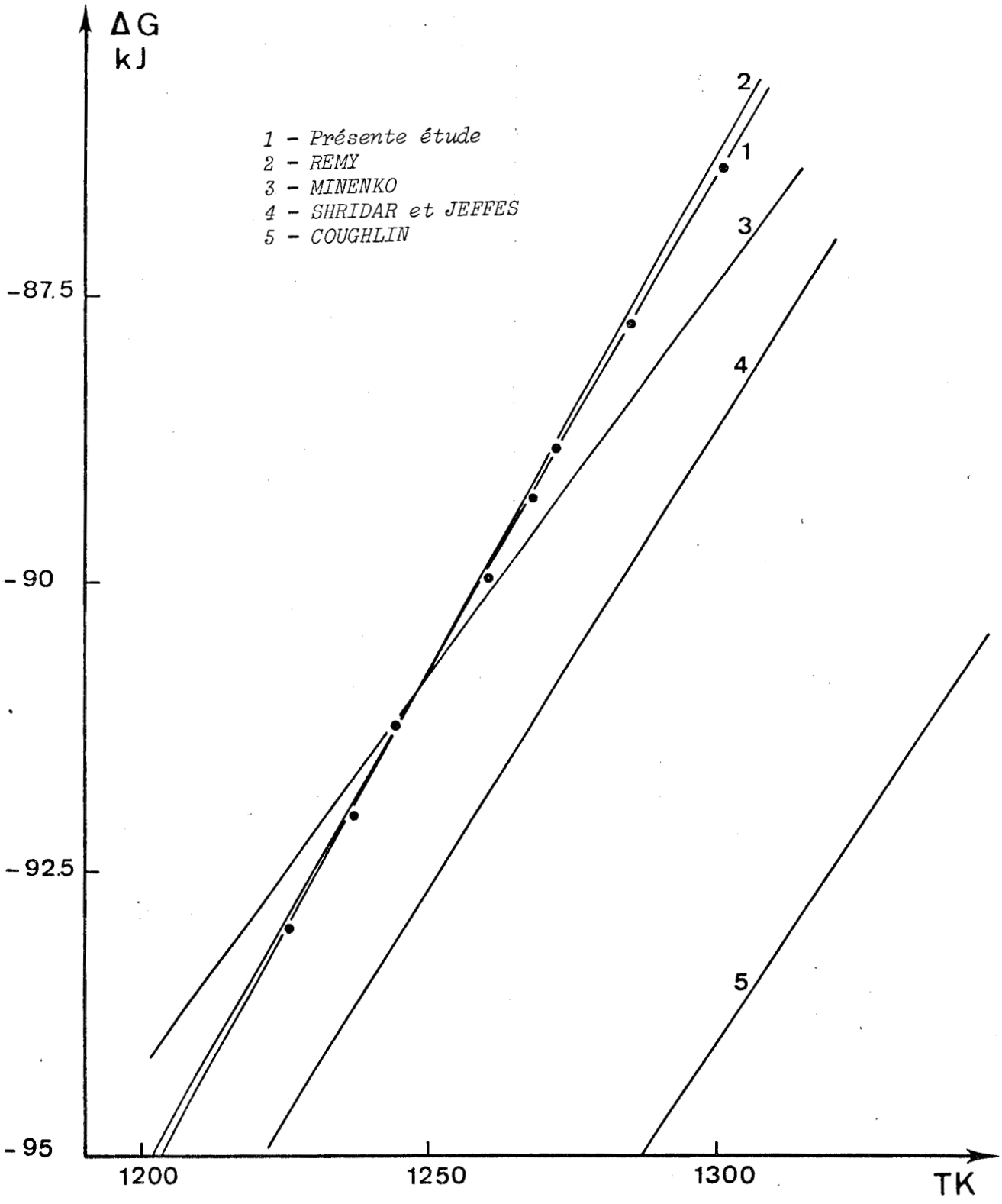


Figure 31

Enthalpie libre de formation de l'oxyde de plomb liquide

UNIS LILLE

- la forme α de symétrie monoclinique (a = 5,83 Å, b = 8,166 Å, c = 7,51 Å, β = 112°56) qui se transforme à 1003 K en une forme δ.

- la forme δ de symétrie cubique à face centrée (a = 5,52 Å)

- la forme β, métastable, de symétrie quadratique (a = 16,93 Å, c = 5,62 Å) peut être obtenue par refroidissement de la forme δ . Les conditions des transitions entre les différentes phases ont été précisées par FOMCHENKOV et collaborateurs (17). Les données thermodynamiques concernant l'oxyde de bismuth sont peu nombreuses et affectées d'incertidudes élevées, l'équilibre Bi - Bi_2O_3 étant difficile à mettre en évidence.

RAO et TARE (18, 19), CHATTERJI et SMITH (20) ont examiné cet équilibre respectivement entre 773 - 1023 K et 793 - 1093 K. Ils n'ont cependant pas mis en évidence la transition $\alpha \rightarrow \delta$ de Bi_2O_3 à 1003 K. BARIN et KNACKE (9) situent cette transition à 978 K et la fusion à 1097 K comme l'indique la figure 32. RAO et TARE ont mesuré l'enthalpie de fusion de Bi_2O_3 qu'ils trouvent égale à 26 840 J, en accord avec les anciennes données de ROSSINI (21), mais faible car cette valeur ne rend pas compte de la diminution du point de fusion de Bi_2O_3 en présence d'impuretés. Le travail a été repris par MEHROTRA et coll. (22) qui mettent en évidence la transition $\alpha \rightarrow \delta$ et proposent les expressions suivantes de l'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 :

$$\Delta G_f^o \ \langle\alpha\text{-}Bi_2O_3\rangle = 315{,}22\ T - 601\ 000$$

$$\Delta G_f^o \ \langle\delta\text{-}Bi_2O_3\rangle = 271{,}5\ T - 557\ 700$$

$$\Delta G_f^o \ (Bi_2O_3) = 217{,}78\ T - 498\ 900$$

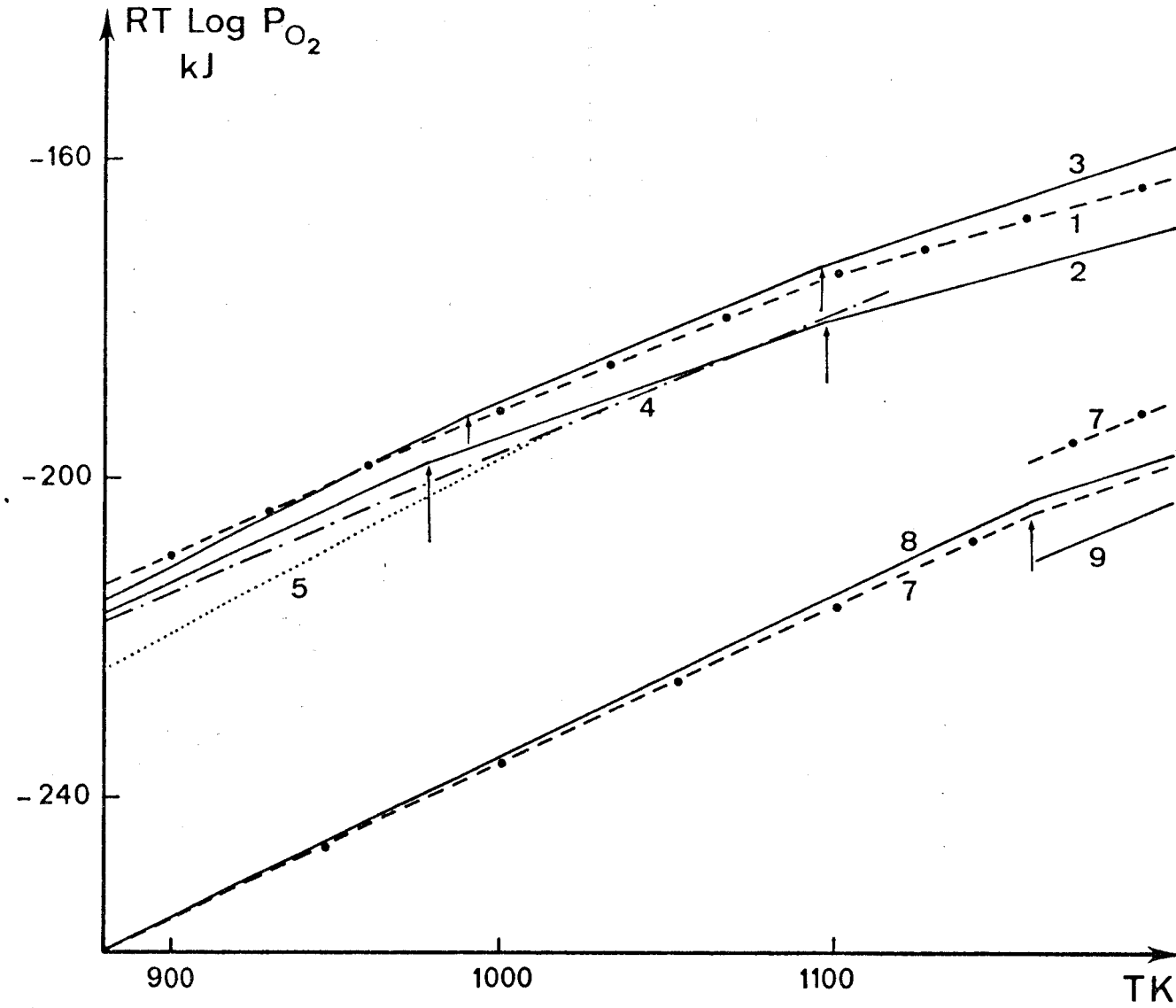
dont ils déduisent :

pour la transition $\alpha \rightarrow \delta$ $\Delta H_{tr.}$ = 43 300 J/mole

pour la transition $\delta \rightarrow$ liq ΔH_{fus} = 58 800 J/mole

IV.3.1.2. Résultats expérimentaux

Il nous a donc semblé nécessaire de reprendre ces mesures en utilisant les piles galvaniques qui nous ont déjà permis de préciser les grandeurs relatives à PbO. Les résultats pourront alors servir de



Equilibre Bi - Bi_2O_3

1 - Présente étude
2 - BARIN et KNACKE
3 - FROHBERG
4 - CHATTERJI
5 - RAO

Equilibre Pb - PbO

7 - Présente étude
8 - BARIN et KNACKE
9 - CODRON

Figure 32

Pressions d'oxygène à l'équilibre Pb-PbO et Bi-Bi_2O_3 entre 900 et 1200 K

BUS LILLE

de base pour le calcul ultérieur des grandeurs relatives aux oxydes mixtes de bismuth et de plomb. A cet effet, deux références ont été utilisées :

IV.3.1.3.1. Référence Ni - NiO

Le schéma de la pile est :

$$Ni \,/\, Ni - NiO \,//\, ZrO_2\ CaO \,//\, Bi_2O_3 - Bi \,/\, Fe$$

Il faudra bien entendu corriger les mesures de la différence de potentiel introduite par l'utilisation du fer et du nickel comme électrode (figure 28). Les pressions d'oxygène correspondant aux forces électromotrices mesurées sont reportées sur la figure 32. Les valeurs obtenues ne permettent pas la mise en évidence de la transition $\alpha \rightarrow \delta$ en raison des f.e.m. trop élevées.

IV.3.1.2.2. Référence Pb - PbO

Cette référence a l'avantage de fournir une pression d'oxygène plus proche de celle développée par Bi - Bi_2O_3. La différence de potentiel plus faible peut être mesurée avec une plus grande précision ce qui doit permettre de rendre la transition $\alpha - \delta$ de Bi_2O_3 plus facilement décelable. La chaîne utilisée est la suivante :

$$Fe \,/\, Pb - PbO \,//\, ZrO_2\ CaO \,//\, Bi_2O_3 - Bi \,/\, Fe$$

Les deux électrodes, en fer, ne sont attaquées ni par le plomb, ni par le bismuth. Il n'y a donc pas de force électromotrice parasite provoquée par la nature différente des électrodes. Les résultats, présentés sur la figure 33, font apparaitre la cassure correspondant à la transition $\alpha \rightarrow \delta$ de Bi_2O_3 au voisinage de 1000 K.

L'enthalpie libre de formation de Bi_2O_3 peut alors être calculée à partir des forces électromotrices mesurées par la relation suivante :

$$\Delta G_f^o < Bi_2O_3 > \quad = \quad 3\ \Delta G_f^o < PbO > \quad + \quad 6\mathcal{F}E$$

On obtient pour les deux branches de courbes de la figure 33 :

ΔG_f^o <α-Bi_2O_3> = 277,1 T - 564 400

ΔG_f^o <δ-Bi_2O_3> = 236,1 T - 523 500

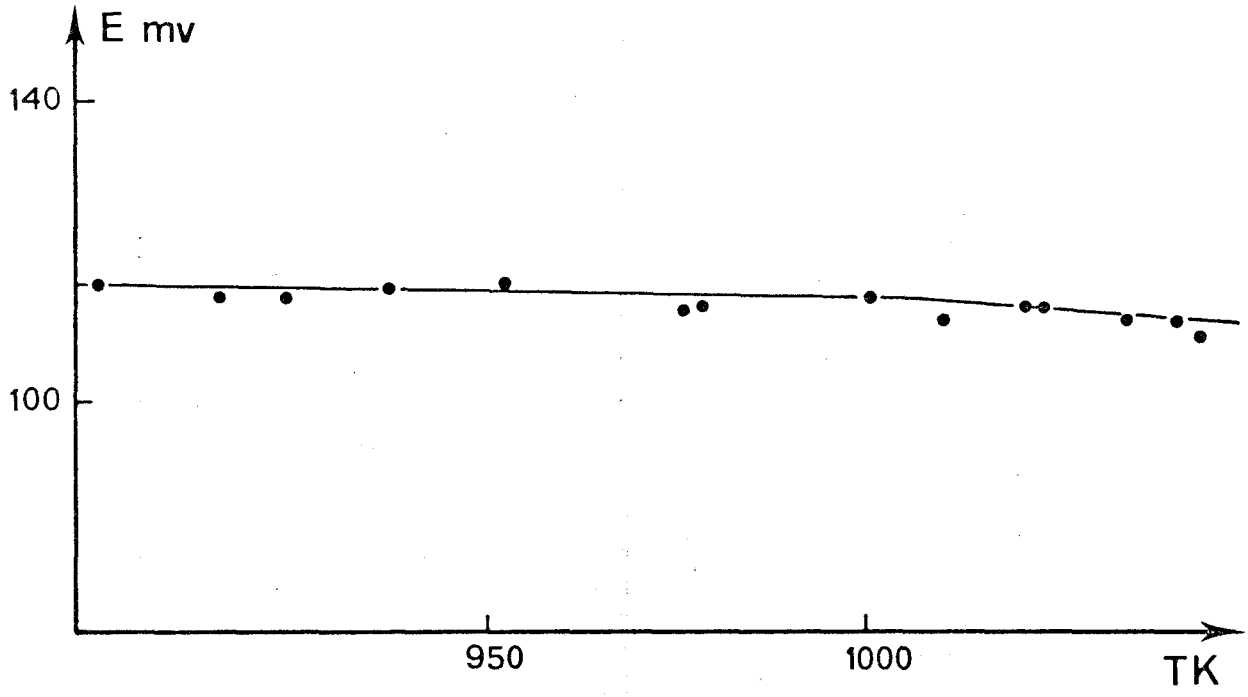


Figure 33

f.e.m. de la pile Fe/Pb-PbO/ZrO_2 CaO/Bi-Bi_2O_3/Fe

La variation de la pente de la courbe, qui correspond à la transition <α-Bi_2O_3> → <δ-Bi_2O_3> est obtenue à la température de 1003 K. Elle permet de déduire la chaleur dégagée par le changement de structure de l'oxyde de bismuth ΔH_{tr}^o = 40 950 J/mole.

Ceci est en bon accord avec la valeur de 41 420 J/mole déterminée par LEVIN et Mc DANIEL (23) et légèrement inférieure à celle proposée par RAO et TARE (56 900 J/mole) et MEHROTRA, FROHBERG et KAPOOR (43 300 J/mole).

IV.3.2. FORMATION DE Bi_2O_3 LIQUIDE

La f.e.m. de la pile :

$Fe / Bi - Bi_2O_3 / Pt, O_2$

a été mesurée entre 1173 et 1373 K par CODRON (24). La méthode est identique à celle employée précédemment pour déterminer l'enthalpie libre de formation de PbO liquide. Les différences de potentiel obtenues varient linéairement avec la température mais sont entâchées d'une incertitude élevée en raison de l'agressivité très importante de l'oxyde de bismuth liquide vis-à-vis du platine (6) et surtout de l'alumine du creuset. Il n'est pas également démontré que l'oxyde de bismuth liquide soit un conducteur purement ionique. Les pressions d'oxygène mesurées dans de telles conditions se sont révélées plus élevées que celles habituellement admises. Une autre solution réside dans l'utilisation de zircone stabilisée :

La f.e.m. de la pile :

$Ni / Ni - NiO // ZrO_2, CaO // Bi-Bi_2O_3 / Fe$

permet d'atteindre directement la pression d'oxygène à l'équilibre $Bi - Bi_2O_3$ connaissant celle de Ni - NiO. Nos résultats conduisent à l'expression :

$$\Delta G_f^o (Bi_2O_3) = 182\ T - 461\ 900$$

Il faut cependant remarquer que lorsque la température devient trop importante, les forces électromotrices augmentent anormalement, l'agressivité de Bi_2O_3 devenant trop grande. Il n'a alors été tenu compte que des premières mesures qui sont stables et répondent aux critères de réversivilité (Figure 32).

A la fusion (1098 K) la variation d'enthalpie qui s'ensuit est égale à 61 570 J/mole. Cette valeur, proche de celle déterminée expérimentalement par MEHROTRA (58 800 J/mole) ou admise par BARIN et KNACKE (25) (59 830 J/mole) est supérieure à celle des déterminations antérieures (7, 21, 23).

IV.3.3. DISCUSSION DES RESULTATS

BOIVIN (6) a montré que la solubilité de PbO dans α-Bi_2O_3 était négligeable. Par contre δ-Bi_2O_3 est susceptible de dissoudre jusqu'à 15 % PbO en moles.

Le premier composé défini rencontré après l'oxyde de bismuth dans le diagramme Bi_2O_3 - PbO est l'oxyde mixte $PbBi_{12}O_{19}$, stable jusqu'à 968 K. Au-dessus de cette température, il subit une transition allotropique avec formation de la solution solide δ, le phénomène étant analogue à une fusion à l'état solide. Le solvus issu du point de transition α Bi_2O_3 $\rightarrow$ δ Bi_2O_3 à 1003 K peut être retrouvé par intégration de la relation de VAN'THOFF :

$$\frac{d \text{ Log } a_{Bi_2O_3}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

En prenant pour ΔH_{tr} $<Bi_2O_3>$ la valeur déterminée expérimentalement et en supposant la solution solide idéale, les résultats obtenus sont :

T	1003	990	980	970	960
$x_{Bi_2O_3}$	1	0,94	0,89	0,85	0,80

La comparaison avec l'expérience (figure 34) montre un écart sensible qui ne peut être attribué qu'à une erreur dans l'évaluation de l'enthalpie de transition ou à la non idéalité de la solution solide δ.

