

50376
1978
N° d'ordre : 34

50376
1978
34

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

par

Mohammed SHAMSUL ALAM

Master of Science
University of DACCA

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE

DES FERRITES DE BARYUM



Soutenu le 29 mars 1978 devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT	Président
P. PERROT	Examineurs
J. FOCT	

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

--0000000--

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

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

PROFESSEURS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

et de l'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, DION, DOLLE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HOCQUETTE, HEIM DE BALZAC, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PEREZ, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, ROUBINE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

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. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
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. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
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.	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.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
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.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
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.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Géologie
M.	CROSNIER Yves	Electronique
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.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAKIR Sabah	Algèbre
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	FONTAINE Jacques	Electronique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
M ^{lle}	LEGRAND Denise	Algèbre
M ^{lle}	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	NOTELET Francis	Electrotechnique
M.	NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M.	PARSY Fernand	Mécanique
M.	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PECQUE Marcel	Chimie Physique
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PETIT Francis	Chimie Organique
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

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

Témoignage de reconnaissance

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES FRERES ET SOEURS

Témoignage de ma profonde affection

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

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

Monsieur le Professeur G. TRIDOT nous a fait l'honneur de s'intéresser à notre travail et de présider notre jury. Nous lui exprimons notre respectueuse gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a toujours témoigné.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur J. FOCT, Directeur de l'I.U.T. de génie mécanique de l'amabilité avec laquelle il a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous sommes particulièrement heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur Gérard POUILLARD pour la patience et la constante attention qu'il nous a manifestées. Sa participation efficace au cours de notre travail pratique et lors de la rédaction de notre thèse nous a beaucoup aidé.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de Laboratoire et plus particulièrement de Madame Marie-Chantal TRINEL dont les encouragements et l'amitié nous ont été si précieux.

Nous remercions à la fois le Gouvernement du Bangladesh qui a rendu possible notre séjour en France et le Gouvernement Français qui nous a attribué une bourse pour effectuer ces recherches.

Nous ne saurions passer sous silence toutes celles qui ont contribué à l'impression de ce mémoire. Nous associerons dans nos remerciements Mademoiselle OLIVIER qui a assuré la dactylographie, Madame CAZE qui a réalisé les figures et les graphes et Madame SAINLEGER qui a effectué le tirage.

INTRODUCTION

L'oxyde de fer Fe_2O_3 réagit avec les oxydes MO des métaux de la colonne II A pour donner des oxydes mixtes, communément appelés "ferrites", d'autant plus nombreux et plus stables que l'oxyde MO est plus basique. Ainsi Fe_2O_3 ne donne rien avec BeO et réagit avec MgO pour ne former que le spinelle $MgFe_2O_4$; mais les réactions entre Fe_2O_3 et les oxydes alcalino-terreux sont beaucoup plus complexes :

- Le diagramme $Fe_2O_3 - CaO$, particulièrement bien étudié en raison de son intérêt métallurgique comprend trois oxydes mixtes : $CaFe_4O_7$, $CaFe_2O_4$ et $Ca_2Fe_2O_5$.

- Dans le diagramme $Fe_2O_3 - SrO$, seule l'existence des trois oxydes mixtes : $SrFe_{12}O_{19}$, $Sr_7Fe_{10}O_{22}$ et $Sr_2Fe_2O_5$ est bien démontrée, mais il est probable qu'il se forme d'autres phases.

- Le système $Fe_2O_3 - BaO$ est beaucoup plus complexe et mal connu ; en effet, la littérature ne signale pas moins de 9 oxydes mixtes dont certains toutefois semblent hypothétiques. Seuls les ferrites $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$ et $Ba_2Fe_2O_5$ ont été bien étudiés jusqu'à présent.

Le présent travail est une contribution à l'étude de ce dernier système : détermination et conditions de formation des différentes phases stables, mesure de leurs enthalpies libres de formation en utilisant des techniques d'équilibre.

Le plan adopté est le suivant :

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

CHAPITRE II ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU CARBONATE DE BARYUM

A - Mise au point bibliographique

B - Résultats expérimentaux

CHAPITRE III LE SYSTEME Fe - Ba - O

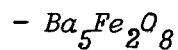
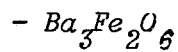
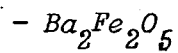
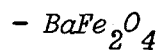
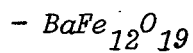
A - Les ferrites de baryum

B - Le système Fe - Ba - O

CHAPITRE IV ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DES FERRITES
DE BARYUM

A - Données antérieures

B - Formation des ferrites de baryum



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

La détermination des enthalpies libres de formation des composés contenant du fer trivalent et appartenant au système Fer - Baryum - Oxygène a nécessité tant pour la préparation des produits de départ que pour l'étude thermodynamique proprement dite, la mise en oeuvre de techniques variées telles que l'emploi d'un générateur d'atmosphères oxydo-réductrices contrôlées, la mesure statique de pressions de décomposition à haute température, l'analyse thermique différentielle, l'identification de diagrammes de diffraction X, l'électrochimie à l'état solide à température élevée. Par ailleurs le fer contenu à l'état divalent, trivalent ou tétravalent a fait l'objet de dosages de contrôle ainsi d'ailleurs que le baryum.

A - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A-1. GENERATEUR D'ATMOSPHERES OXYDO-REDUCTRICES CONTROLEES.

Les différents ferrites de baryum peuvent être préparés par mélange intime en proportions stoechiométriques d'hématite et de carbonate de baryum, suivi d'une cuisson à 1000°C pendant plusieurs jours, au cours desquels le produit obtenu est réhomogénéisé périodiquement par broyage au mortier d'agate.

Dans ces conditions, l'hexaferrite de baryum $BaFe_{12}O_{19}$ se forme facilement. Par contre les autres ferrites sont susceptibles de comporter du fer tétravalent en quantité d'autant plus importante

qu'ils sont plus riches en baryum ; pour les obtenir stoechiométriques, il est nécessaire de contrôler la pression d'oxygène sous laquelle ils sont préparés ce qui est réalisé à l'aide des mélanges $H_2 - H_2O$.

1.1. Principe

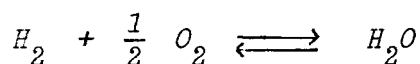
L'échantillon est placé à l'intérieur d'un four dans lequel circule une atmosphère $H_2 - H_2O$ constante et bien définie, obtenue en saturant d'eau un courant d'hydrogène suivant la technique décrite par BERTHET (1).

P_{H_2O} étant la pression de vapeur saturante de l'eau à la température imposée au saturateur et P la pression atmosphérique, le rapport

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

est défini pour chaque température du saturateur.

A chaque mélange $H_2 - H_2O$ correspond une pression d'oxygène régie par la valeur de la constante de l'équilibre :



avec :

$$K_1(T) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot (P_{O_2})^{-1/2}$$

soit :

$$\log P_{O_2} = 2 \log \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - 2 \log K_1(T)$$

Les valeurs de $K_1(T)$ utilisées sont calculées d'après les données du NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (2).

T°C	700	800	900	1000
log K ₁ (T)	10,448	9,179	8,133	7,267

d'où l'expression de l'enthalpie libre de formation d'une mole de vapeur d'eau dans la zone de température considérée :

$$\Delta G_f^0 = - 251\,400 + 58,5 T \text{ (J)}$$

Le rapport P_{H_2} / P_{H_2O} est parfaitement déterminé par la connaissance de la température et de la pression atmosphérique. Cette dernière a une influence négligeable pour un rapport P_{H_2} / P_{H_2O} faible. Par contre pour un rapport élevé la variation due à la pression atmosphérique est plus importante (Figure N° 1).

1.2. Appareillage

Les deux dispositifs utilisés, basés sur le même principe mais de construction différente ont été décrits en détail par M.C. TRINEL (3).

Le premier représenté sur les figures 2 et 3 est identique à celui mis en oeuvre par P. FERROT (4). L'hydrogène commercial désoxygéné se sature en vapeur d'eau à une température légèrement supérieure à celle définie par le rapport H_2/H_2O recherché. Le mélange gazeux obtenu perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur dont la température, contrôlée à 0,1°C près, fixe le rapport P_{H_2} / P_{H_2O} , la pression atmosphérique étant relevée régulièrement.

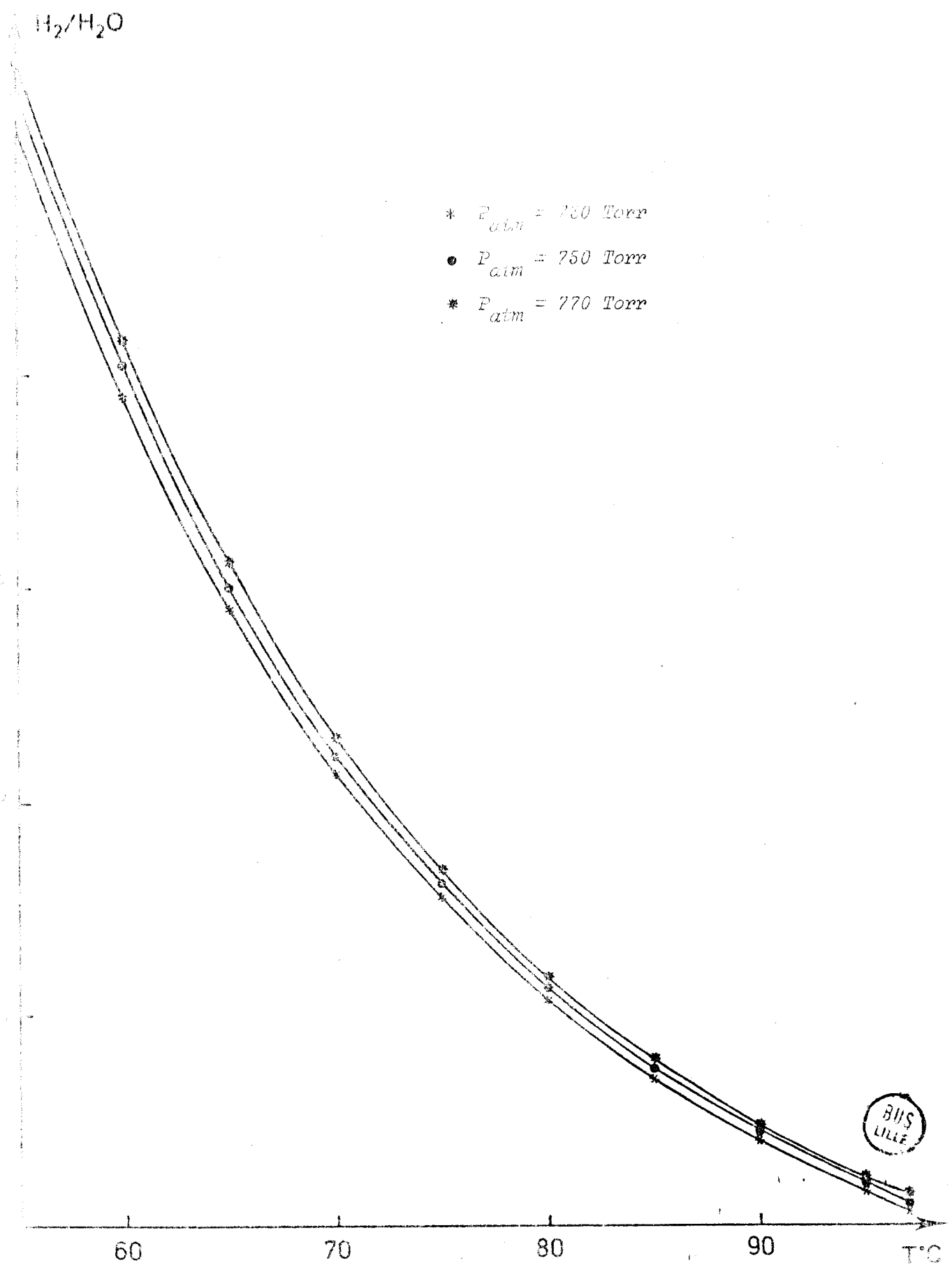


Figure 1. Variation du rapport H_2/H_2O en fonction de la température du saturateur et de la pression atmosphérique.

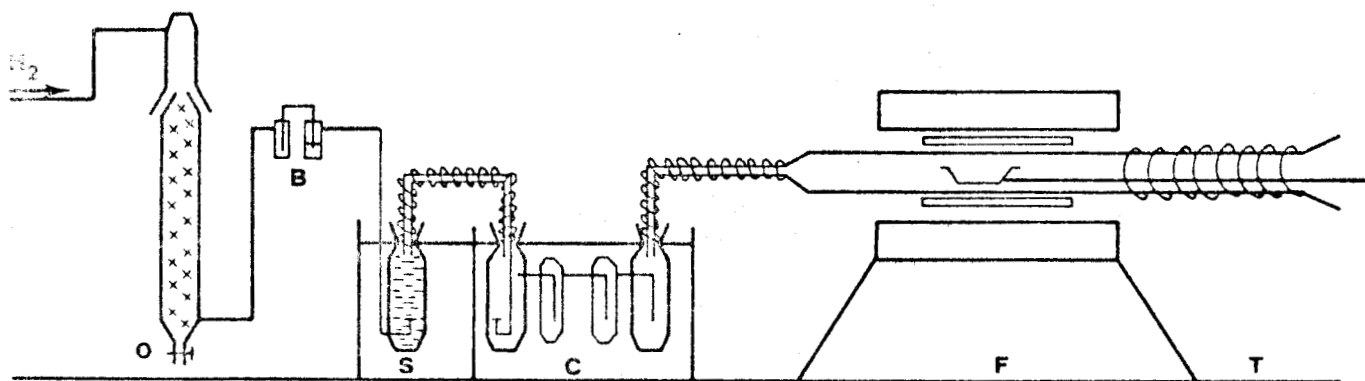


Figure 2. Appareil de réduction H_2/H_2O

O - colonne désoxygénante

B - compte bulles

S - Saturateur

C - Condenseur

F - Four A.D.A.M.E.L.