La première hypothèse est peu vraisemblable compte tenu de la concordance avec les résultats antérieurs les plus dignes de confiance. La seconde hypothèse doit donc être retenue. En effet, il semblerait plus logique de considérer la solution solide δ, non pas comme un mélange Bi_2O_3 - PbO, mais plutôt comme un mélange $Bi_{0,15}$ - PbO. Si l'on suppose à nouveau la solution idéale, la courbe devient :

T K	1003	990	980	970	960
$x_{Bi_{0,15}}$	1	0,97	0,94	0,92	0,9

en meilleur accord avec les résultats expérimentaux comme le montre la figure (34).

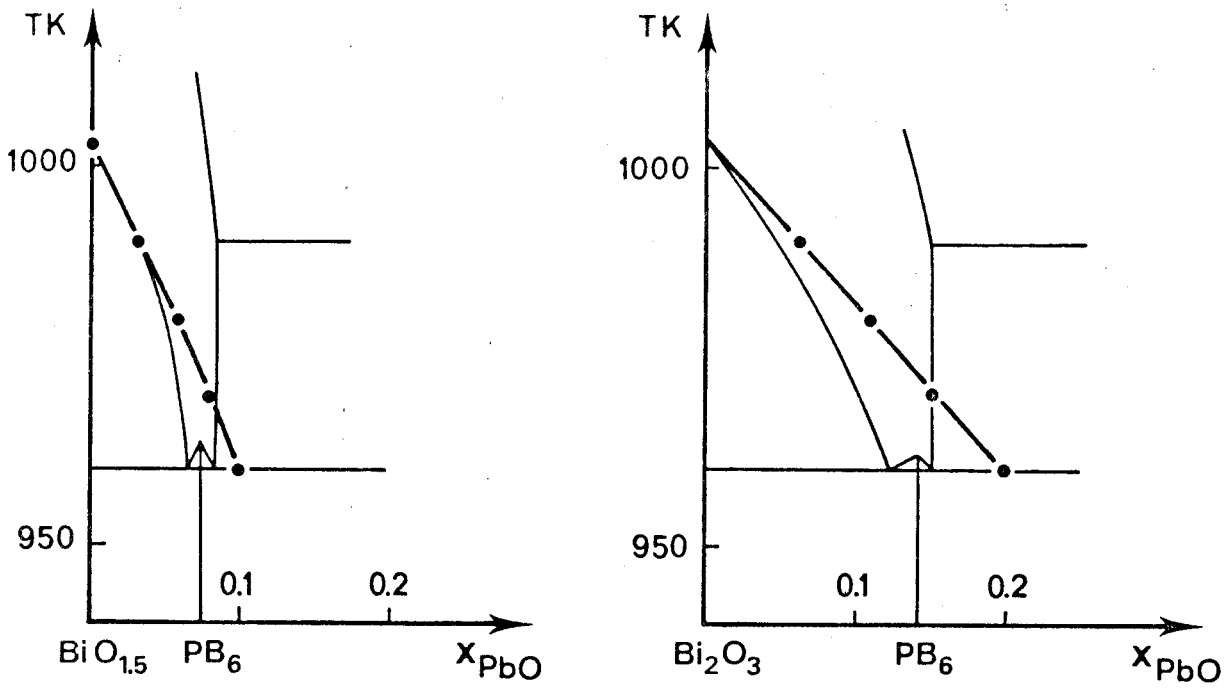


Figure 34

—— *Résultats expérimentaux (BOIVIN)*

●— *Résultats calculés*

En conclusion, ces considérations permettent de confirmer l'enthalpie de transition $\alpha \rightarrow \delta$ de l'oxyde de bismuth.

$$\Delta H^{o}_{\alpha\rightarrow\delta} = 40\ 950 \text{ J/mole}$$

Ce résultat joint au diagramme de phase du système Bi_2O_3 - PbO au voisinage de l'oxyde de bismuth est compatible avec le modèle d'une solution solide de PbO dans Bi_2O_3 considérée comme un mélange idéal d'ions Pb^{2+} et Bi^{3+} dans un réseau cubique à faces centrées d'ions O^{--}.

IV-4. LE SYSTEME Pb - Bi - O A L'ETAT SOLIDE

Les phases de ce système et leur domaine d'existence sont maintenant bien connus. Cependant la littérature ne signale aucune étude thermodynamique à l'état solide.

IV.4.1. METHODES D'ETUDE UTILISEES

IV.4.1.1. Mesures d'équilibre

Une méthode simple consiste à étudier les équilibres entre oxydes mixtes et alliages par analyse radiocristallographique et chimique des phases en présence. Ceci peut être réalisé en faisant réagir soit :

- un métal et un oxyde pur
- un métal et un mélange d'oxydes
- un alliage et un oxyde pur

Après réaction, les oxydes mixtes peuvent se trouver en équilibre avec un seul métal. C'est le cas le plus simple, mais il suppose une grande différence d'électronégativité entre les deux métaux, ce qui n'est pas vérifié par le plomb et le bismuth. Les oxydes ou mélanges d'oxydes sont alors en équilibre avec un alliage.

IV.4.1.2. Mesures de forces électromotrices

La mesure des forces électromotrices constitue la seconde technique utilisable pour atteindre les enthalpies libres de formation des oxydes mixtes par réaction de Bi_2O_3 sur PbO. La formation d'une phase liquide aux températures supérieures à 893 K nous interdit de mettre en oeuvre cette technique dans un large domaine. Cependant les piles construites en utilisant l'un des deux oxydes pur ont fourni des mesures stables et cohérentes même au-dessous de 873 K. Il est parfaitement possible de remplacer les oxydes purs par un mélange d'oxydes en équilibre avec un alliage.

La chaîne de mesure peut donc être représentée par :

$$Fe \,/\, Pb,\ PbO \,//\, ZrO_2\ CaO \,//\, PbO\text{-}Bi_2O_3,\ Pb\text{-}Bi \,/\, Fe$$

L'utilisation de la référence Pb - PbO permet de s'affranchir des phénomènes parasites.

Le mélange d'oxyde est préalablement chauffé pendant 48 heures à la température de travail. Ce traitement permet de former les composés définis en équilibre et a pour effet secondaire intéressant de diminuer la résistance interne de la pile (26).

IV.4.2. LE SYSTEME Pb - Bi - O A 873 K

A cette température existent les trois composés définis : $PbBi_{12}O_{19}$, $Pb_2Bi_6O_{11}$ et $Pb_3Bi_2O_6$ ainsi que les deux solutions solides β et γ.

Le tracé du diagramme (figure 35) fait apparaître les domaines triphasés suivants :

1 - Bi_2O_3, $PbBi_{12}O_{19}$, alliage A (1 % Pb)

2 - $PbBi_{12}O_{19}$, $PbBi_6O_{11}$, alliage B (4,5 % Pb)

3 - $Pb_2Bi_6O_{11}$, solution solide β ($\frac{Pb}{Pb + Bi} = 0{,}34$), alliage C (7,5 % Pb)

4 - Solution solide β ($\frac{Pb}{Pb + Bi} = 0{,}53$), $Pb_3Bi_2O_6$, alliage D (13 % Pb)

5 - $Pb_3Bi_2O_6$, solution solide γ ($\frac{Pb}{Pb + Bi} = 0{,}89$), alliage E (23 % Pb)

Entre les domaines triphasés s'intercalent des domaines biphasés dans lesquels coexistent un alliage et un oxyde ou un alliage et l'une des deux solutions solides β ou γ .

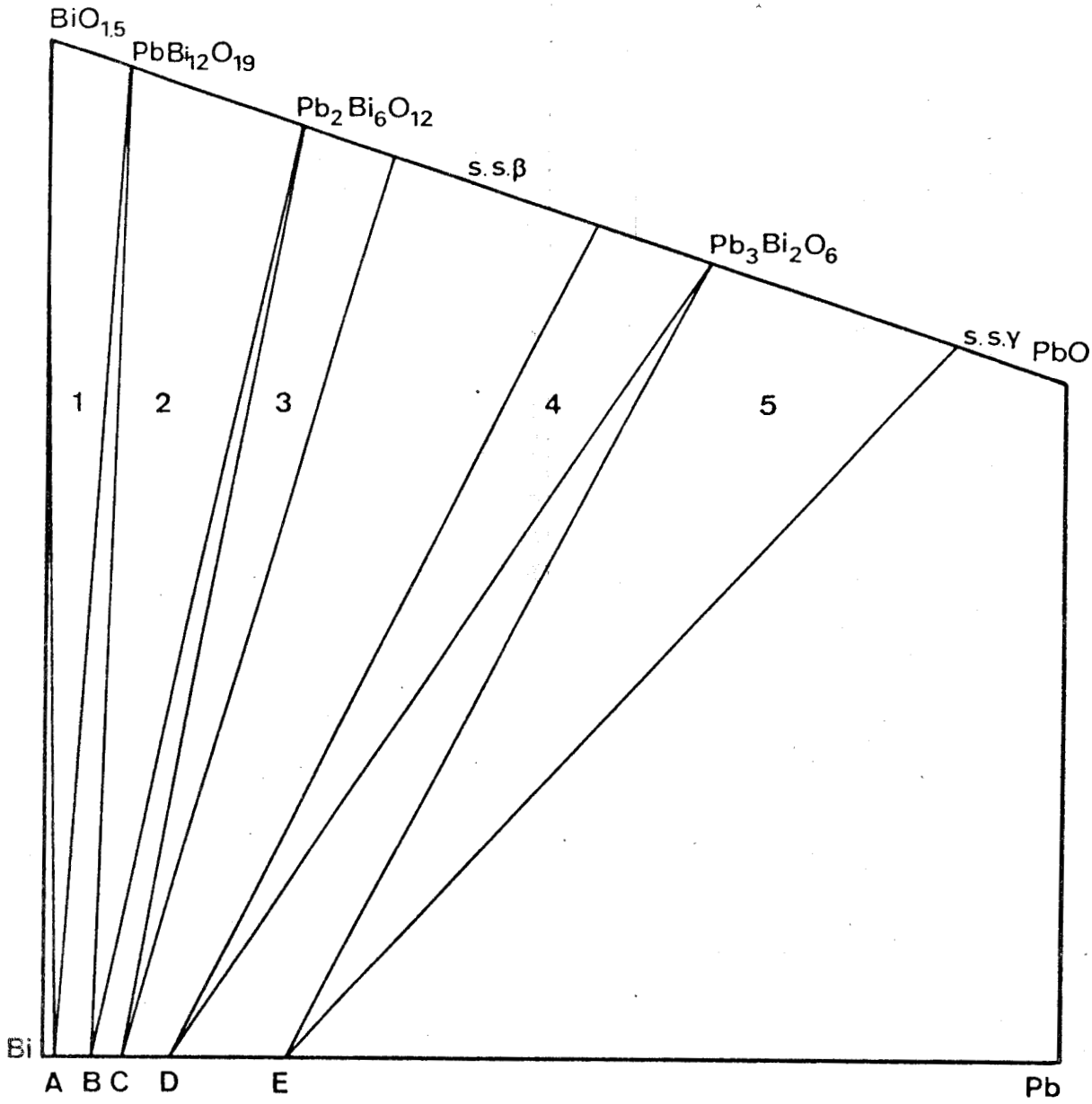


Figure 35

Le système Pb - Bi - O à 873 K

IV.4.2.1. Enthalpie libre de formation de $PbBi_{12}O_{19}$

Considérons l'équilibre :

$$(Pb) + \frac{19}{3} \langle Bi_2O_3 \rangle = \frac{2}{3} (Bi) + \langle PbBi_{12}O_{19} \rangle$$

$$\Delta G^o = RT \text{ Log } \frac{a_{Pb}}{a_{Bi}^{2/3}} = \Delta G_f^o \langle PbBi_{12}O_{19} \rangle - \frac{19}{3} \Delta G_f^o \langle Bi_2O_3 \rangle$$

BUS LILLE

La composition de l'alliage étant celle du point A et connaissant par ailleurs les relations activité - composition dans les alliages plomb - bismuth (27), il vient :

$$\Delta G^{o}_{(873\ K)} = -\ 38\ 400\ J$$

et

$$\Delta G^{o}_{f}\langle PbBi_{12}O_{19}\rangle = 2\ 101\ kJ \quad \text{à } 873\ K$$

L'enthalpie libre de formation de $PbBi_{12}O_{19}$ à partir de ses oxydes est une grandeur plus significative :

$$6\langle Bi_2O_3\rangle + \langle PbO\rangle = \langle PbBi_{12}O_{19}\rangle$$

$$\Delta G^{o}_{f}\langle 6\text{-}1\rangle = -\ 17\ 900\ J$$

IV.4.2.2. <u>Enthalpie libre de formation de $Pb_2Bi_6O_{11}$</u>

Elle est déduite de l'équilibre :

$$11\langle PbBi_{12}O_{19}\rangle + 27(Pb) = 19\langle Pb_2Bi_6O_{11}\rangle + 18(Bi)$$

$$\Delta G^{o} = RT\ Log\ \frac{a^{27}_{Pb}}{a^{18}_{Bi}} = -\ 716{,}2\ kJ$$

or

$$\Delta G^{o} = 19\ \Delta G^{o}_{f}\ \langle Pb_2Bi_6O_{11}\rangle - 11\ \Delta G^{o}_{f}\ \langle PbBi_{12}O_{19}\rangle$$

d'où :

$$\Delta G^{o}_{f}\langle Pb_2Bi_6O_{11}\rangle = -\ 1\ 254\ kJ \quad \text{à } 873\ K$$

D'où l'enthalpie libre de formation de $Pb_2Bi_6O_{11}$ à partir de ses oxydes :

$$3\langle Bi_2O_3\rangle + 2\langle PbO\rangle = \langle Pb_2Bi_6O_{11}\rangle$$

$$\Delta G^{o}_{f}\ \langle 3\text{-}2\rangle = -\ 18\ 800\ J$$

IV.4.2.3. <u>Enthalpie libre de formation de $Pb_3Bi_2O_6$</u>

L'équilibre mis en jeu est :

$$2(Bi) + 6\langle PbO\rangle = \langle Pb_3Bi_2O_6\rangle + 3(Pb)$$

En supposant l'activité de PbO saturé en Bi_2O_3 égale à sa fraction molaire dans la solution solide PbO - $BiO_{1,5}$ (x_{PbO} = 0,89 à 873 K).

$$\Delta G^o = - RT \text{ Log } \frac{a^3_{Pb}}{a^2_{Bi} \cdot a^6_{PbO}} = + 31\ 900 \text{ J}$$

$$\Delta G^o_f <Bi_2Pb_3O_6> = \Delta G^o + 6\ \Delta G^o_f <PbO>$$

$$= - 733,7 \text{ kJ}$$

D'où l'enthalpie libre de formation à partir des oxydes :

$$<Bi_2O_3> + 3<PbO> = <Pb_3Bi_2O_6>$$

$$\Delta G^o_f <1-3> = - 20\ 600 \text{ J}$$

IV.4.3. MESURES DES FORCES ELECTROMOTRICES

Les résultats expérimentaux obtenus à 873 K au moyen de la chaîne :

Fe, Pb - PbO // ZrO_2 CaO // alliage, oxyde / Fe

sont rassemblés dans le tableau XIX et les pressions d'oxygène calculées comparées à celles déduites des équilibres métal - oxyde établis précédemment.

Equilibre	$Bi-Bi_2O_3$	1	2	3	4	5	Pb-PbO
E_{mv}	116	115,6	114,5	113,3	110	109,9	0
- RT Log P_{O_2} (pile)	215 000	215 350	215 760	216 230	217 500	217 540	260 000
- RT Log P_{O_2} équilibre		217 050	217 900	218 890	222 470	229 340	

TABLEAU XIX

Pressions d'oxygène à 873 K relatives à divers équilibres dans le diagramme Pb-Bi-O. Les équilibres 1 à 5 sont précisés au début du paragraphe IV.4.2.

Ces résultats font apparaître un bon accord entre les pressions d'oxygène déduites des équilibres de phases et celles obtenues des mesures des forces électromotrices. Elles varient peu lorsque l'on passe du côté bismuth au côté plomb du diagramme, ce qui traduit les affinités relativement proches du plomb et du bismuth pour l'oxygène.

IV-5. LE SYSTEME Pb - Bi - O A L'ETAT LIQUIDE

L'étude des mélanges fondus PbO - Bi_2O_3 présente d'énormes difficultés en raison de leur agressivité vis-à-vis de tout matériau mis à leur contact. La solubilité de l'alumine interdit la détermination directe du liquidus dans le diagramme des phases (6). CODRON (24) traduit sous forme analytique les relations activité - composition dans le liquide, mais en négligeant la présence d'alumine dans le bain et en faisant l'hypothèse simplificatrice que le métal en équilibre avec l'oxyde est le bismuth pur, ce que l'expérience ne vérifie que pour les laitiers dont la teneur en plomb est inférieure à 50 %.