T - Système de trempe



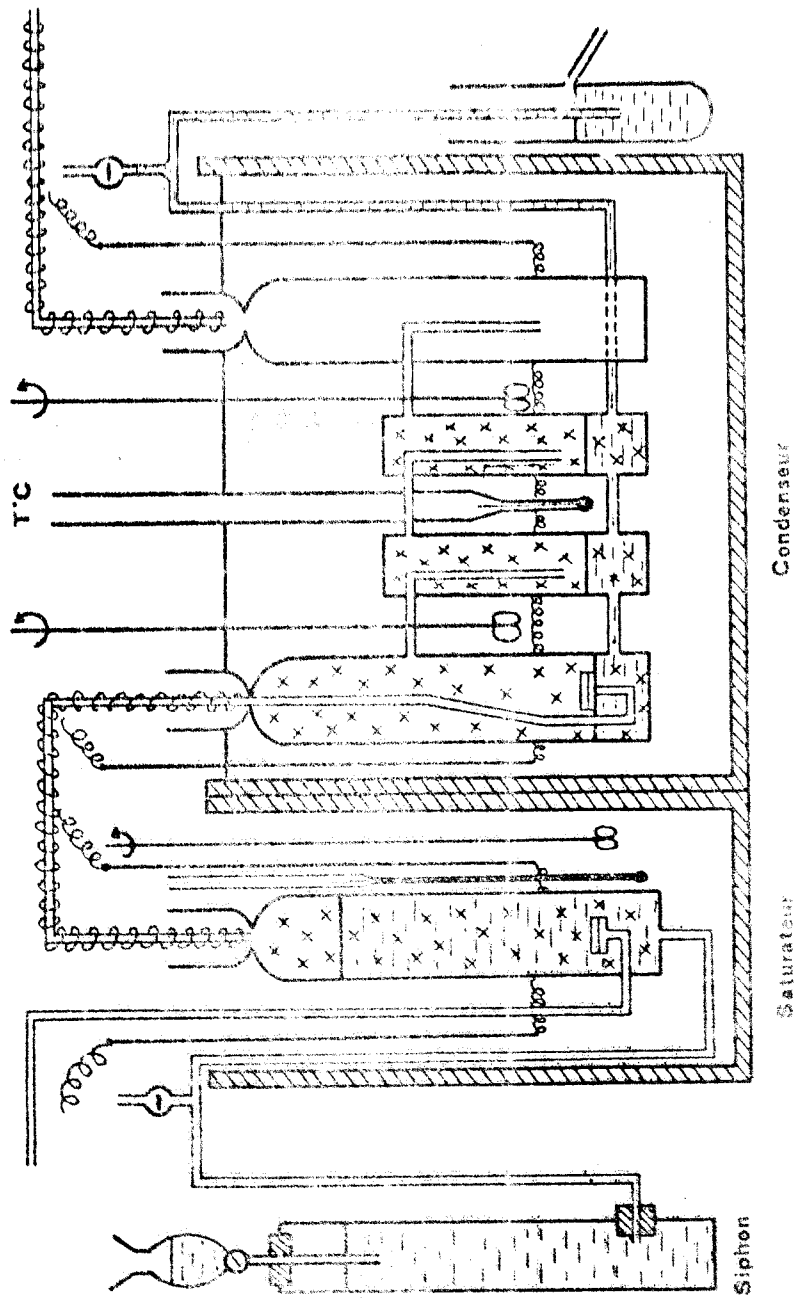


Figure 3. Saturateur et Condenseur



Dans le dispositif (figure 4) utilisé par ZAITSEV et BULGAKOVA (5), l'hydrogène désoxygéné traverse un ballon rempli d'eau en ébullition jouant le rôle de saturateur. Le mélange gazeux perd ensuite son excès de vapeur d'eau dans un condenseur constitué d'une colonne maintenue à la température désirée par une circulation d'eau chaude, la température de saturation étant mesurée en fin de colonne. Cet appareil d'un fonctionnement très simple assure une bonne précision aux tensions de vapeur d'eau élevées.

Le mélange $H_2 - H_2O$ obtenu au moyen de l'un ou l'autre de ces dispositifs passe ensuite dans un four contenant l'échantillon. Un cordon chauffant placé autour des parties froides de l'enceinte réactionnelle maintient le mélange gazeux à une température supérieure à la température de saturation ce qui évite la condensation partielle de l'eau qui modifierait l'atmosphère oxydo-réductrice à laquelle est soumis l'échantillon.

Le diamètre du tube laboratoire est réduit à 30 mm assurant ainsi une vitesse de circulation du flux gazeux suffisante pour éviter les phénomènes de ségrégation thermique, le gaz le plus léger ayant toujours tendance à s'accumuler dans les parties les plus chaudes du four.

Après réaction l'échantillon, généralement placé dans une nacelle d'argent (pour les températures inférieures à $950^{\circ}C$) est trempé au moyen d'azote liquide envoyé sur la partie externe du tube. Cette trempe se fait sous un contre-courant d'azote afin d'éviter toute oxydation parasite du produit obtenu.

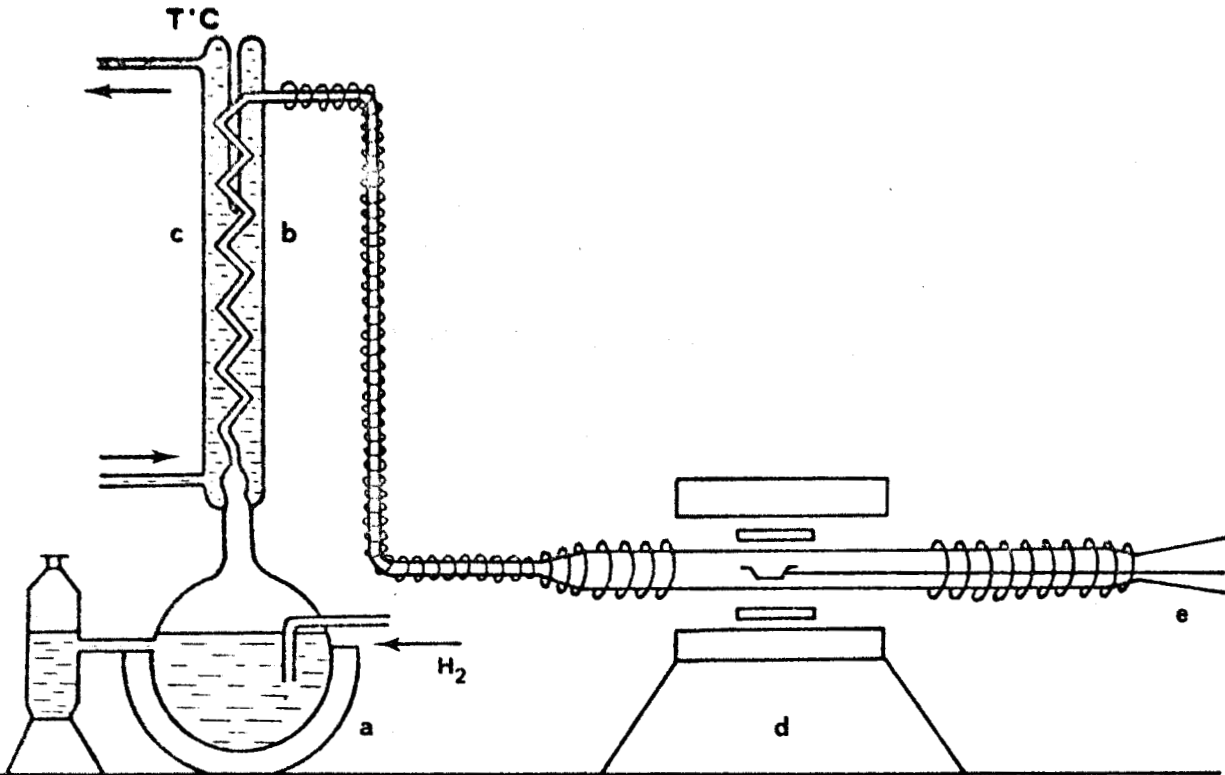


Figure 4. Dispositif de ZAITSEV et BULGAKOVA

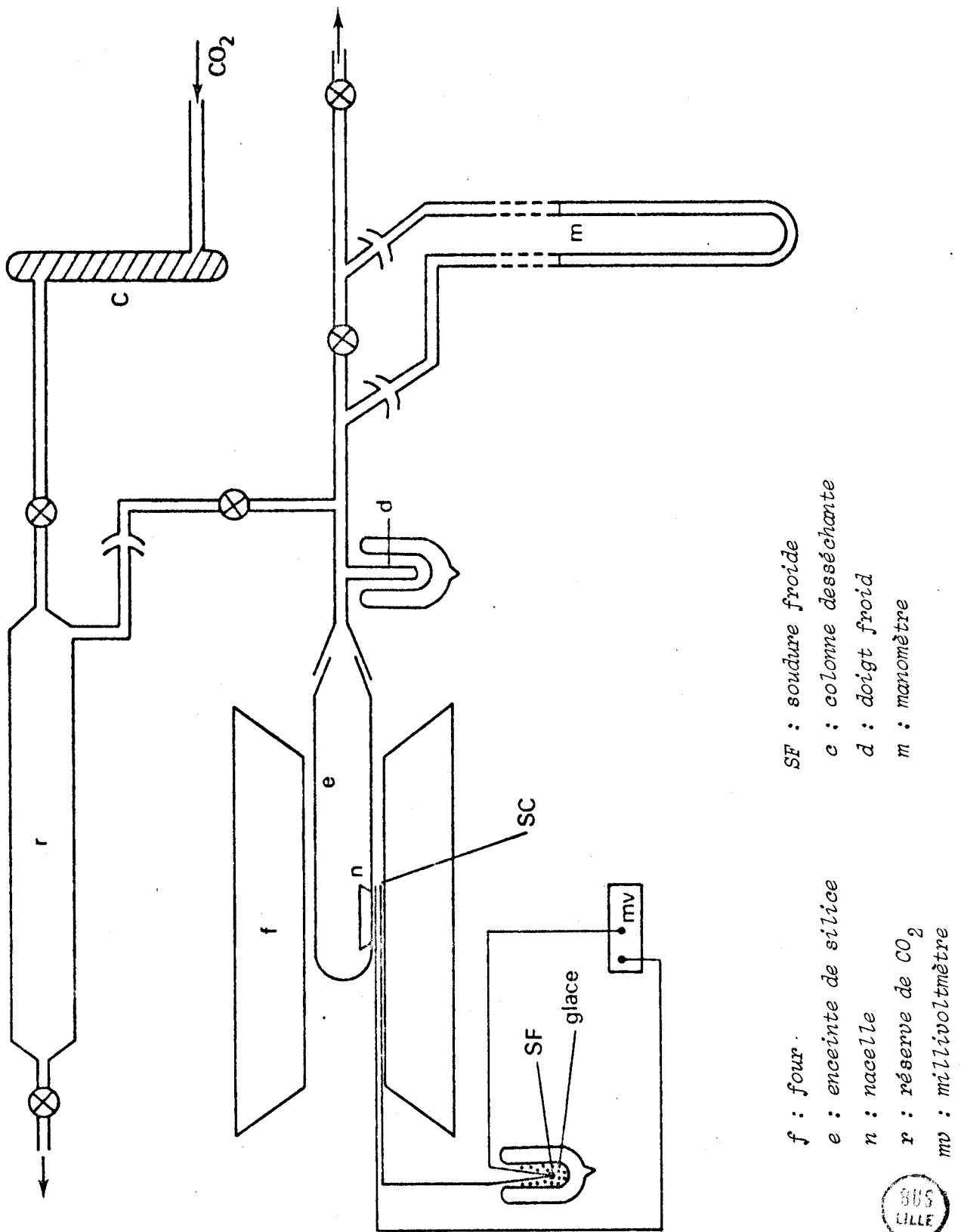
- (a) Ballon rempli d'eau à l'ébullition (ou saturateur)
- (b) Condenseur
- (c) Circulation d'eau chaude ($T^{\circ}\text{C}$)
- (d) Four A.D.A.M.E.L.
- (e) Dispositif de trempe