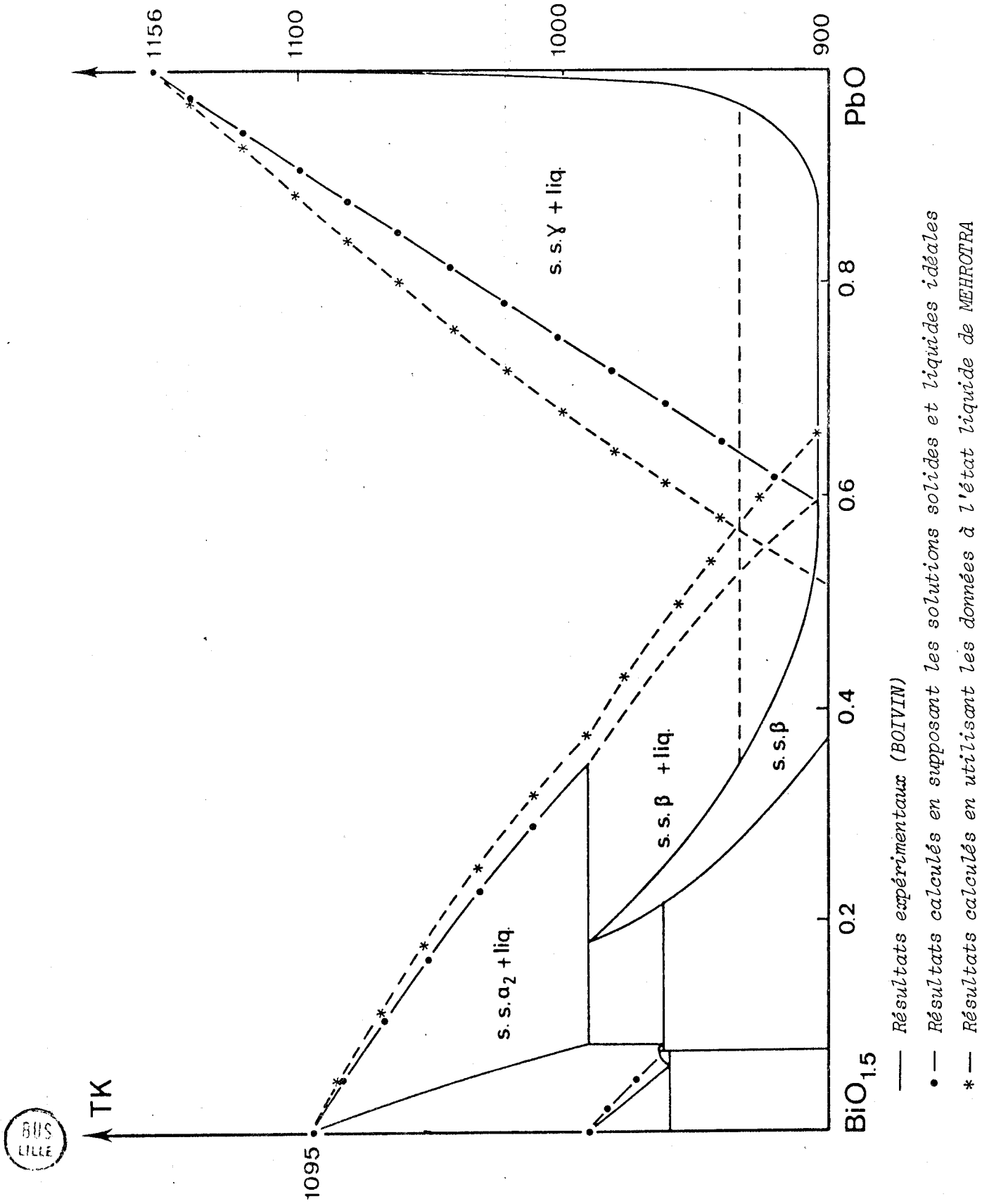
Il est néanmoins possible de vérifier l'allure générale du liquidus du diagramme PbO - Bi_2O_3 en supposant dans un premier temps l'idéalité de la solution liquide, hypothèse vraisemblable compte tenu des propriétés très voisines des deux métaux.

Les branches du liquidus issues de PbO et de $BiO_{1,5}$ ont été calculées d'après la relation :

$$\text{Log}\ \frac{x_l}{x_s} = \frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right)$$

x_l et x_s représentant respectivement la fraction molaire du liquide et du solide à l'équilibre. Dans le cas de PbO, $x_s = 1$ au-dessus de 973 K. Les résultats ainsi calculés sont portés sur la figure 36. La température eutectique minimale est en bon accord avec l'observation.

MEHROTRA (28, 29) a déterminé les activités de PbO et Bi_2O_3 dans le liquide à 1173 K et a observé une déviation négative à la loi de RAOULT. Ces résultats peuvent également s'exprimer, en supposant le mélange liquide formé de PbO et de $BiO_{1,5}$, par une relation entre x_{Bi}, composition du métal et $x_{BiO_{1,5}}$ composition de l'oxyde (figure 37).



BUS LILLE

Figure 36

Diagramme $BiO_{1,5}$ - PbO

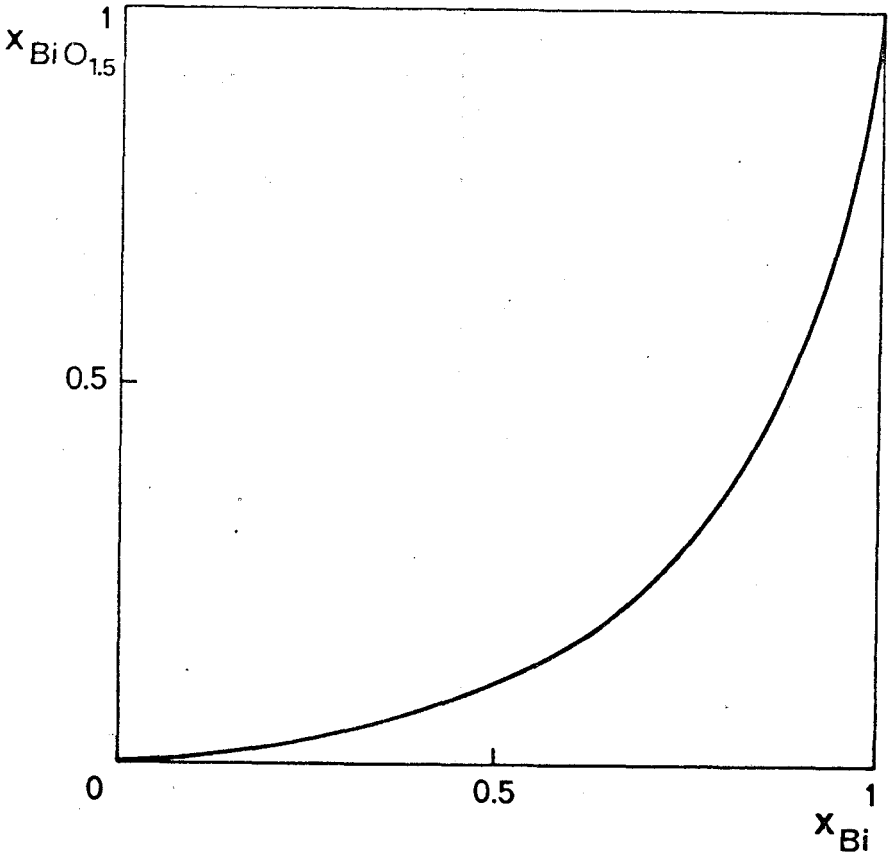


Figure 37

Relation entre $x_{BiO_{1,5}}$ et x_{Bi} à 1173 K d'après MEHROTRA (28, 29)

En supposant les relations activité - composition valables en-dessous de 1173 K, il est également possible de redessiner le liquidus et de faire la comparaison avec les prévisions précédentes (figure 36).

Le déplacement important du liquidus ne peut être seulement attribué à la répulsion des atomes de même nature mais également à une erreur importante provoquée par la dissolution non négligeable d'alumine et d'oxyde de calcium dans le mélange liquide. L'hypothèse de l'idéalité, compte tenu de la nature très proche du plomb et du bismuth et de la meilleure concordance des résultats calculés avec l'observation, est à retenir.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

(1) L. BELLADEN, Gaz. Chem. Ital., t. 52, 1922, p. 160.

(2) I.N. BELYAEV, N.P. SMOLYNINOV, Zh. Neorg. Khim., t. 2, 1962, p. 1126.

(3) L.G. SILLEN, AURIVILLIUS, Nature, t. 155, 1945, p. 305.

(4) E.M. LEVIN, R.S. ROTH, J. Research Nat. Bur. Stand., t. 2, 1964, p. 68.

(5) J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, sec. C, t. 267, 1968, p. 532.

(6) J.C. BOIVIN, Thèse d'Etat, Lille, 1975.

(7) O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, La thermochimie en métallurgie, Ed. Gauthier-Villars, 1964.

(8) J. CHIPMAN, J. Pure App. Chem., t. 5, 1962, p. 361.

(9) I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed., 1973.

(10) M. FICHEUX, P. PERROT, Compt. Rend. Section C, t. 281, 1975, p. 631.

(11) V.I. MINENKO, N.S. IVANOVA, Ukr. Khim. Zh., t. 29, 1963, p. 1160.

(12) J. REMY, Thèse 3ème cycle, Lille, 1971.

(13) R. SHIDAR, J.H.E. JEFFES, Trans. Inst. Min. Met. Section C, t. 76, 1967, p. 44.

(14) J.P. COUGHLIN, U.S. Bur. of Mines, 542, 1954.

(15) P. CONFLANT, Thèse 3ème cycle, Lille, 1975.

(16) R. GUILLERMO, P. CONFLANT, J.C. BOIVIN et D. THOMAS, Rev. Chim. Minér., t. 15, 1978, p. 153.

(17) FOMCHENKOV, A.A. MALER et N.A. GRACHEVA, Izv. Ak. Nauk. SSSR, Neorg. Mat., t. 10, 1974, p. 2020.

(18) A.V.R. RAO, V.B. TARE, J. Electrochem. Soc. India, t. 22, 1973, p. 20.

(19) A.V.R. RAO, V.B. TARE, Scripta Met., t. 5, 1971, p. 807.

(20) D. CHATTEJI, J.V. SMITH, J. Electrochem. Soc., t. 120, 1973, p. 889.

(21) F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFEE, Nat. Bur. Stand., 1952.

(22) G.M. MEHROTRA, M.G. FROHBERG et M.L. KAPOOR, Z. Phys. Chem., t. 99, 1976, p. 304.

(23) E.M. LEVIN, C.L. Mc DANIEL, J. Res. N.B.S., 69 A, 1965, p. 237.

(24) B. CODRON, P. PERROT et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sci. Sec. C, t. 274, 1972, p. 398.

(25) I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed. "Supplement" 1977.

(26) C. SABY, Thèse 3ème cycle, Lille, 1972.

(27) Z. MOSER, Z. Metallik, t. 64, 1973, p. 40.

(28) G.M. MEHROTRA, M.G. FROHBERG et M.L. KAPOOR, Z. Metall., t. 67, 1976, p. 186.

(29) G.M. MEHROTRA, M.G. FROHBERG et M.L. KAPOOR, Canadian Metal. Quat., t. 15, 1976, p. 215.

CHAPITRE V

LE SYSTEME Pb - Bi - S

Dans ce système, seul le diagramme binaire Pb - S, déjà rencontré, est bien connu. Le diagramme binaire Bi - S a été établi par CUBICCIOTTI (1) qui a également mesuré les pressions partielles de soufre au-dessus des solutions de soufre dissous dans le bismuth (2). Malheureusement, le diagramme des phases proposé est en désaccord avec celui de HAPP et DAVEY (3) et permet de calculer une enthalpie de fusion du sulfure Bi_2S_3 environ quatre fois plus faible que les valeurs déterminées ultérieurement, trouvées généralement dans les tables. La solubilité du soufre dans le bismuth liquide a, de ce fait, dû être redéterminée. Le diagramme des phases PbS - Bi_2S_3 a fait l'objet de plusieurs examens (4 à 8) dont le résultat d'ensemble peut être schématisé sur la figure 38. La solubilité maximale de Bi_2S_3 dans PbS est de 11 % en moles tandis que la solubilité inverse, très faible n'excède pas 2 % en moles de PbS dans Bi_2S_3.

Les sulfures mixtes mis en évidence (8) sont :

9 PbS . 2 Bi_2S_3	à fusion non congruente	(1104 K)
2 PbS . Bi_2S_3	à fusion non congruente	(1078 K)
PbS . Bi_2S_3	à fusion congruente	(1022 K)
PbS . 2 Bi_2S_3	stable entre 956 K et 1008 K.	

V.1. LE SYSTEME Pb - S

Le diagramme des phases a été discuté § II.1.2.

V.1.1. DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES

- Formation de PbS solide

$$(Pb) + \frac{1}{2} S_2 = \langle PbS \rangle$$

$$\Delta G_f^o = - 157\ 230 + 80\ T$$

- Fusion de PbS

$$\Lambda_{fus.} = 37\ 920 \text{ J/mole}$$

- Sublimation de PbS

$$\Lambda_{sub.} = 245120 - 25{,}52\ T \text{ J/mole}$$

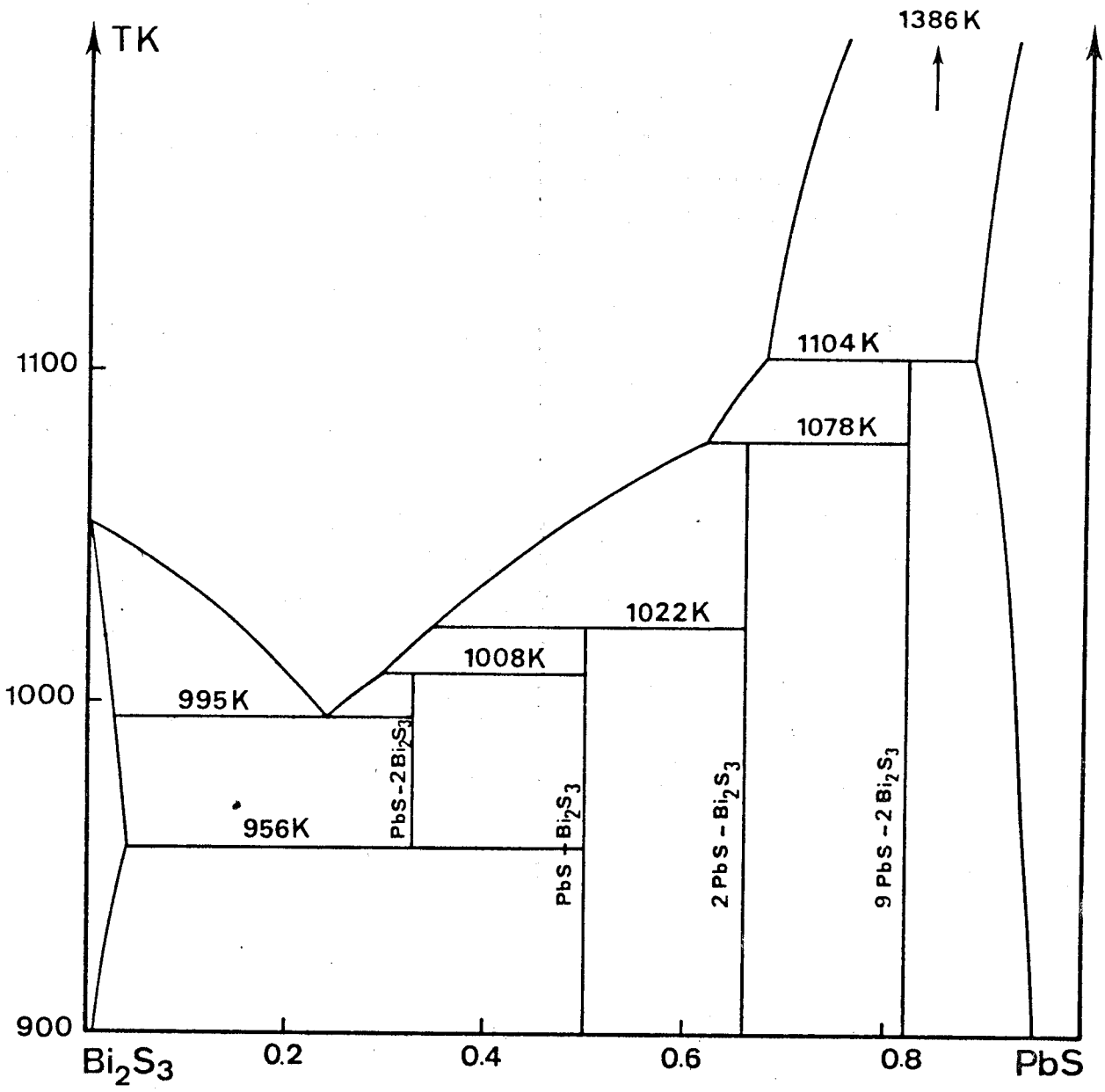


Figure 38

Diagramme des phases PbS-Bi_2S_3 d'après G.G. GOSPEDINOV et coll.

BUS LILLE

- Solubilité du soufre dans le plomb liquide

Nous utiliserons l'expression de GUERLACH et GRIGEL (9) en bon accord avec les résultats de BLANK et WILLIS (10) :

$$\text{Log } x_S = - \frac{7790}{T} + 8{,}14$$

x_S : fraction molaire de soufre dans le plomb.

V.1.2. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME D'ELLINGHAM

Lorsque le plomb liquide est en équilibre avec PbS solide, il est possible de confondre RT Log P_{S_2} avec 2 ΔG_f^o <PbS> dans les seuls cas où la solubilité du soufre dans le plomb liquide est suffisamment faible pour que l'activité du plomb puisse être assimilée à l'unité, ce qui n'est vérifié qu'aux températures inférieures à 600 K (fig. 39). Au delà de cette température, la pression de soufre à l'équilibre (Pb) - <PbS> est calculée par :

$$RT \text{ Log } P_{S_2} = 2\ \Delta G_f^o \langle PbS \rangle - 2\ RT \text{ Log } a_{Pb}$$