A-2. MESURE STATIQUE DE PRESSIONS DE DECOMPOSITION

La mesure de la pression au-dessus d'un mélange réactionnel ne mettant en jeu qu'un seul gaz peut se faire directement après établissement de l'équilibre (méthode statique), la pression partielle mesurée n'étant fonction que de l'équilibre étudié et de la température.

L'appareil utilisé (figure 5) est constitué d'une enceinte de silice fermée à une extrémité placée dans un four, l'autre extrémité étant reliée à un manomètre à mercure et à une pompe à palettes délivrant un vide d'environ 10^{-2} Torr. Afin de s'affranchir de l'influence de la pression atmosphérique sur le manomètre, l'extrémité libre de ce dernier est également reliée à la ligne de vide, la lecture donnant alors directement la pression régnant à l'intérieur du tube réactionnel.

Le mélange est introduit dans le tube à froid puis l'enceinte est évacuée. Une fois le vide réalisé, la température est augmentée progressivement, l'enceinte étant alors isolée de la ligne à vide par l'intermédiaire d'un robinet, jusqu'à la température la plus basse permettant d'effectuer une mesure de pression au manomètre à mercure. Il faut toutefois prendre la précaution d'éliminer les gaz désorbés par l'enceinte, la nacelle et les réactifs au cours de la montée en température. Ceci est effectué par un ou plusieurs pompages aux environs de 500°C . La pression d'équilibre s'établit au bout d'un temps variable, fonction de la cinétique de réaction et du contact plus ou moins efficace entre le gaz et la phase solide en équilibre. Ces temps peuvent varier de quelques jours à quelques semaines, la lecture ne se faisant que lorsque la pression obtenue est rigoureusement stable. Les mesures sont effectuées plusieurs fois et seront considérées comme correctes si, après plusieurs évacuations du CO_2 dégagé pour une même température,



- f : four
- e : enceinte de silice
- n : nacelle
- r : réserve de CO₂
- mv : millivoltmètre
- SF : soudure froide
- c : colonne desséchante
- d : doigt froid
- m : manomètre



Figure 5. Schéma de l'appareil de mesure de pression de CO₂

la pression lue sur le manomètre reste sensiblement égale, aux seules erreurs de lecture près. Ce contrôle n'aura lieu que pour quelques points à diverses températures, la quantité de CO_2 susceptible d'être dégagée étant limitée par la masse du mélange et généralement égale à environ 2 fois le volume de l'enceinte réactionnelle dans les conditions normales.

Un doigt froid disposé à l'extérieur du four peut être plongé dans l'azote liquide ce qui permet de s'assurer de la présence du seul gaz carbonique dans l'enceinte réactionnelle. En effet, CO_2 se solidifie très rapidement tandis que l'air, provenant d'une fuite éventuelle ne se condenserait que très difficilement.

Une dérivation de l'appareillage permet grâce à une réserve de CO_2 préalablement déshydratée de procéder à des manipulations quelque peu différentes :

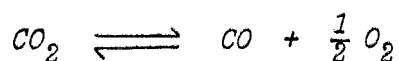
- soit en introduisant une quantité de CO_2 dans le système telle que la pression ainsi imposée soit légèrement inférieure à la pression d'équilibre attendue, celle-ci étant atteinte par le dégagement de CO_2 provenant du mélange réactionnel. L'addition ainsi effectuée a simplement pour effet de diminuer le temps de mise à l'équilibre.

- soit, lorsque la réaction est suffisamment annoncée, en introduisant de la même façon une pression de CO_2 légèrement supérieure à la pression d'équilibre. Ce dernier rétrograde alors l'excès de CO_2 étant réabsorbé par le ferrite déjà formé. Cette dernière technique peut être d'une précision limitée par la cinétique de la réaction du CO_2 sur le ferrite ; elle permet toutefois de vérifier la réversibilité de l'équilibre étudié.

Par ces deux opérations, il est donc possible d'encadrer avec une bonne précision la pression à l'équilibre et de s'assurer de sa stabilité.

Il existe d'autre part un autre critère de réversibilité : la pression mesurée en fonction de la température ne doit pas dépendre du fait que la courbe soit décrite dans le sens des températures croissantes ou décroissantes.

Il est maintenant nécessaire de vérifier que la décomposition éventuelle de CO_2 ne perturbe pas les mesures.



la pression totale obtenue étant alors P_T telle que :

$$P_T = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{O}_2}$$

différente de la pression théorique attendue.

Un calcul simple montre qu'il n'en est rien :

Soit $P_{\text{CO}_2} = 130$ Torr la pression obtenue à 1273 K. La constante de l'équilibre de décomposition de CO_2 :

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} (P_{\text{O}_2})^{-1/2}$$

tirée de KUBASCHEWSKI et EVANS (6) vaut :

$$K_2 = 1,130 \cdot 10^7 \text{ à } 1273 \text{ K}$$

d'où $P_{\text{CO}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ Torr et $P_{\text{O}_2} = 2,55 \cdot 10^{-4}$ Torr

pressions qui ne sont pas détectables vu la précision des mesures des pressions de CO_2 qui est de l'ordre de $\pm 0,25$ Torr.

A-3. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Cette méthode couramment utilisée pour l'exploration des diagrammes de phase a pour principe la comparaison des propriétés thermiques de la substance à analyser à celles d'un composé inerte dans la zone de température considérée, en l'occurrence de l'alumine calcinée à 1300°C .

Les masses de substances (échantillon et référence) sont généralement du même ordre de grandeur bien qu'il soit théoriquement nécessaire de les prendre dans le rapport inverse des capacités calorifiques pour atténuer la dérive de la ligne de base.

L'appareillage entièrement réalisé au laboratoire comprend essentiellement un four programmable avec des vitesses de chauffage de 50, 120 et 300°C par heure dans lequel est placée la cellule de mesure (Fig. 6). Celle-ci est constituée par deux thermocouples chromel-alumel placés à l'intérieur d'une masse d'acier inoxydable qui assure une meilleure régulation thermique de par son inertie, et évite les perturbations dues aux mouvements de convection du gaz vecteur. Les creusets d'alumine frittée contenant la substance à analyser et la substance de référence sont placés au contact des thermocouples, ces derniers étant reliés à deux enregistreurs synchronisés qui tracent les courbes ΔT et T en fonction du temps, par l'intermédiaire de thermocouples identiques jouant le rôle de soudures froides placées dans un bain maintenu à 0°C . La précision de lecture sur les courbes est d'environ 3°C sur la courbe