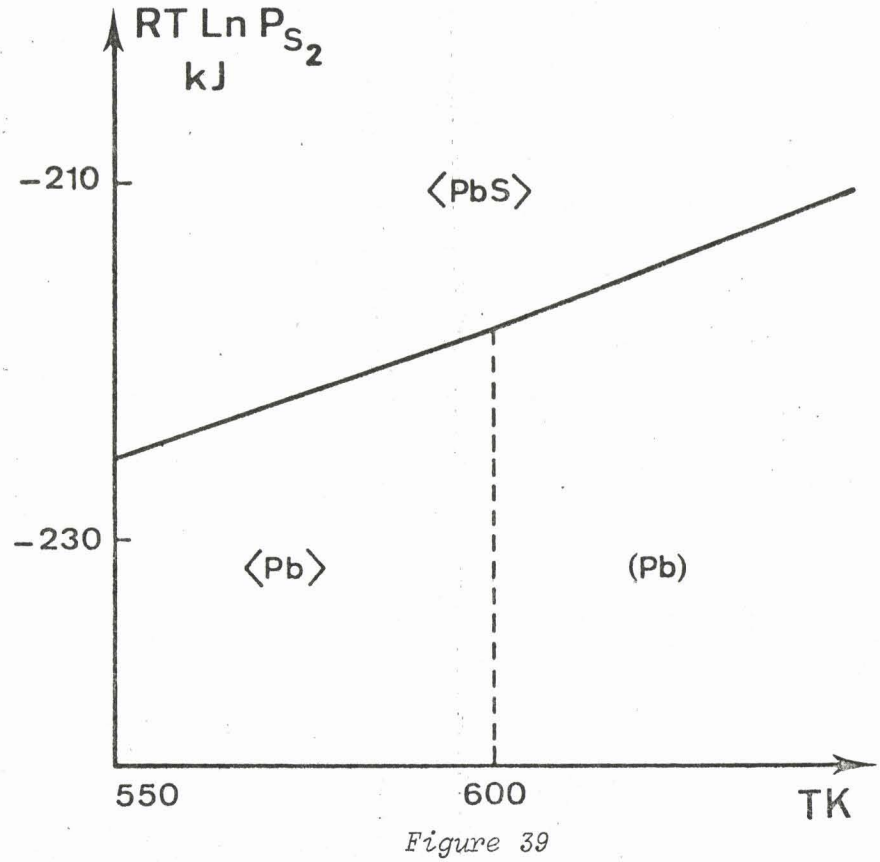
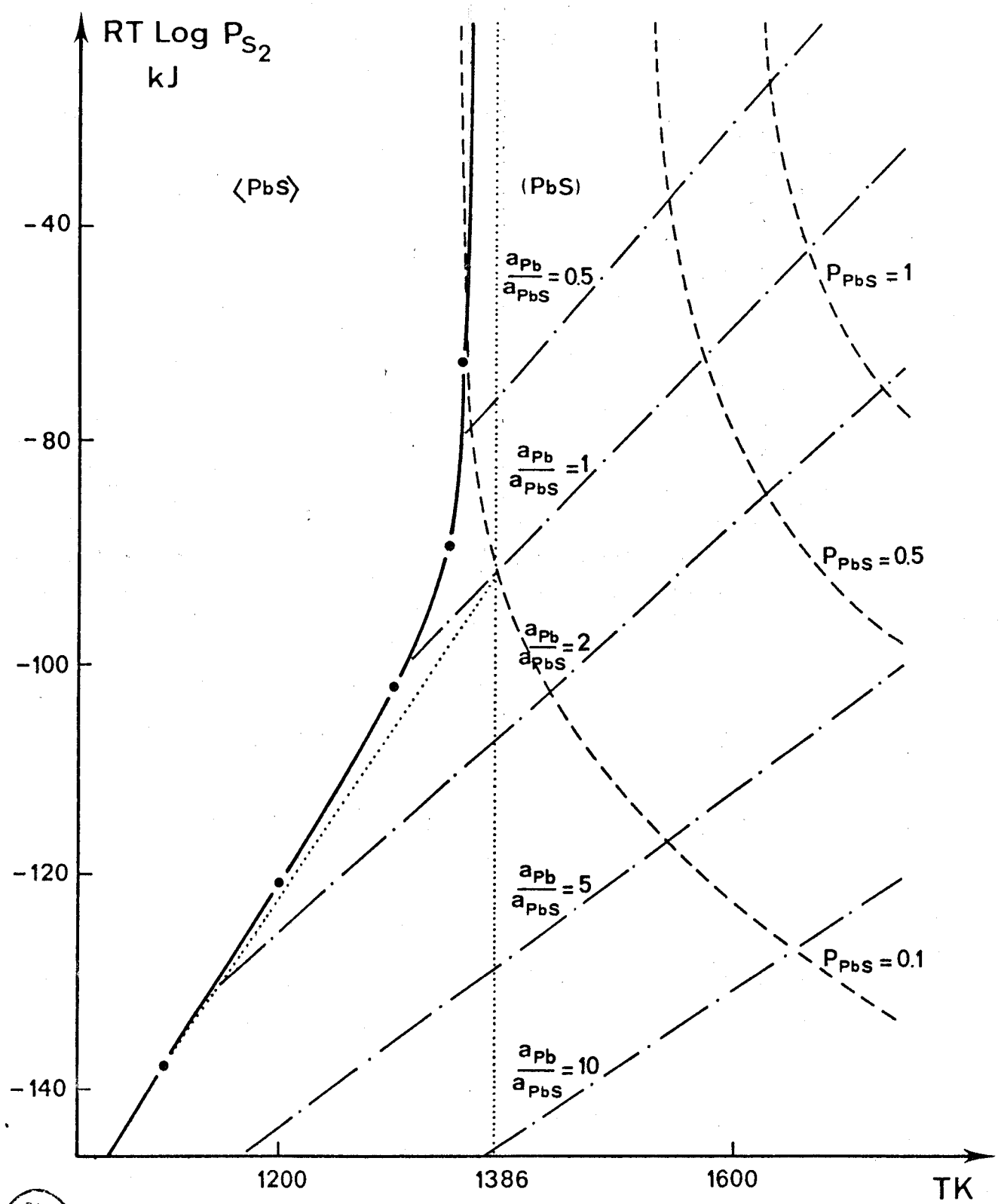


Figure 39

Variation de la pression de soufre en fonction de la température pour l'équilibre Pb - PbS de 550 à 650 K



BUS LILLE

Figure 40

Diagramme d'ELLINGHAM relatif à Pb - PbS

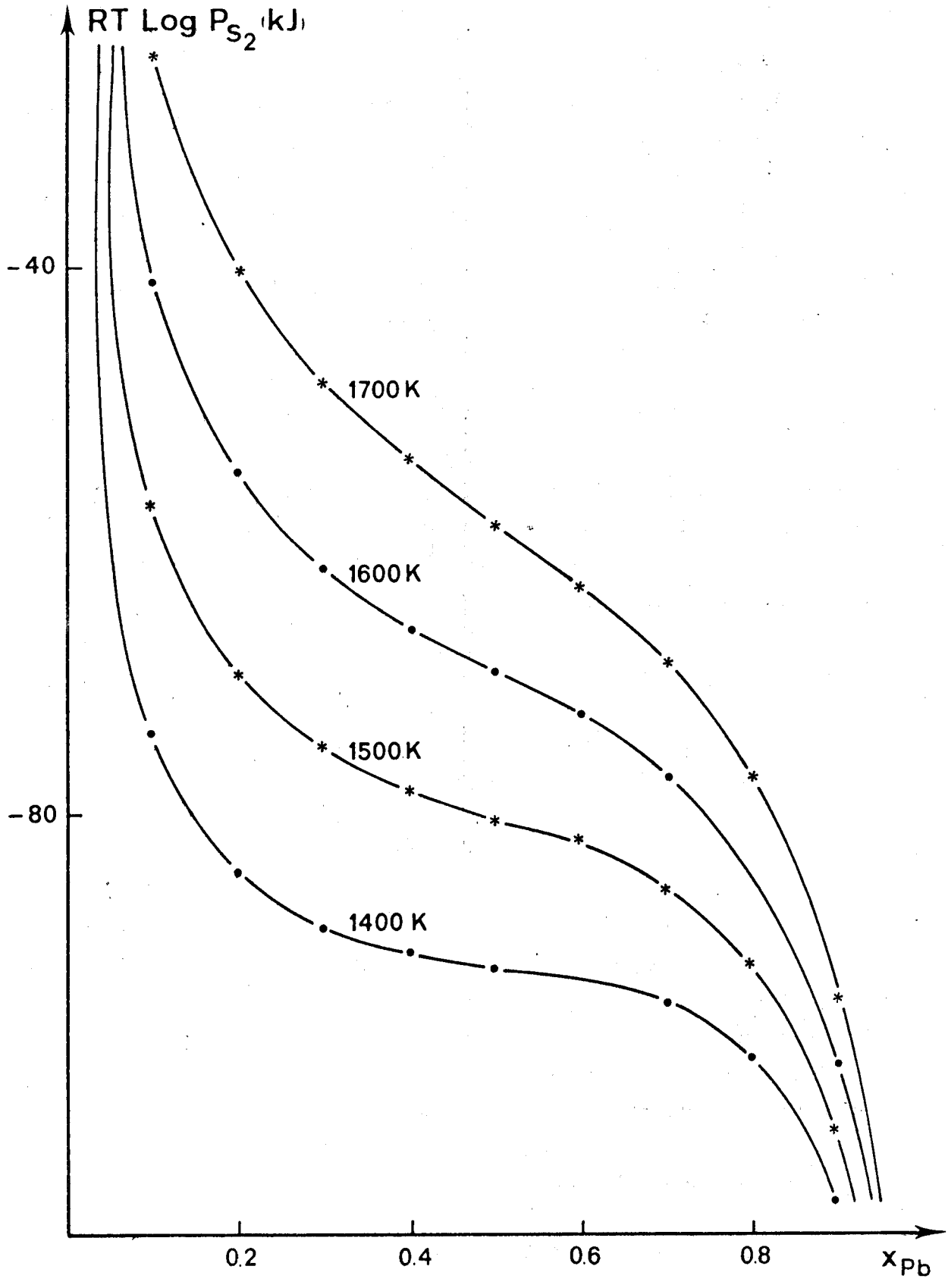


Figure 41

Variation à température constante de la pression de soufre au-dessus des mélanges liquides Pb-PbS en fonction de la composition en plomb.

BUS LILLE

a_{Pb}, activité du plomb saturé en PbS, diminue avec la température et s'annule à la fusion du sulfure de plomb. La courbe d'équilibre Pb - PbS présente donc une asymptote verticale à 1386 K (figures 40).

Les mélanges Pb - PbS situés au dessus du liquidus ne présentent qu'une seule phase liquide. La pression de soufre à l'équilibre est fonction de la composition du mélange et peut être calculée connaissant les relations activité - composition dans le liquide Pb - PbS :

$$RT \text{ Log } P_{S_2} = 2 \Delta G_f^o (PbS) + 2 RT \text{ Log } \frac{a_{PbS}}{a_{Pb}}$$

Les courbes caractérisées par a_{Pb} / a_{PbS} = cte sont tracées sur la figure 40. Sur cette même figure ont également été tracées les courbes isotension de vapeur de PbS au dessus des mélanges Pb - PbS, courbes calculées connaissant l'enthalpie de vaporisation de PbS liquide :

$$P_{PbS} = P^o_{PbS} \cdot a_{PbS}$$

La figure 41 représente en fonction de la composition du mélange les pressions de soufre à différentes températures.

V-2. LE SYSTEME Bi - S

Le diagramme des phases a été établi par CUBICCIOTTI (1), HAPP et DAVEY (3), ATEN (11) et URAZOV (12). Il n'existe qu'un seul sulfure de bismuth, Bi_2S_3, qui a une fusion congruente à 1048 K et présente une tension de vapeur supérieure à celle du sulfure de plomb. La miscibilité à l'état liquide est totale entre le métal et son sulfure. Le liquidus ne semble pas présenter de point d'inflexion horizontal, contrairement à ce que l'on observe entre Pb et PbS. L'affinité entre le bismuth et son sulfure serait alors supérieure à celle du plomb envers PbS

V.2.1. DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES

Elles ont été calculées d'après les tables de BARIN et KNACKE (13, 14).

- Formation du sulfure solide

$$\frac{4}{3}\,(Bi) + S_2 = \frac{2}{3}\,\langle Bi_2S_3\rangle$$

$$\Delta G_f^o = -\,252840 + 209{,}53\ T$$

- Fusion de Bi_2S_3

$$\Lambda_{fus.} = 78\ 240\ J/mole$$

Cette valeur est plus acceptable que celle souvent utilisée de 37 200 J/mole (15),car elle permet d'attribuer à la molécule $BiS_{1,5}$ une enthalpie de fusion voisine de celle de PbS. De même l'enthalpie de fusion de $BiO_{1,5}$ (29 920 J/mole) est voisine de celle de PbO (25 940 J/mole).

- Formation du sulfure liquide

A partir du métal et de la molécule gazeuse S_2 :

$$\frac{4}{3}\,(Bi) + S_2 = \frac{2}{3}\,(Bi_2S_3)$$

$$\Delta G_f^o = -\,200\ 680 + 160\ T$$

à partir du métal et du soufre liquide :

$$2\,(Bi) + 3\,(S) = (Bi_2S_3)$$

$$\Delta G_f^o = -\,212\ 450 + 124{,}6\ T$$

V.2.2. SOLUBILITE DU SOUFRE DANS LE BISMUTH

V.2.2.1. Travaux antérieurs

Cette solubilité a été mesurée par ATEN (11), URAZOV (12), HAPP et DAVEY (3), TWIDWELL (15, 16, 17) soit par utilisation d'atmosphères H_2 - H_2S, soit par mélange direct de soufre et de métal. Les résultats sont peu concordants aux températures les plus basses (600 - 700 K) mais sont en meilleur accord au voisinage de 1000 K.

HAPP et DAVEY traduisent la solubilité limite du soufre dans le bismuth liquide par la relation :

$$\text{Log}\ x_S = 5{,}14 - \frac{5727}{T}$$

CUBICCIOTTI (1) qui a établi le diagramme Bi - S dans tout le domaine de composition, propose une solubilité du soufre dans le bismuth liquide bien supérieure à celle admise jusqu'alors. Mais ses résultats conduisent à attribuer au sulfure de bismuth $BiS_{1,5}$ une enthalpie de fusion de 8830 J/mole, valeur environ quatre fois plus faible que celle actuellement admise.

V.2.2.2. Résultats expérimentaux

La solubilité limite est obtenue en fondant des mélanges bien définis de bismuth et de soufre dans des tubes de silice scellés sous vide. Les essais sont effectués à température constante jusqu'à obtention de l'équilibre. Le temps nécessaire pour l'atteindre, d'autant plus long que la température est plus faible, est d'au maximum une semaine. Les échantillons sont trempés dans l'azote liquide puis analysés afin de préciser la nature des phases en présence. Lorsque la saturation est atteinte apparaît la phase sesquisulfure de bismuth facilement mise en évidence aux rayons X.

Le tableau XX traduit les rapports $\frac{S}{Bi}$ à saturation aux températures comprises entre 673 et 973 K.

T, K	673	773	873	923	973
$\frac{S}{Bi}$ à saturation	0,04	0,10	0,29	0,45	0,79
$x_{BiS_{1,5}}$	0,03	0,037	0,193	0,30	0,526

TABLEAU XX

Solubilité limite du soufre dans le bismuth en fonction de la température

La précision sur les valeurs expérimentales est de 1 %.

La courbe tracée sur la figure 42 traduit la relation entre le logarithme de la fraction molaire du soufre dans le liquide et l'inverse de la température. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de HAPP et DAVEY. L'équation de la droite donnant la solubilité du soufre dans le bismuth s'exprime par :

$$\text{Log } x_S = 4,97 - \frac{5680}{T}$$

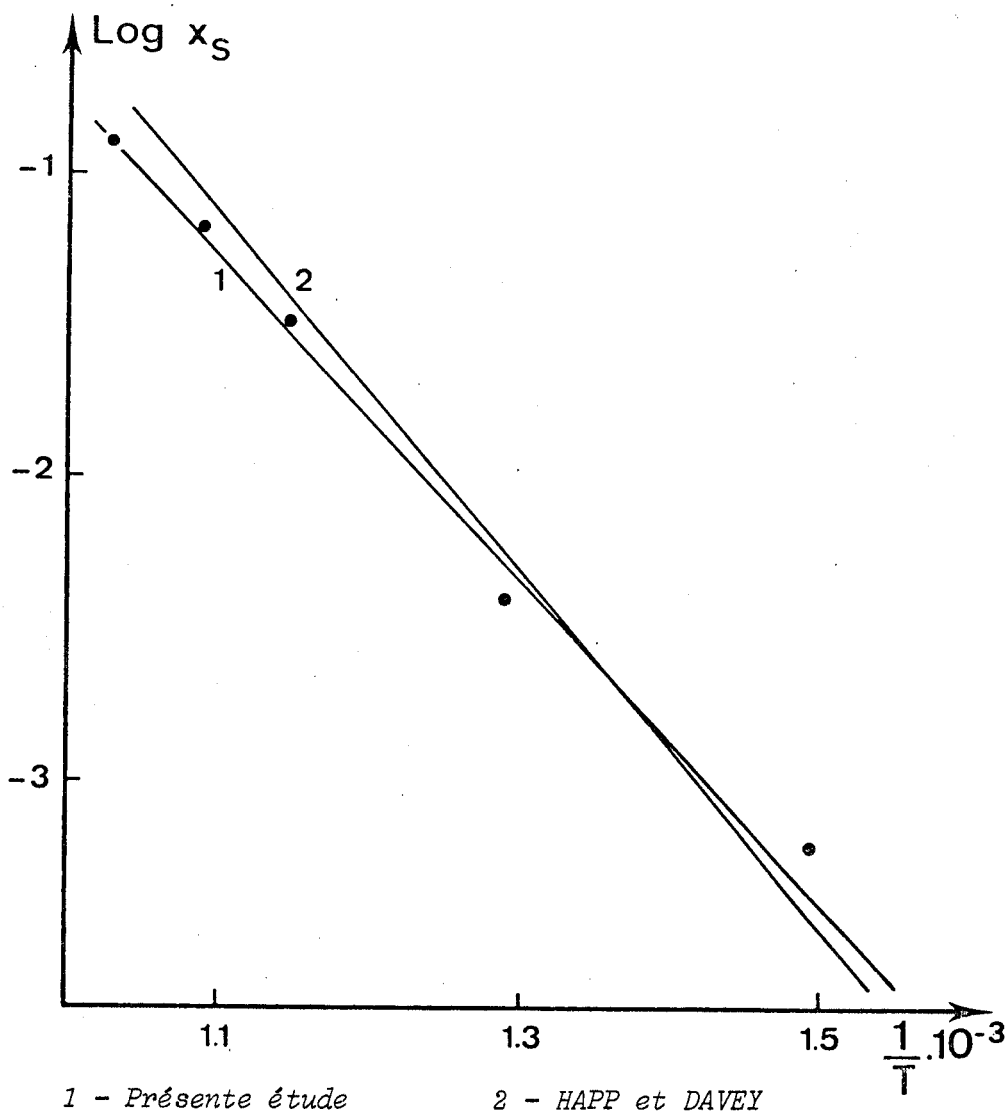


Figure 42

Solubilité limite du soufre dans le bismuth

en fonction de la température

BUS LILLE

x_S étant la fraction molaire de S dans Bi à la température T.

De cette expression on calcule la composition de l'eutectique du diagramme des phases Bi - Bi_2S_3. A 544 K $x_S = 4,12 \cdot 10^{-3}$ valeur très voisine de celle proposée par HAPP et DAVEY ($x_S = 4,73 \cdot 10^{-3}$). Les résultats expérimentaux permettent de tracer le diagramme des phases Bi - $BiS_{1,5}$ dont la comparaison avec les résultats antérieurs est faite sur la figure 43.

Nos résultats confirment la valeur 39 120 J/mole pour Λ_f de $BiS_{1,5}$ trouvée dans la littérature (14).

V.2.2.3. Discussion

Le coefficient d'activité du soufre dans le bismuth liquide peut être évalué connaissant la solubilité limite du soufre déterminée précédemment et l'enthalpie libre de formation du sesquisulfure de bismuth à partir de (S) et (Bi) :

$$\Delta G_f^o = RT \text{ Log } \frac{a_{Bi}^2 \cdot a_S^3}{a_{<Bi_2S_3>}}$$

Si l'on considère que $a_{<Bi_2S_3>} = 1$ et si l'on suppose l'activité du bismuth voisine de l'unité, ce qui est valable pour les faibles solubilités, on obtient :

$$\text{Log } a_{(S)} = 3,04 - \frac{7220}{T}$$

Connaissant l'expression reliant la fraction molaire du soufre à la température, on déduit :

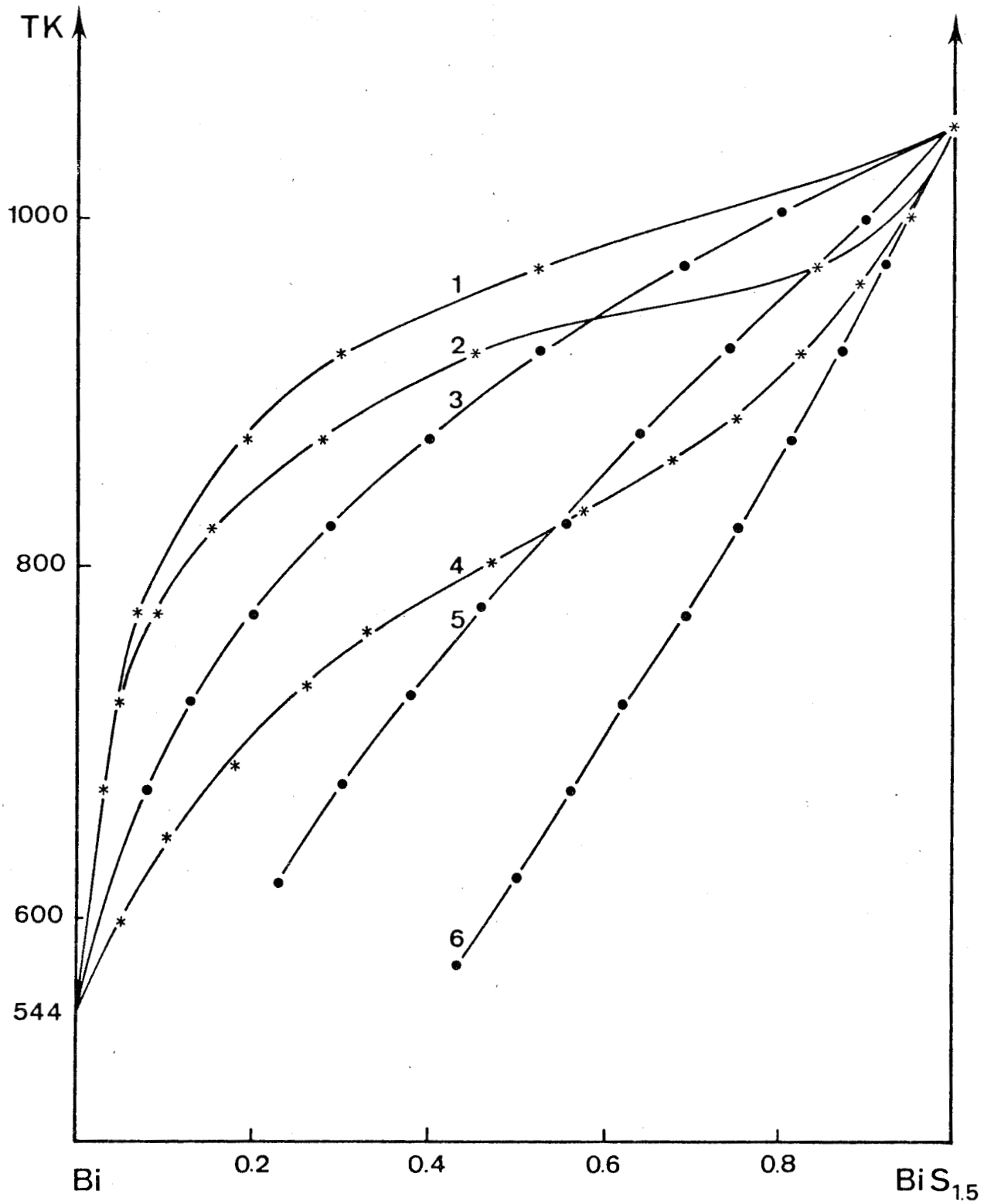
$$\text{Log } \gamma_{(S)} = - 1,940 - \frac{1540}{T}$$

L'état de référence pour le soufre est le soufre liquide pur.

Cette relation permet d'évaluer le coefficient d'activité du soufre dans le bismuth liquide en équilibre avec son sulfure, en bon accord avec les résultats antérieurs (3) et ceux déduits des mesures de dissolution du soufre dans le bismuth soumis à diverses atmosphères H_2 - H_2S (15)

V.2.2.4. Relations activité - composition dans le mélange liquide Bi - $BiS_{1,5}$

Du diagramme des phases obtenu expérimentalement (figure 43) il est aisé de déduire les activités de $BiS_{1,5}$ dans le mélange liquide Bi-$BiS_{1,5}$ en fonction de la composition. L'activité du bismuth est obtenue par



1 - *Présente étude*

2 - *HAPP et DAVEY*

3 - *Calculé* (Λ_f = 39 120 *J/mole*)

4 - *CUBICCIOTTI*

5 - *Calculé* (Λ_f = 18 630 *J/mole*)

6 - *Calculé* (Λ_f = 8 830 *J/mole*)

Figure 43

Diagramme Bi - $BiS_{1,5}$

BUS LILLE

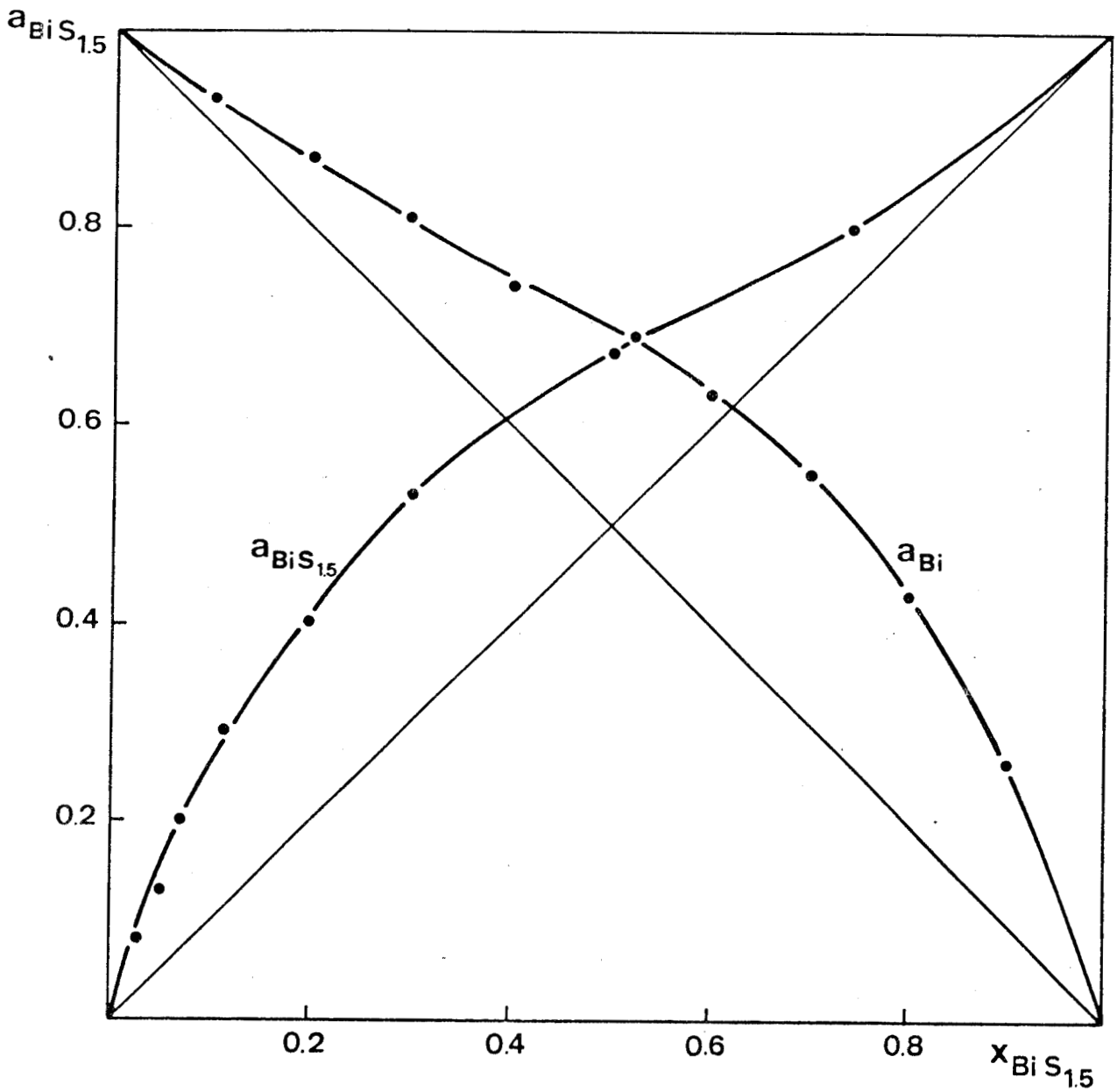


Figure 44

Relation activité - composition dans le mélange fondu Bi-$BiS_{1,5}$ d'après le diagramme des phases déterminé expérimentalement

BUS LILLE

intégration graphique de l'équation de GIBBS DUHEM. La figure 44 traduit les relations activité - composition dans le liquide.

La solution liquide est régulière au sens de HILDEBRAND, le logarithme du coefficient d'activité ($\gamma_{BiS_{1,5}}$) variant linéairement en fonction de $(1 - x_{BiS_{1,5}})^2$ (figure 45). L'activité s'exprime alors sous forme analytique :

$$a_{BiS_{1,5}} = x_{BiS_{1,5}} \exp \left| 1,12(1 - x_{BiS_{1,5}})^2 \right|$$

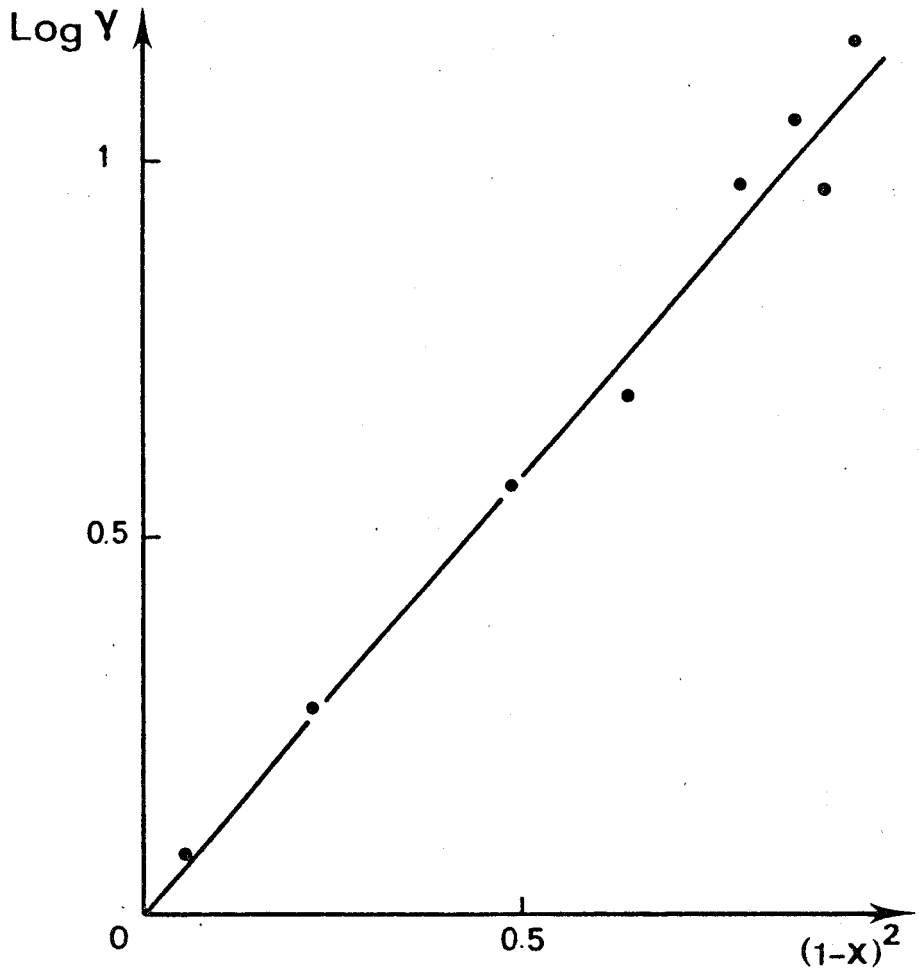


Figure 45

Variation du coefficient d'activité de $BiS_{1,5}$ en fonction de $(1-x)^2$

V.2.2.5. Construction du diagramme d'ELLINGHAM

Lorsque le bismuth liquide est en équilibre avec Bi_2S_3, on peut confondre RT Log P_{S_2} avec $\frac{2}{3}\Delta G_f^o$ $<Bi_2S_3>$ à condition que la solubilité du soufre dans le bismuth liquide soit suffisamment faible pour que l'activité du bismuth puisse être assimilée à l'unité, ce qui n'est vérifié qu'aux températures inférieures à 544 K (figure 46). Au-delà de cette température, la pression de soufre à l'équilibre (Bi) - $<Bi_2S_3>$ est obtenue par :

$$RT \text{ Log } P_{S_2} = \frac{4}{3}\Delta G_f^o <BiS_{1,5}> - \frac{4}{3} RT \text{ Log } a_{(Bi)}$$

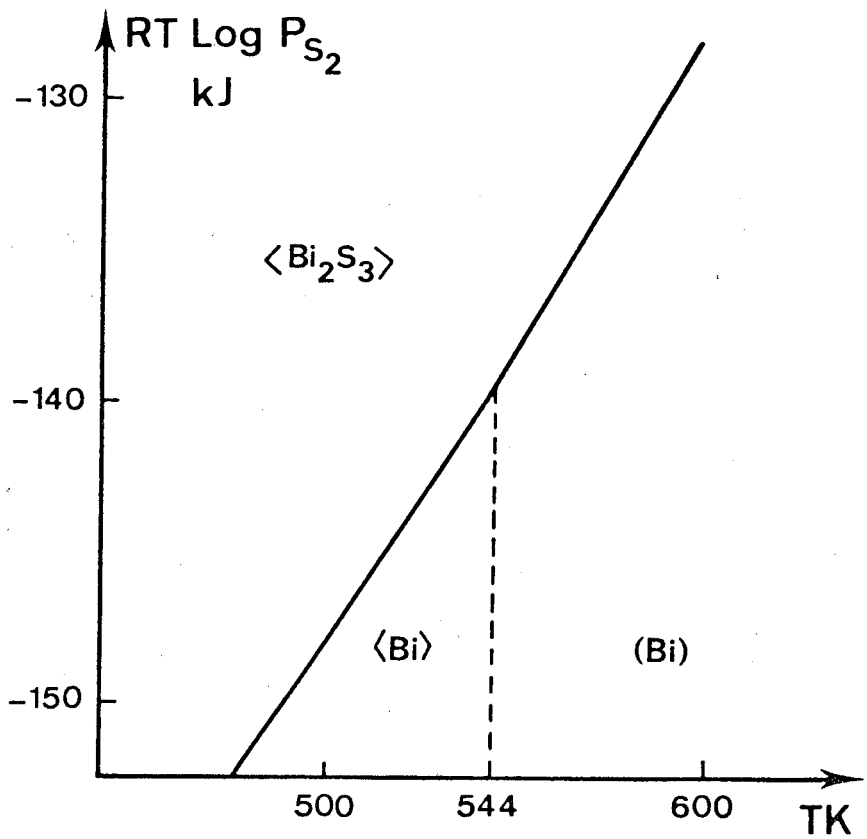


Figure 46

Variation de la pression de soufre relative à l'équilibre Bi - Bi_2S_3 entre 450 et 600 K