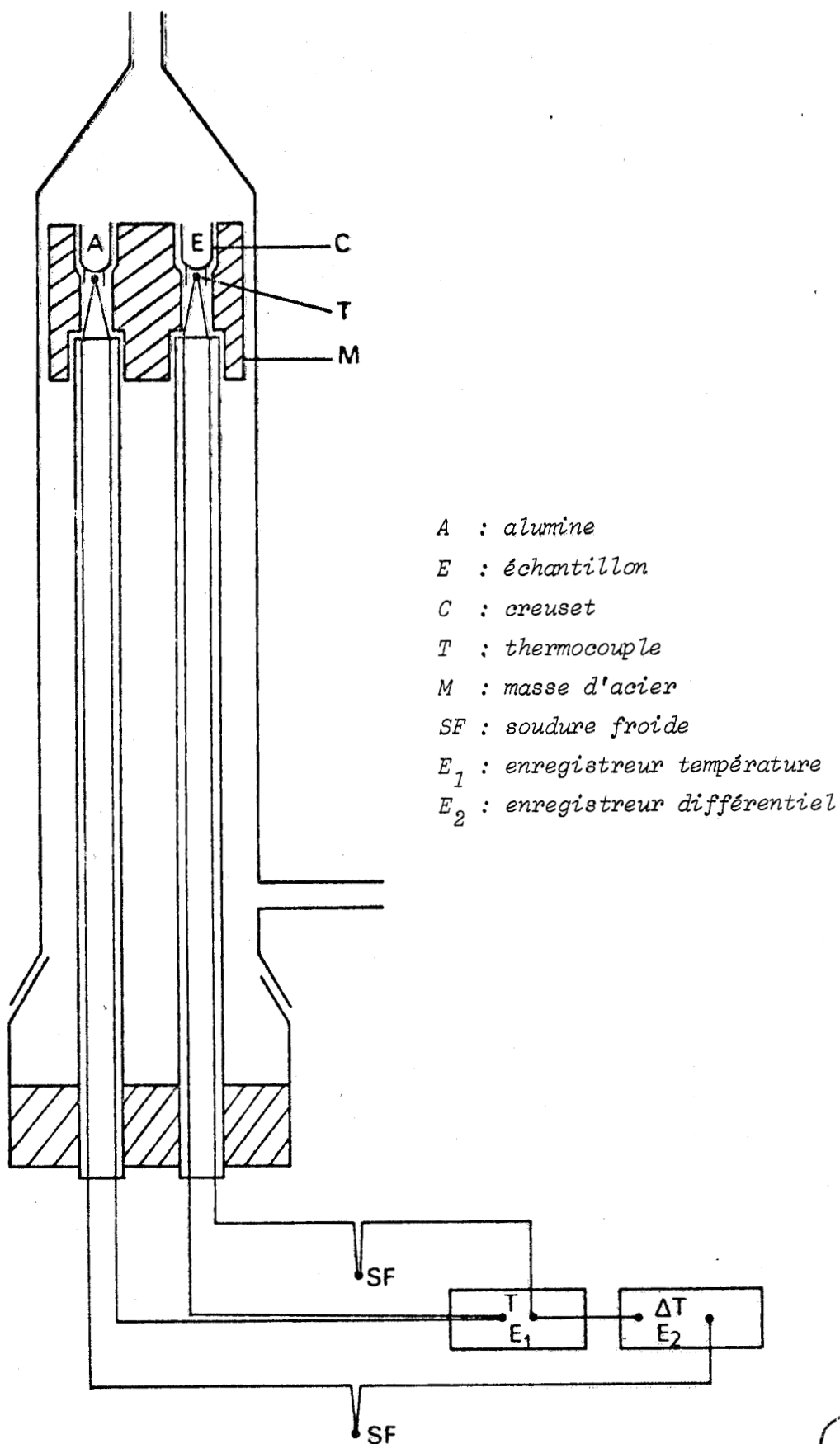


Figure 6. Schéma de l'analyse thermique différentielle



de la température et une déviation de toute l'échelle de lecture (25 cm) sur ΔT correspond à un écart de température entre les deux substances de 6°C ce qui permet de détecter avec une bonne amplitude des phénomènes thermiques extrêmement peu intenses, ne donnant lieu qu'à des différences de température de l'ordre du dixième de degré.

A-4. IDENTIFICATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

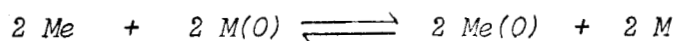
La chambre à focalisation du type NONIUS, solidaire d'un générateur de rayons X SIEMENS Kristalloflex K 4 avec anticathode de cuivre est équipée d'un monochromateur à lame de quartz permettant d'isoler la raie K_{α_1} du cuivre sur fond continu peu intense.

L'échantillon à analyser finement broyé à l'état de micro-cristaux au mortier d'agate est disposé à l'aide d'un film adhésif sur le porte échantillons pouvant recevoir quatre phases différentes. Les produits à base de baryum étant très absorbants la couche doit être la plus mince possible de façon à ne pas prolonger inutilement les temps d'exposition.

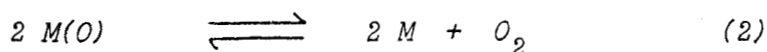
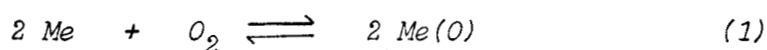
A-5. ELECTROCHIMIE A L'ETAT SOLIDE

Il est particulièrement intéressant de disposer de plusieurs techniques totalement indépendantes de détermination des propriétés thermodynamiques d'un système. Ainsi la réalisation de piles à électrolyte solide mettant en jeu les propriétés oxydo-réductrices des phases étudiées pourra éventuellement apporter la confirmation des mesures effectuées par mesures de P_{CO_2} .

En effet, il est possible d'accéder directement à la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique par la mesure de la force électromotrice d'une pile réversible constituée par les produits réactionnels et dans laquelle a lieu la réaction :



que l'on peut considérer comme la somme de deux demi-réactions :



où Me(O) et M(O) représentent les oxydes des métaux Me et M .

La variation d'enthalpie libre à température et à pression données au cours de la première demi-réaction peut s'écrire :

$$\Delta G_1 - \Delta G_{O1} = RT \text{ Log } \frac{(a_{\text{Me(O)}})^2}{(a_{\text{Me}})^2 (P_{\text{O}_2})_1}$$

$a_{\text{Me(O)}}$ et a_{Me} étant les activités des espèces Me(O) et Me respectivement et $(P_{\text{O}_2})_1$ étant la pression partielle d'oxygène au cours de l'équilibre (1).

De même pour la deuxième demi-réaction :

$$\Delta G_2 - \Delta G_{O2} = RT \text{ Log } \frac{(a_{\text{M}})^2 (P_{\text{O}_2})_2}{(a_{\text{M(O)}})^2}$$

Les activités des différents composés solides étant considérées comme constantes et égales à l'unité, on obtient pour la variation d'enthalpie libre au cours de la réaction globale :

$$(\Delta G_1 - \Delta G_{O1}) + (\Delta G_2 - \Delta G_{O2}) = RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1}$$

soit :

$$\Delta G_{(T,P)} = \Delta G_{O(T,P)} + RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1}$$

L'évolution spontanée d'un système s'arrête lorsque l'état caractérisé par $\Delta G_{(T,P)} = 0$ est atteint, c'est-à-dire lors de l'équilibre, les pressions d'oxygène étant alors définies par :

$$\Delta G_{O(T,P)} = - RT \text{ Log } \frac{(P_{O_2})_2}{(P_{O_2})_1}$$

La