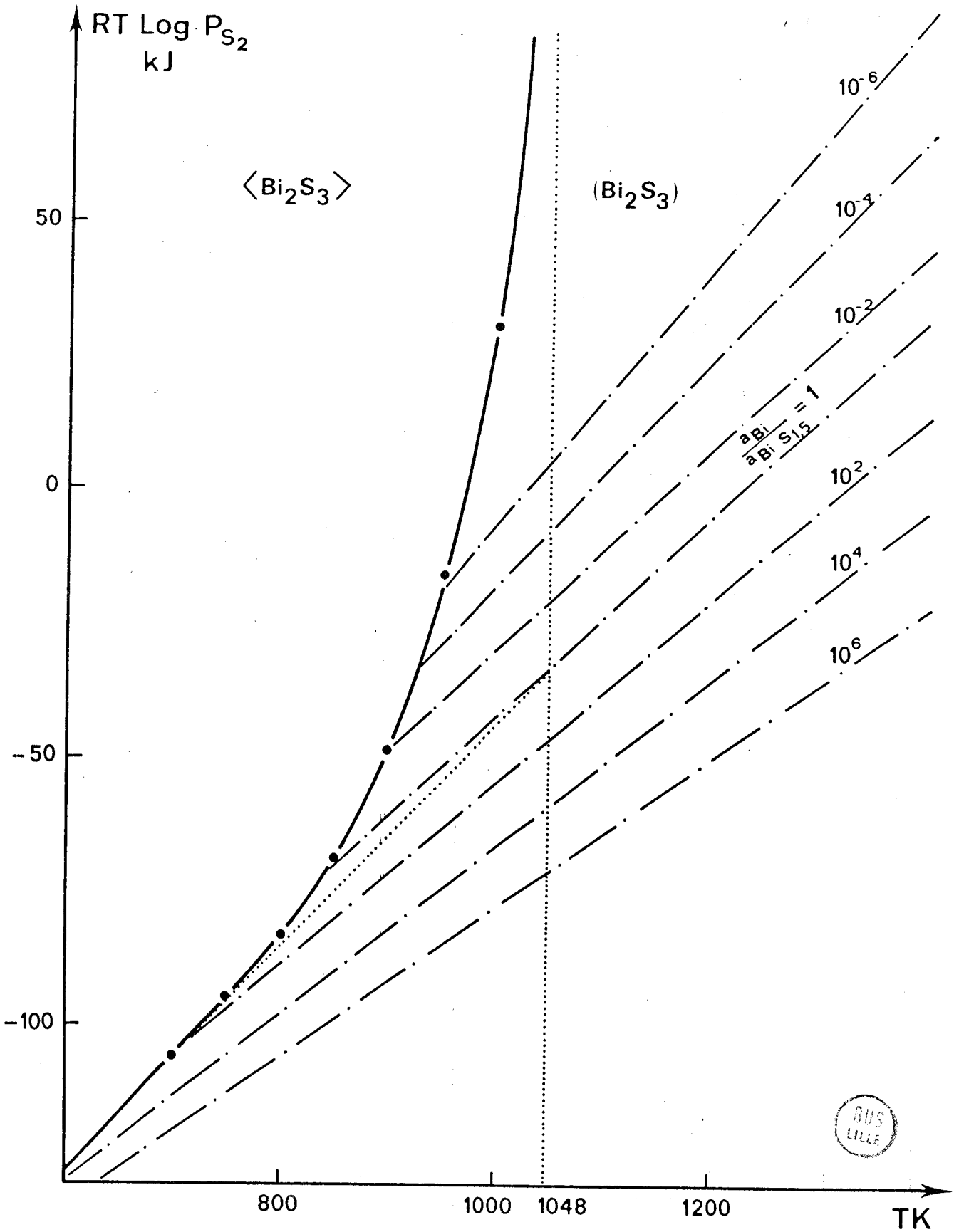
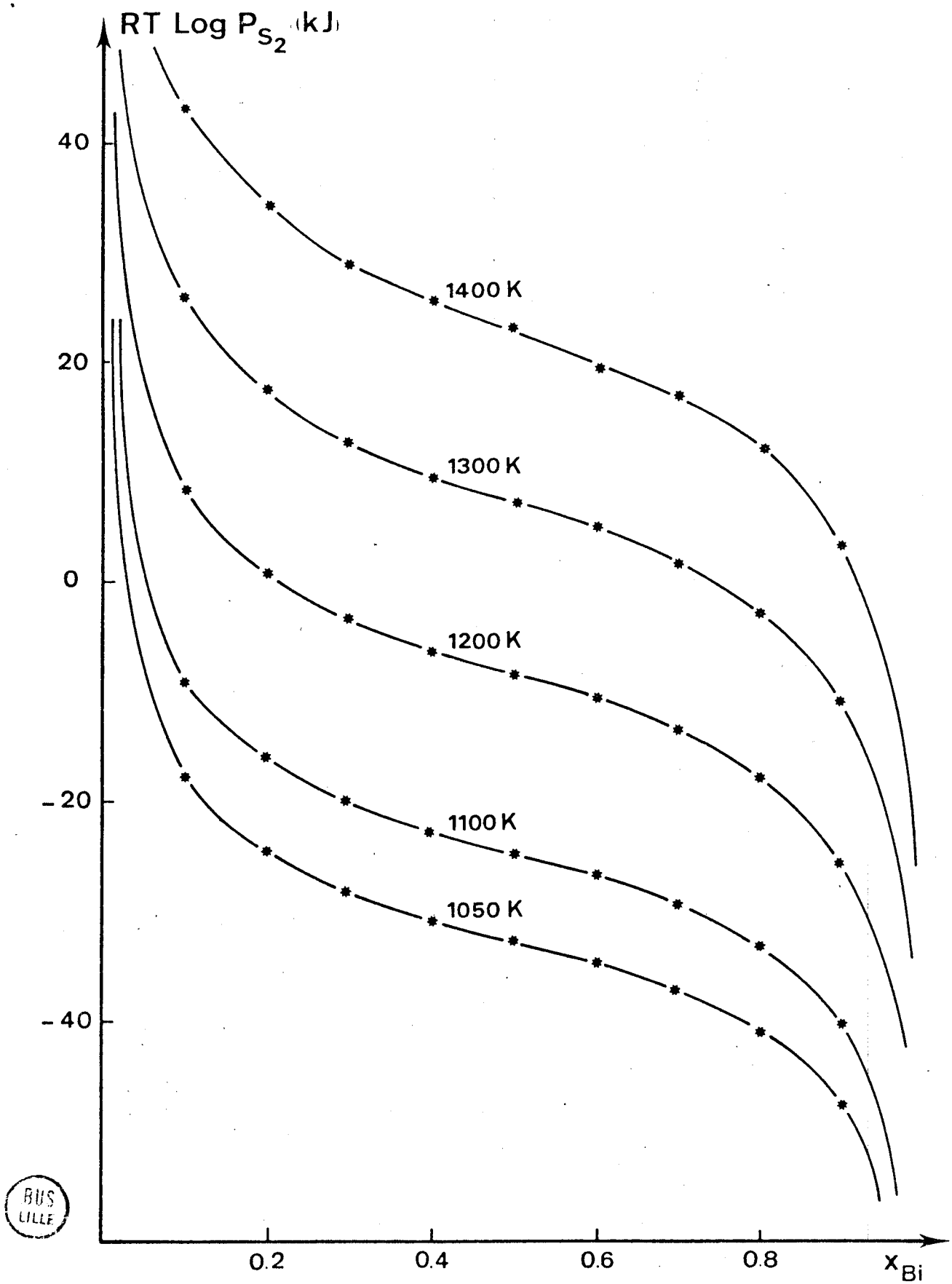


Figure 47

Diagramme d'ELLINGHAM relatif à Bi - Bi_2S_3



BUS LILLE

Figure 48

Variation à température constante de la pression de soufre au-dessus des mélanges liquides Bi - Bi_2S_3 en fonction de la composition en bismuth

L'activité du bismuth, $a_{(Bi)}$ décroît avec la température et s'annule à la fusion du sulfure. La courbe d'équilibre Bi - Bi_2S_3 présente une asymptote verticale à 1048 K (figure 47). Le liquide est monophasé ; la pression de soufre à l'équilibre dépend de la composition du mélange et peut être obtenue connaissant les relations activité composition dans le liquide Bi - Bi_2S_3.

$$RT \text{ Log } P_{S_2} = -\frac{4}{3} RT \text{ Log } \frac{a_{Bi}}{a_{BiS_{1,5}}} + \frac{4}{3} \Delta G_f^o \quad (BiS_{1,5})$$

Les courbes caractérisées par $\frac{a_{Bi}}{a_{BiS_{1,5}}}$ = cste sont tracées sur la figure 47.

Les pressions de soufre en fonction de la composition du mélange liquide sont représentées à différentes températures sur la figure 48.

V-3. SOLUBILITE DU SOUFRE DANS LES ALLIAGES PLOMB - BISMUTH

V.3.1. CONSIDERATIONS GENERALES

V.3.1.1. Affinité du soufre pour le plomb et le bismuth

Il est possible de déterminer l'influence du plomb sur la solubilité du soufre dans le bismuth en mesurant celle-ci pour chaque alliage en fonction de la composition. La figure 49 représente sur le diagramme d'ELLINGHAM l'enthalpie libre standard de formation des sulfures de plomb et de bismuth, ramenée à une mole de S_2, les métaux et les sulfures étant pris purs dans leur état de référence. Une forte affinité d'un métal pour le soufre a pour conséquences, d'une part d'abaisser la pression de soufre à l'équilibre métal - sulfure, d'autre part de diminuer la solubilité du soufre dans le métal. Ces deux conséquences sont bien vérifiées pour le plomb et le bismuth. Le plomb présente en effet pour le soufre une affinité supérieure à celle du bismuth.

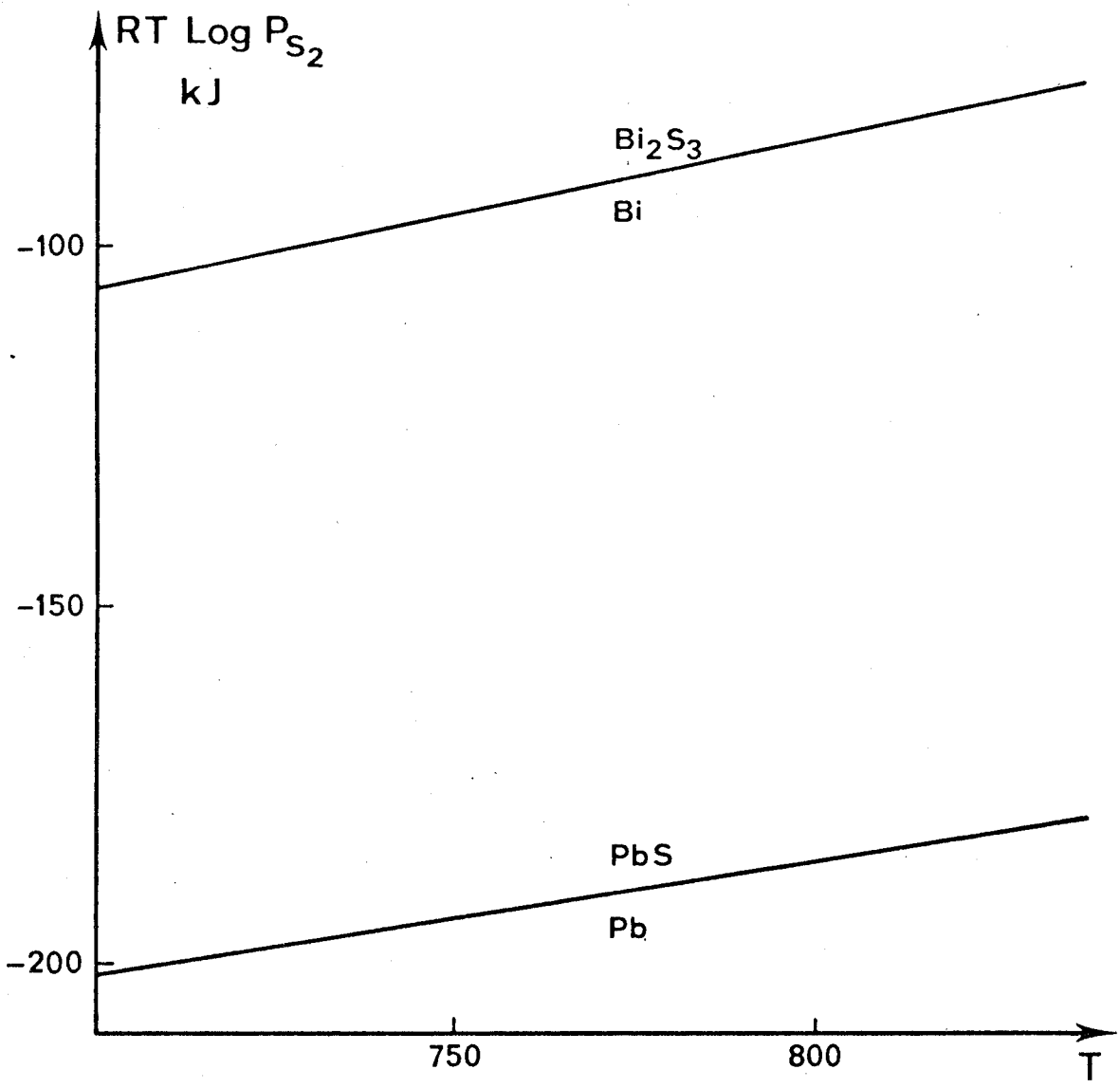


Figure 49

Domaine d'existence des sulfures de plomb et de bismuth

BUS LILLE

V.3.1.2. Les coefficients d'interaction

Si l'on s'intéresse aux solutions diluées, par exemple aux gaz dissous dans les métaux, il est commode de prendre comme état de référence le soluté infiniment dilué dans le métal au lieu du soluté pur, ce qui revient à écrire la loi de HENRY sous la forme $a_i = c_i$.

Un écart à la loi de HENRY se traduit par la relation :

$$a_i = f_i c_i$$

avec $f_i \to 1$ lorsque $c_i \to 0$

En général le coefficient d'activité f_i d'un soluté i est fonction non seulement de la concentration du corps i mais aussi de celle des autres constituants dissous dans le métal.

$$f_i = f_i^i \cdot f_i^j \cdot f_i^l$$

f_i^i : représente le coefficient d'activité de i à la même concentration mais en l'absence des solutés j, k...

f_i^j : coefficient d'interaction de j sur i, mesure l'influence du soluté j sur f_i

V.3.1.3. Les paramètres d'interaction

L'expérience montre que le coefficient d'interaction f_i^j est une fonction logarithmique de la concentration de j, mais ne dépend ni de la concentration de i (ce qui est l'expression de la loi de HENRY), ni de celle des autres solutés k, l...

On pose par définition :

$$\varepsilon_i^j = \frac{d \operatorname{Log} f_i}{d x_j} \qquad (x_j \text{ : fraction molaire de j})$$

ε_i^j est appelé paramètre d'interaction de j sur i.

L'intérêt de ce paramètre vient de ce qu'il est aisément accessible par l'expérience.

Lorsque le soluté i dissous dans le métal pur suit la loi de HENRY on a naturellement $\varepsilon_i^i = 0$. Il est possible d'exprimer avec une bonne

approximation le coefficient d'activité f_i à l'aide d'un développement limité du premier ordre :

$$\text{Log } f_i = x_i \, \varepsilon_i^i + x_j \varepsilon_i^j + x_k \, \varepsilon_i^k + \ldots.$$

La notion de paramètre d'interaction a été introduite par WAGNER (18) et développée par LUPIS et ELLIOT (19, 20). Il peut parfois être commode d'exprimer la solubilité en masse pour cent. Il existe une relation (18, 21) entre les paramètres d'interaction ε_i^j (concentration en fraction molaire) et e_i^j (concentration en masse pour cent).

V.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.3.2.1. Mode opératoire

La détermination directe de la solubilité du soufre dans les alliages plomb - bismuth a été effectuée en tubes de silice scellés sous vide. Le problème majeur est alors d'obtenir un mélange homogène à toutes les températures. Pour cela on procède de la même façon que pour les mélanges bismuth - soufre : Les tubes scellés sont chauffés dans un four vertical à la température d'étude pendant une semaine, tout en étant agités fréquemment afin de favoriser l'homogénéisation du mélange liquide. Les tubes sont enfin trempés dans l'azote liquide. La partie supérieure de l'échantillon est coupée en vue de l'analyse radiocristallographique.

V.3.2.2. Résultats

Les expériences ont été effectuées entre 873 et 1073 K.

- Solubilité à 873 K

La solubilité limite dans le bismuth pur a été obtenu précédemment (x_S = 0,225). Au-delà se forme le sulfure de bismuth en équilibre avec le métal saturé. La solubilité limite du soufre dans le plomb est par contre très faible (x_S = 0,0046 à 873 K). L'addition de plomb dans le bismuth va donc diminuer la quantité de soufre soluble dans le métal. L'expérience montre une décroissance brutale lorsque la fraction molaire de plomb augmente (figure 50). La principale caractéristique de ce diagramme est que l'alliage saturé en soufre n'est pas en équilibre avec le sulfure de bismuth ce qui est naturellement le cas du bismuth pur, mais avec le sulfure de plomb ayant

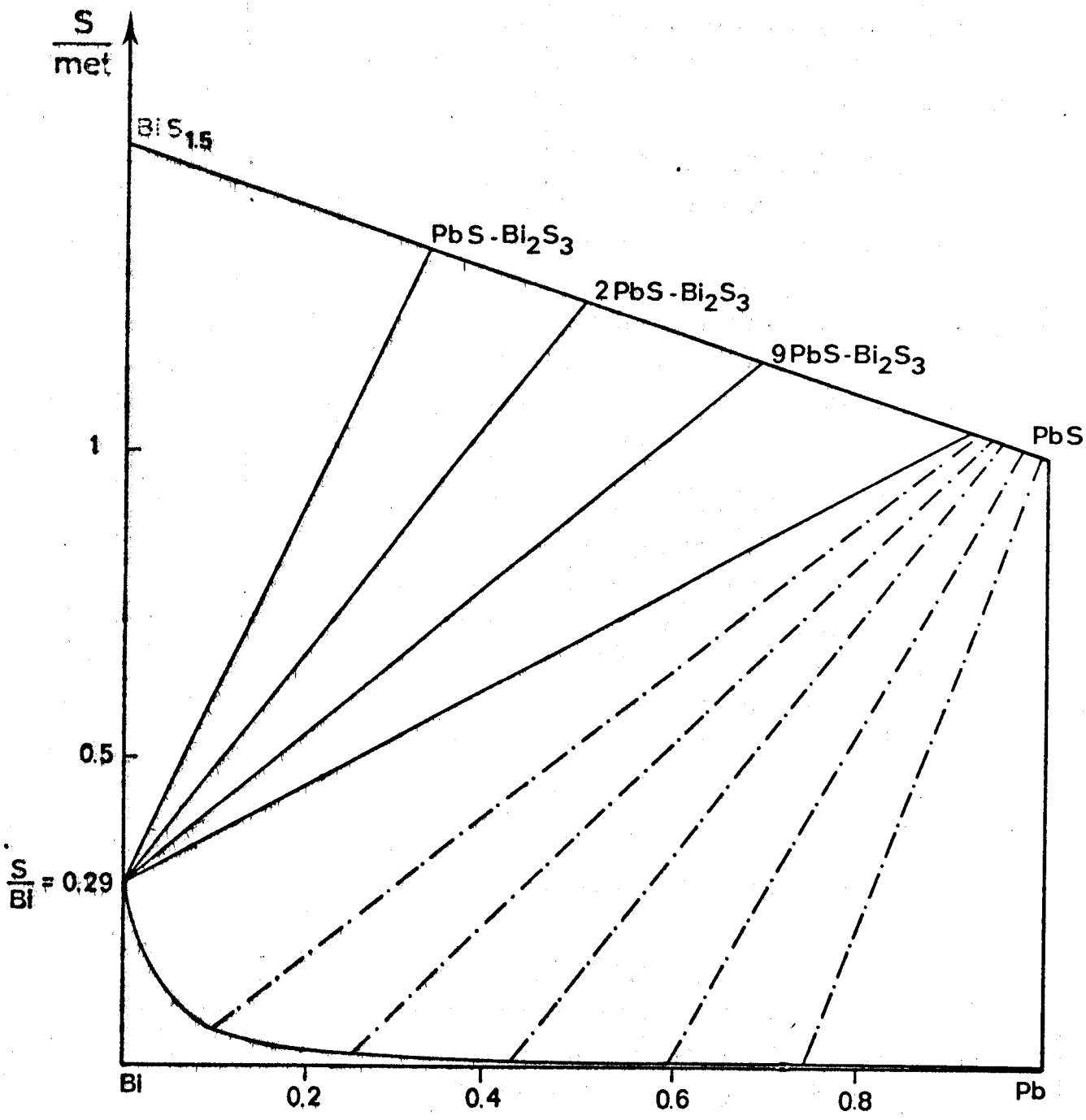


Figure 50

Solubilité limite du soufre dans les alliages plomb-bismuth

Diagramme Pb - Bi - S à 873 K

BUS LILLE

dissous une faible quantité de sulfure de bismuth. De ce fait toutes les phases existantes à 873 K entre PbS et $BiS_{1,5}$ sont en équilibre avec le bismuth saturé en soufre.

- Solubilité à 923 K

A cette température la solubilité limite du soufre dans le bismuth est atteinte pour $x_S = 0,31$ (figure 52). Comme précédemment, elle diminue avec la quantité de plomb présente dans l'alliage métallique. Elle tend vers la solubilité maximale de S dans le plomb pur dès $x_{Pb} = 0,5$ ($x_S = 0,0074$ à 923 K). La droite allant du point représentatif de Bi saturé en soufre à PbS saturé en Bi_2S_3, délimite le domaine d'existence du sulfure de plomb.

- Solubilité à 973 K

La température plus élevée provoque une solubilité accrue du soufre (fraction atomique limite dans le bismuth $x_S = 0,44$, dans le plomb : $x_S = 0,0114$). La solubilité expérimentale (figure 51) décroît moins rapidement et tend vers la solubilité limite du soufre dans le plomb pour x_{Pb} supérieur à 0,8. A cette température apparaît une nouvelle phase entre PbS et Bi_2S_3 : la phase PbS . 2 Bi_2S_3, provoquant la formation de deux autres domaines triphasés :

- Bi saturé en soufre, PbS . 2 Bi_2S_3, $BiS_{1,5}$
- Bi saturé en soufre, PbS . 2 Bi_2S_3, PbS - Bi_2S_3

- Solubilité à 1073 K

A 1073 K le sulfure de bismuth est liquide. Le diagramme des phases PbS - Bi_2S_3 indique que la phase liquide à cette température s'étend de $x_{PbS} = 0$ à $x_{PbS} = 0,59$. La miscibilité est totale entre le bismuth et son sulfure. La solution liquide est limitée du côté riche en plomb par une courbe déterminée, expérimentalement (figure 52), allant du point représentatif de la solubilité limite de PbS dans Bi_2S_3 liquide au point figuratif du plomb saturé en soufre à 1073 K ($x_S = 0,024$).

Toutefois à 1073 K la pression de soufre au-dessus de l'alliage n'est plus négligeable puisqu'à la trempe on retrouve du soufre à la surface de l'alliage solidifié. Sur la figure 52 n'est donc représentée que la courbe de solubilité mesurée expérimentalement.

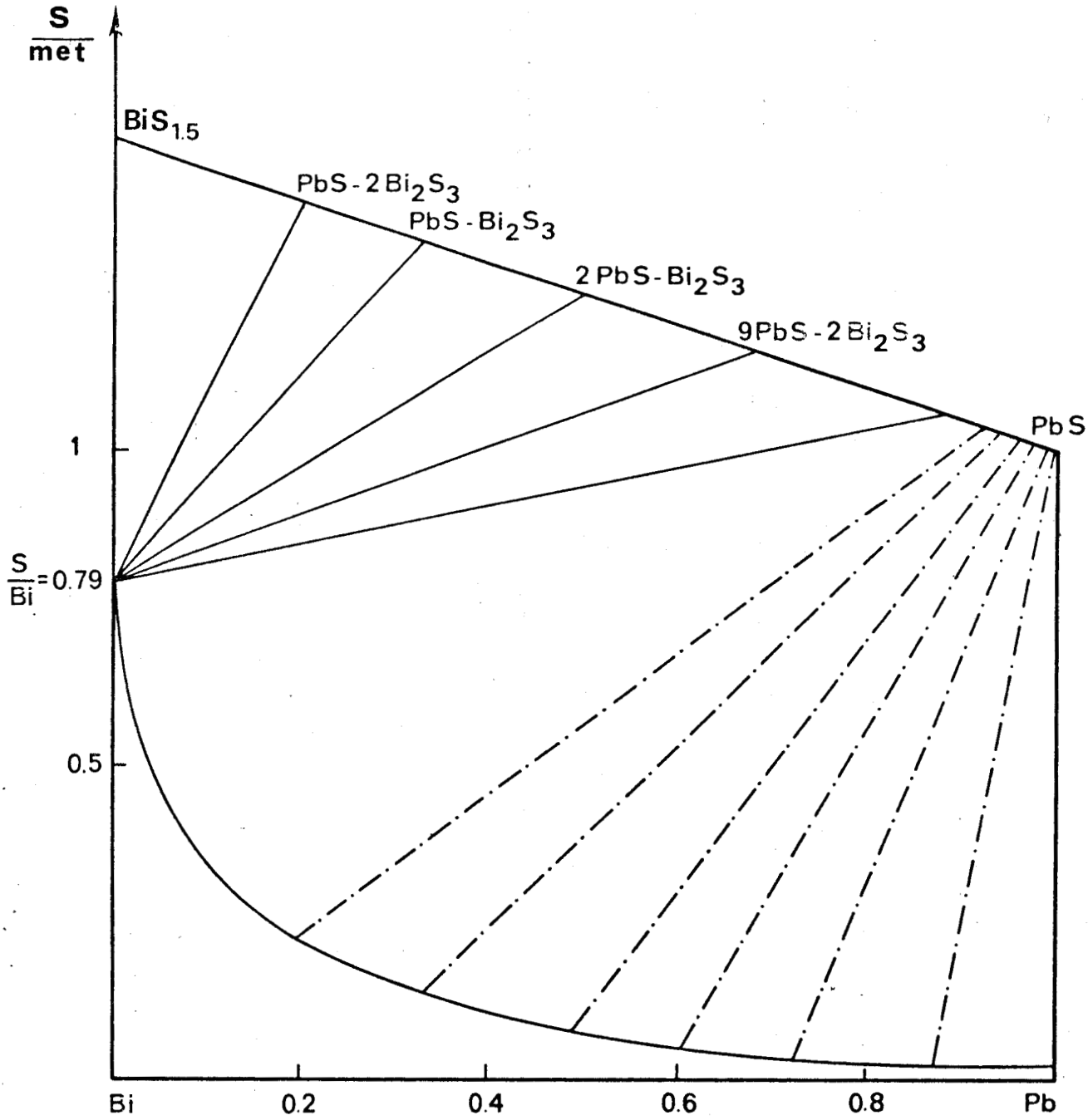


Figure 51

Solubilité limite du soufre dans les alliages Pb-Bi

Diagramme Pb-Bi-S à 973 K

BUS LILLE

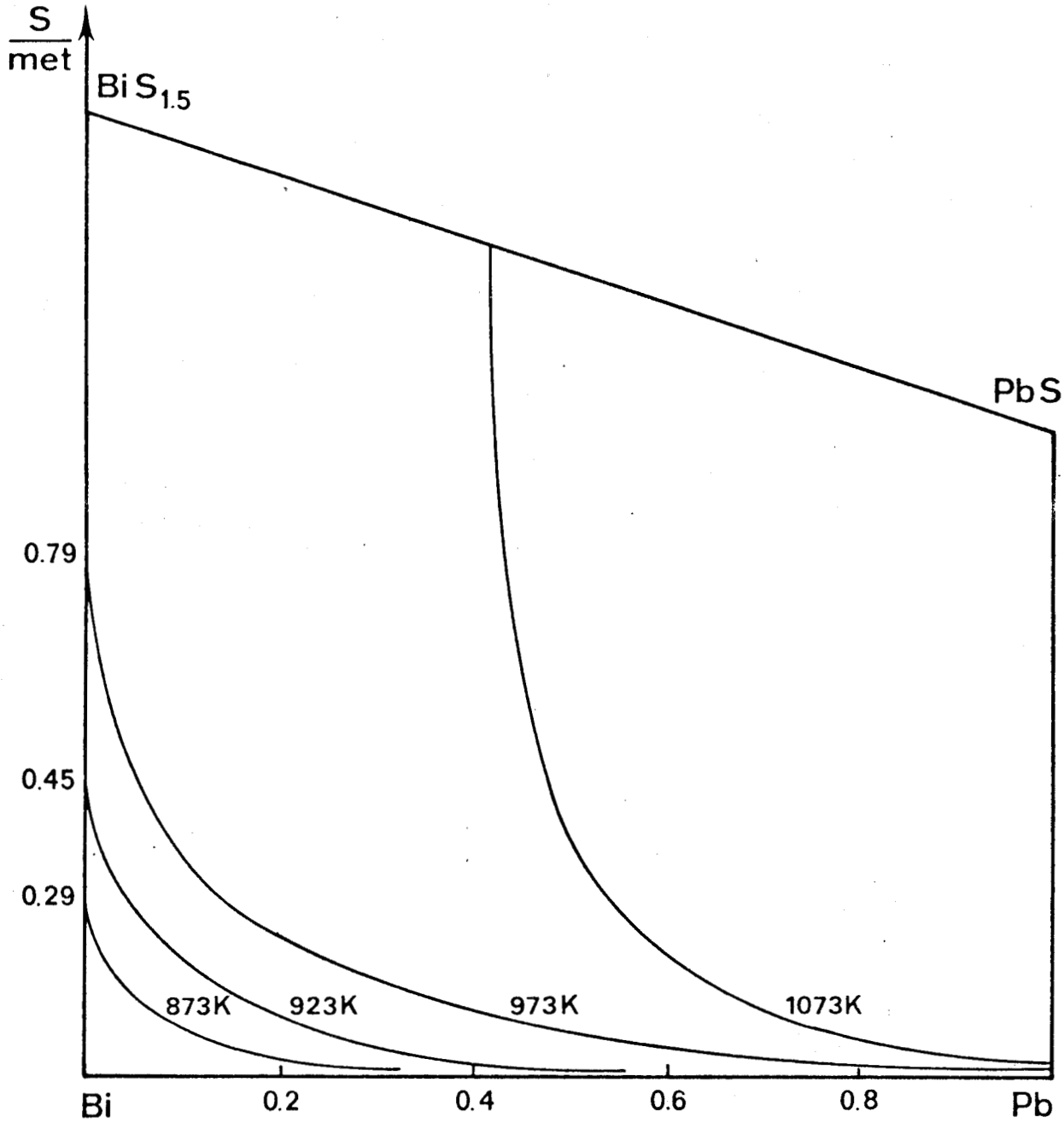


Figure 52

Solubilité limite du soufre dans les alliages Pb-Bi à 873, 923, 973 et 1073 K

BUS LILLE

V.3.2.3. Discussion

Il est possible de représenter la variation de la solubilité du soufre dans les alliages plomb - bismuth pour une composition déterminée. Sur la figure 53 est tracée la variation du logarithme de la fraction atomique limite du soufre dissous en fonction de l'inverse de la température pour les compositions constantes de l'alliage $x_{Pb} = 0,1$ et $0,2$.

Cette variation est linéaire pour les deux compositions choisies et se traduit par les deux relations suivantes :

$$x_{Pb} = 0,1 \qquad \text{Log } x_S = -\frac{13\ 000}{T} + 12$$

$$x_{Pb} = 0,2 \qquad \text{Log } x_S = -\frac{15\ 800}{T} + 14,5$$

Ces deux expressions ne sont rigoureusement valables que dans l'intervalle d'étude.

V.3.2.4. Paramètres d'interaction métal - soufre dans les alliages plomb - bismuth.

Nous venons de montrer que dans un alliage plomb - bismuth, la solubilité du soufre dans les conditions fixées croît avec la teneur en bismuth de l'alliage. Elle permet d'accéder directement aux coefficients d'activité puis aux paramètres d'interaction. Considérons à cet effet l'équilibre de dissolution du soufre dans le métal pur.

$$\frac{1}{2} S_2 = (S)_{Bi}$$

$$K = f_S \cdot \frac{C_S}{P_{S_2}^{1/2}}$$

C_S : concentration de S dans Bi

f_S : coefficient d'activité de S

A la limite supérieure de solubilité

$$K = f_S \frac{C_{S,sat}}{(P_{S_2})^{1/2}_{Bi/Bi_2S_3}}$$

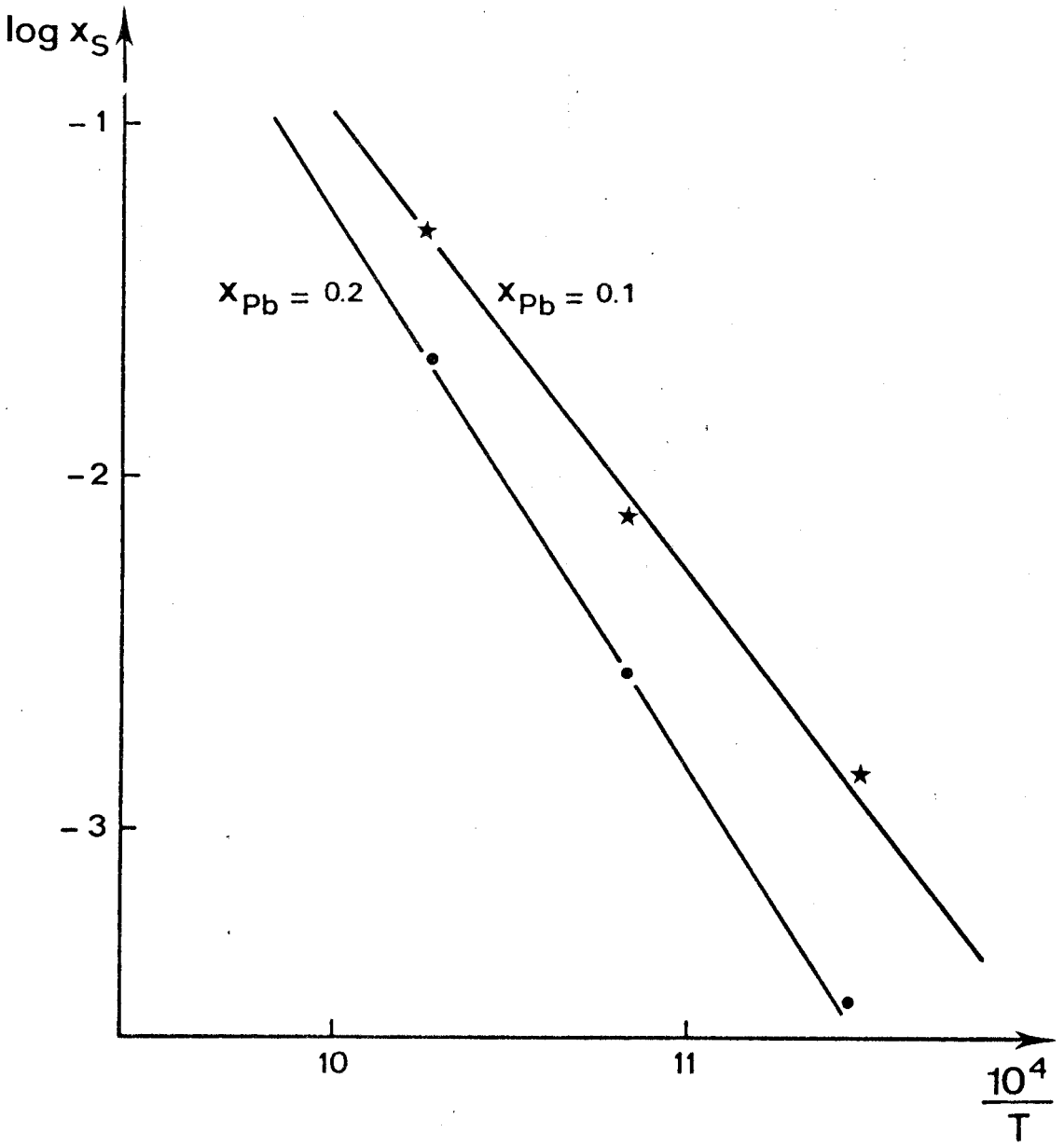


Figure 53

Variation de la solubilité limite du soufre dans les alliages Pb-Bi de composition x_{Pb} = 0,1; 0,2, en fonction de la température

BUS LILLE

Dans le cas d'un alliage binaire

$$f_S = f_S^S \cdot f_S^{Pb}$$

Si l'on pose à l'état de référence $f_S^{Pb} = 1$ lorsque $C_{Pb} = 0$ on en déduit :

$$f_S^{Pb} = \frac{C_S^0}{C_S}$$

C_S^0 et C_S représentant respectivement la concentration du soufre dans le bismuth pur et dans l'alliage sous la même pression de soufre.

Le coefficient d'activité du soufre dans un alliage s'obtient par la relation suivante :

$$f_S = \frac{C_{S,\,Bi}^{sat.}}{C_{S,\,all.}^{sat}} \cdot \frac{(P_{S_2})^{1/2}_{all/sulf.}}{(P_{S_2})^{1/2}_{Bi/Bi_2S_3}}$$

$C_{S,\,Bi}^{sat.}$: concentration du soufre dans le bismuth saturé

$C_{S,\,all}^{sat}$: concentration du soufre dans l'alliage saturé

$(P_{S_2})_{all/sulf.}$ et $(P_{S_2})_{Bi/Bi_2S_3}$: pressions de soufres respectives à l'équilibre alliage saturé - sulfure et bismuth saturé - sulfure de bismuth.

On peut remarquer que dans le cas où le soufre dans le bismuth liquide pur suit la loi de HENRY ($f_S^S = 1$), ce qui est en général vérifié sauf pour les alliages les plus riches en bismuth, au voisinage de la saturation, le coefficient d'activité f_S du soufre dans l'alliage est égal au coefficient d'interaction f_S^{Pb} du plomb sur le soufre.

Le tableau XXI rassemble les coefficients d'activité calculés aux températures de 873, 923 et 973 K.

x_{Pb}	873 K	923 K	973 K
0,025	0,097	0,0155	0,0171
0,050	0,068	0,0171	0,00414
0,10	0,058	0,01088	0,00237
0,20	0,098	0,00805	0,0014
0,30		0,0075	0,00112
0,40		0,01006	0,00108
0,50			0,00107
0,60			0,00131
0,70			0,00175
1	0,042	0,0105	0,0026

TABLEAU XXI

f_S, coefficients d'activité du soufre dans les alliages plomb-bismuth

La brusque variation du coefficient d'activité lorsque la teneur en plomb de l'alliage augmente s'explique par la grande différence d'affinité du soufre pour les deux métaux. L'affinité du soufre pour le plomb, plus élevée que celle du bismuth doit se traduire par une pente négative de f_S à l'origine et une valeur négative du paramètre d'interaction ε_S^{Pb} ce que confirme l'expérience.

V.3.2.5. Paramètre d'interaction du plomb

Le paramètre d'interaction du plomb dans les solutions diluées

$$\varepsilon_S^{Pb} = \lim \left(\frac{\partial \operatorname{Log} f_S}{\partial x_{Pb}}\right)_{x_{Pb} \to 0}$$

a été calculé en prenant la tangente à l'origine des courbes Log f_S en fonction de la composition de l'alliage. Les valeurs de ε_S^{Pb}, aux températures respectives de 873, 923 et 973 K sont égales à - 93, - 143 et - 196.

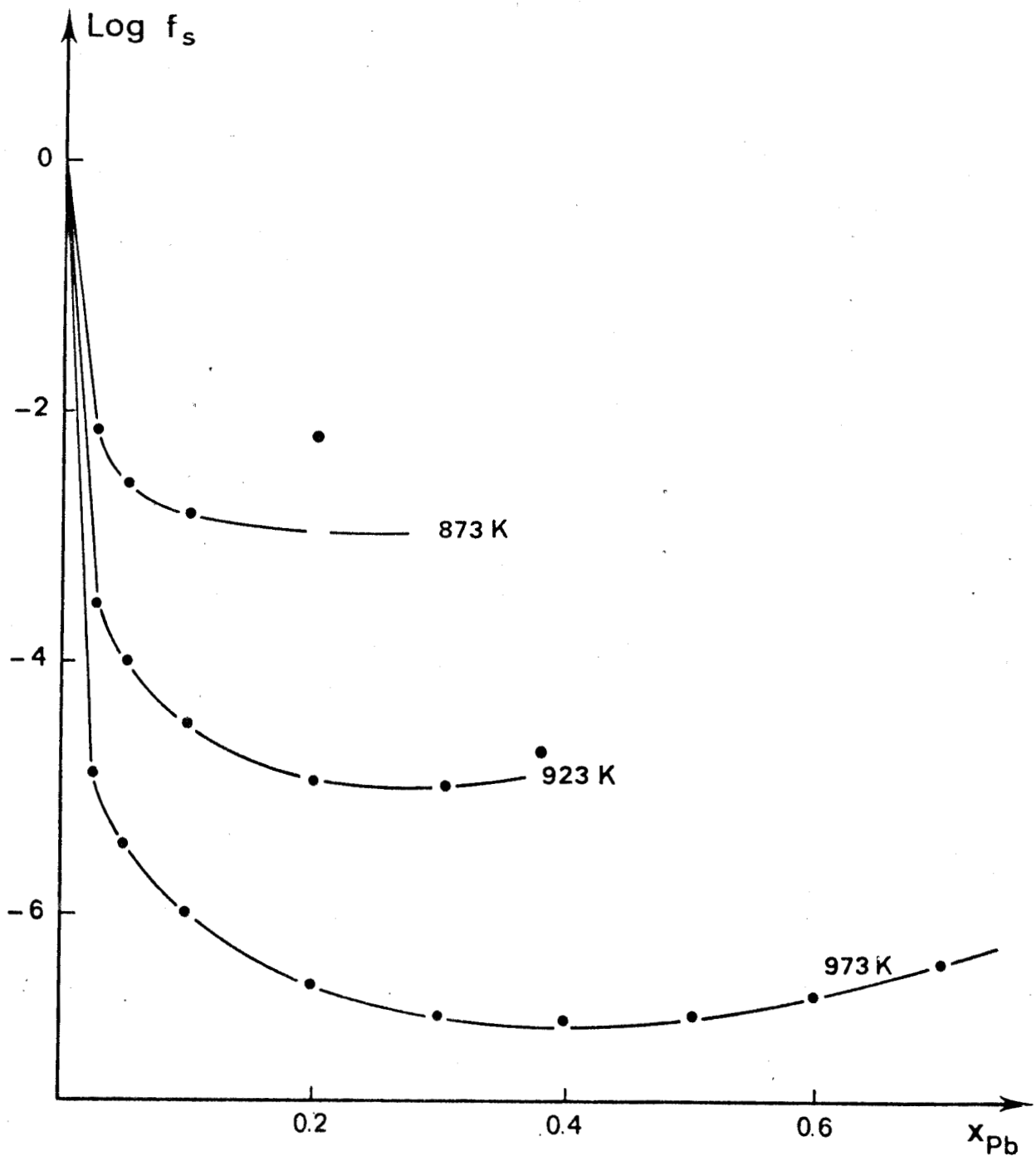


Figure 54

Variation à température constante du coefficient d'activité f_S en fonction de la composition de l'alliage

BUS LILLE

Ces résultats, en valeur absolue, semblent élevés par comparaison à ceux que l'on peut obtenir en mesurant la quantité de soufre dissous dans un alliage Pb - Bi soumis à une tension de soufre imposée par un mélange H_2 - H_2S (18). Ces valeurs sont en effet celles que l'on pourrait attendre d'un métal tel que le fer, ayant pour le soufre une affinité bien supérieure à celle du plomb.

Une valeur trop élevée de $|\varepsilon_S^{Pb}|$ implique un coefficient d'activité f_S trop faible. Si l'on examine l'expression de f_S et si l'on suppose correctes les pressions de soufre aux équilibres Bi/Bi_2S_3 et (Pb,Bi)/PbS, une trop faible valeur de f impliquerait un rapport $C^{sat}_{S,Bi}$ / $C^{sat}_{S,all}$ également trop faible. Or les conditions dans lesquelles les mesures de solubilité de soufre ont été faites ne peuvent que fournir une valeur minimale, une mauvaise trempe amenant en effet une précipitation de soufre dissous. L'erreur faite sur la mesure du rapport des concentrations de soufre doit être peu importante et ne peut donc expliquer la faiblesse anormale du coefficient d'activité f_S. Il est donc nécessaire de discuter la valeur du rapport des pressions de soufre $(P_{S_2})^{1/2}_{all/sulf}$ / $(P_{S_2})^{1/2}_{Bi/Bi_2S_3}$ qui varie en pratique de 1 pour le bismuth pur à 6.10^{-4} (à 873 K) pour le plomb pur. Si la valeur de la pression de soufre à l'équilibre Pb/PbS qui permet de calculer $(P_{S_2})_{all/sulf}$ est bien connue et ne peut être remise en cause, il n'en est pas de même de $(P_{S_2})_{Bi/Bi_2S_3}$. L'expression utilisée pour l'enthalpie libre de formation du sulfure de bismuth à partir du bismuth liquide et de la molécule S_2 :

$$\Delta G^o_f \langle Bi_2S_3 \rangle = - 379260 + 314,3\ T$$

extraite des tables récentes (1977) de BARIN, KNACKE et KUBASCHEWSKI (14) semble couramment admise. Cependant ces valeurs ont été déduites de mesures anciennes d'équilibre entre le bismuth et son sulfure effectuées en 1925 par JELLINEK et JAKOWSKI (22) et en 1933 par BRITZKE et KAPUTINSKII (23). Elles impliquent des potentiels de soufre à l'équilibre Bi - Bi_2S_3 supérieurs à ceux de l'équilibre Ag - Ag_2S, autrement dit l'affinité du soufre pour l'argent serait supérieure à celle du soufre pour le bismuth.

La validité de ce résultat pourrait théoriquement être testée en examinant l'action du sulfure de bismuth sur l'argent métal. Les expériences effectuées en tube de silice scellé sous vide ne nous ont pas permis d'aboutir à une conclusion, car il ne se forme pas de sulfure d'argent, mais le sulfure mixte $AgBiS_2$ suivant la réaction :

$$3\ Ag + 2\ Bi_2S_3 = 3\ AgBiS_2 + Bi$$

le bismuth entrant en solution dans l'argent avec formation d'un alliage liquide.

En conclusion, la forte solubilité du soufre dans le bismuth liquide traduit une faible affinité du soufre vis-à-vis du bismuth par comparaison avec le plomb. Pour comparer les affinités du soufre pour le bismuth et l'argent, il serait nécessaire de faire une étude complète du diagramme Bi - Ag - S ou mieux, de reprendre à l'aide des méthodes actuelles, l'étude de l'équilibre Bi - Bi_2S_3 en tenant compte de la vaporisation du bismuth.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

(1) D. CUBICCIOTTI, J. Phys. Chem., t. 66, 1962, p. 1205.

(2) D. CUBICCIOTTI, J. Phys. Chem., t. 67, 1963, p. 118.

(3) J.V. HAPP, T.R.A. DAVEY, Inst. Min. Met. Trans. Section C, t. 80, 1971, p. 190.

(4) B. SALANCI, G.H. MOH, Neues. Jahrb. Mineral. Abh., t. 112, 1969, p. 63.

(5) B. SALANCI, N. Jahr. f. Mineral. Monat., t. 12, 1965, p. 384.

(6) H.H. OTTO, H.S. BERLIN, N. Jahr. f. Mineral. Abh., t. 108, 1968, p. 1.

(7) S.A. SADYKHOVA, M.G. SAFAROV et P.G. RUSTAMOV, Zh. Neorg. Khim., t. 22, 1977, p. 2831.

(8) G.G. GOSPODINOV, I.N. ODIN et A.R. NOVOSELOVA, Dokl. Belg. Akad. Nauk., t. 27, 1974, p. 933.

(9) J. GUERLACH, J. GRIGEL, Metall. Germany, t. 17, 1963, p. 802.

(10) R.F. BLANK, G.M. WILLIS, Physical Chemistry of Process Metallurgy, A.I.M.E., Pittsburg Interscience Publishers, New-York, 1959.

(11) A.H.W. ATEN, Z. Anorg. Chem., t. 47, 1905, p. 386.

(12) G.G. URAZOV, K.A. BOL'SHAKOV, P.I. FEDOROV et I.I. VASILEVAKAYA, Russ. J. Inorg. Chem., t. 5, 1960, p. 303.

(13) I. BARIN, O. KNACKE, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed., 1973.

(14) I. BARIN, O. KNACKE et O. KUBASCHEWSKI, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag Ed., "Supplement" 1977.

(15) L.G. TWIDWELL, C.A. TRYTHALL, J. Chem. Thermodynamics, t. 7, 1975, p. 1099.

(16) L.G. TWIDWELL, A.H. LARSON, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., t. 236, 1966, p. 1414.

(17) L. TWIDWELL, Bull. of Bismuth Inst. Part I, Suppl. 6, 1975 ; Part II, Suppl. 7, 1975 ; Part III, Suppl. 19, 1978.

(18) C. WAGNER, Thermodynamics of Alloys, ADDISON-WESLEY Ed. (Reading, Mass, 1952).

(19) *C.H.P. LUPIS, J.F. ELLIOT, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., t. 237, 1965, p. 233.*

(20) *C.H.P. LUPIS, J.F. ELLIOT, Acta Met., t. 14, Part. I, p. 529 ; Part. II, p. 1019.*

(21) *P. PERROT, Hommes et fonderie, t. 10, 1973, p. 20.*

(22) *J. JELLINEK, J. JAKOWSKY, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 142, 1925, p. 1.*

(23) *E.V. BRITZKE, A.F. KAPUTINSKII, B.K. VESELOVSKII, Z. Anorg. Allg. Chem., 213, 1933, p. 65.*

C O N C L U S I O N

Le présent travail a été essentiellement consacré à l'étude thermodynamique des systèmes ternaires simples rencontrés à l'intérieur du système quaternaire plus complexe Pb - Bi - S - O et à la comparaison des affinités respectives du plomb et du bismuth pour le soufre et l'oxygène.

Le diagramme Pb - S - O est caractérisé par la présence de trois oxysulfates de compositions respectives $PbO.PbSO_4$, $2\ PbO.PbSO_4$, $4\ PbO.PbSO_4$; il comprend huit équilibres stables dont sept ont été déterminés expérimentalement par mesure des tensions de SO_2. Les potentiels de soufre qui en ont été déduits ont permis d'accéder aux enthalpies libres de formation du sulfate et des oxysulfates de plomb à partir du plomb liquide, du soufre et de l'oxygène gazeux. Le tracé du diagramme $\text{Log } P_{SO_2} = f(\text{Log } P_{O_2})$ met en évidence les domaines de stabilité des composés du système Pb - S - O et apporte des renseignements intéressants sur les équilibres métallurgiques intervenant dans l'extraction du plomb métal.

Une étude par pile à électrolyte solide de la décomposition des sulfates de plomb confirme les résultats obtenus par mesure directe des pressions d'anhydride sulfureux à l'exception du sulfate tétrabasique dont l'évolution en fonction de la température n'a pu être suivie.

Les données ainsi acquises, jointes à celles déjà connues dans la littérature, fournissent une méthode indirecte d'évaluation des relations activité - composition dans le mélange liquide (PbO, $PbSO_4$) considéré comme une solution régulière. L'écart à l'idéalité est négatif, ce qui n'est pas surprenant, puisqu'il traduit une attraction entre PbO et $PbSO_4$ à l'état liquide. Il a alors été possible de calculer le diagramme des phases PbO - $PbSO_4$ et de le comparer à celui établi expérimentalement par LANDER et ESDAILE. De légères modifications au diagramme ont été proposées.

Le passage de l'état solide à l'état liquide se traduit par la coexistence dans un intervalle de température souvent restreint de phases solides et d'une phase liquide dont la composition varie rapidement avec la température. Les activités des composés liquides n'étant plus égales à l'unité, les équilibres du système Pb - S - O sont alors considérablement modifiés et ont été calculés avec une bonne précision jusqu'à la fusion complète de tous les composés.

Le diagramme Bi - S - O, inédit jusqu'à présent a été étudié par les mêmes méthodes. Quatre oxysulfates ont été mis en évidence. Le composé 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ présente une fusion congruente à 1279 K, l'eutectique entre Bi_2O_3 et ce composé se situant très près de Bi_2O_3. L'oxysulfate 4 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ se dismute à 1043 K en 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$ et 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$, ce dernier n'existant plus au-dessus de 1140 K : il se décompose à son tour avec évolution de SO_3 et formation de 9 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$. Le composé $Bi_2O_3.3\ Bi_2(SO_4)_3$ instable au-dessus de 840 K, se décompose avec formation de l'oxysulfate 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

Six équilibres ont été mis en évidence dans ce système dont quatre mesurés expérimentalement. Les enthalpies libres de formation des oxysulfates de bismuth à partir des éléments ont été déduites des mesures de tensions de SO_2. L'utilisation des piles à électrolyte solide apporte une confirmation de ces résultats par le biais des enthalpies libres de décomposition des oxysulfates de bismuth. Le domaine d'existence de chaque oxysulfate a été délimité sur un diagramme $\text{Log } P_{SO_2} = f(\text{Log } P_{O_2})$ tracé à 1000 K : l'oxysulfate stable sous une pression de une atmosphère est le composé 2 $Bi_2O_3.Bi_2(SO_4)_3$.

Les équilibres Pb - PbO et Bi - Bi_2O_3 ont été repris par mesures de forces électromotrices. La transition $\alpha\ Bi_2O_3 \rightarrow \delta\ Bi_2O_3$ observée à 1003 K se traduit par une variation d'enthalpie de 40 950 J/mole.

Dans le système Pb - Bi - O à 873 K existent trois oxydes mixtes et deux solutions solides en équilibre avec cinq alliages de compositions définies qui délimitent cinq domaines triphasés. Les pressions d'oxygène mesurées conduisent aux enthalpies libres de formation des oxydes mixtes à partir des oxydes simples. Connaissant par ailleurs les propriétés thermodynamiques du mélange liquide oxyde de plomb - oxyde de bismuth, le liquidus du diagramme de phase PbO - $BiO_{1,5}$ a été calculé.

Le diagramme d'Ellingham des systèmes Pb - PbS et Bi - Bi_2S_3 a été représenté à l'état liquide en tenant compte des activités des composés déterminées après mesure de la solubilité du soufre dans le bismuth. La solubilité du soufre dans les alliages plomb - bismuth décroît fortement avec leur teneur en plomb. Les coefficients d'interaction ont été calculés et le diagramme Pb - Bi - S établi.

Le résultat de cette étude autorise une comparaison entre les propriétés du plomb et du bismuth, métaux voisins dans la classification périodique et dont les propriétés physiques sont apparemment semblables. Ces deux métaux se caractérisent également par une réductibilité facile de leur oxyde, une miscibilité totale à l'état liquide entre le métal et son sulfure et l'existence de sulfates dits "neutres" : $PbSO_4$ et $Bi_2(SO_4)_3$ mais dont les propriétés sont en réalité suffisamment acides pour donner naissance à plusieurs oxysulfates.

L'examen des résultats numériques obtenus fait apparaître des différences dans le comportement de ces deux métaux, différences liées au caractère plus basique de l'oxyde de plomb. Cette particularité se manifeste par une stabilité plus grande des oxysulfates de plomb, une affinité du soufre et de l'oxygène plus importante pour le plomb que pour le bismuth, ce qui se traduit non seulement sur les mesures de tensions de gaz mais également sur celle des solubilités.

P L A N

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES p. 8

I.1. Techniques expérimentales 11

I.2. Méthodes analytiques 18

CHAPITRE II : LE SYSTEME Pb - S - O 21

II.1. Etude bibliographique 23

II.1.1. Le système Pb - PbO

II.1.2. Le système Pb - PbS

II.1.3. Le système PbO - $PbSO_4$

II.1.4. Le système Pb - S - O

II.2. Résultats expérimentaux relatifs aux équilibres du système Pb - S - O 28

II.2.1. Mesure des tensions de SO_2

II.2.2. Etude des équilibres A, B, C, E et G

II.2.3. Etude des équilibres D et H

II.2.4. Représentation du système Pb - S - O

II.2.5. Enthalpies libres de formation des oxysulfates

II.2.6. Diagramme Log P_{SO_2} = f(Log P_{O_2})

II.3. Etude expérimentale de la décomposition des sulfates de plomb 45

II.3.1. Enthalpie libre de décomposition des sulfates de plomb

II.3.2. Etude par pile à électrolyse solide

II.4. Etablissement du diagramme $PbSO_4$ - PbO 54

II.4.1. Relation activité-composition dans le liquide

II.4.2. Calcul du diagramme des phases

II.4.3. Comparaison avec l'expérience

II.5. Le système Pb-S-O à l'état liquide 61

II.5.1. Le système Pb-S-O entre 1108 et 1443 K

II.5.2. Le système Pb-S-O à 1500 K

II.6. Remarque 75

CHAPITRE III : LE SYSTEME Bi - S - O p. 79

III.1. Le système Bi_2O_3 - $Bi_2(SO_4)_3$ 81

III.1.1. Travaux antérieurs

III.1.2. Etude expérimentale

III.2. Le système Bi - S - O 92

III.2.1. Travaux antérieurs

III.2.2. Résultats expérimentaux

III.2.3. Enthalpies libres de formation des oxysulfates de bismuth

III.2.4. Décomposition des oxysulfates de bismuth

III.3. Conclusion : Diagramme Log P_{SO_2} - Log P_{O_2} 109

CHAPITRE IV : LE SYSTEME Pb - Bi - O 113

IV.1. Etude bibliographique 115

IV.2. Equilibre Pb - PbO 117

IV.2.1. Cas de PbO solide

IV.2.2. Cas de PbO liquide

IV.3. Equilibre Bi - Bi_2O_3 121

IV.3.1. Cas de Bi_2O_3 solide

IV.3.2. Cas de Bi_2O_3 liquide

IV.3.3. Discussion des résultats

IV.4. Le système Pb - Bi - O à l'état solide 130

IV.4.1. Méthodes d'études utilisées

IV.4.2. Le système Pb - Bi - O à 873 K

IV.4.3. Mesure des forces électromotrices

IV.5. Le système Pb - Bi - O à l'état liquide 135

CHAPITRE V : LE SYSTEME Pb - Bi - S 141

V.1. Le système Pb - S 143

V.1.1. Données thermodynamiques utilisées

V.1.2. Construction du diagramme d'Ellingham

V.2. Le système Bi - S p. 148

V.2.1. Données thermodynamiques utilisées

V.2.2. Solubilité du soufre dans le bismuth

V.3. Solubilité du soufre dans les alliages Plomb - Bismuth 159

V.3.1. Considérations générales

V.3.2. Résultats expérimentaux

CONCLUSION 177

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE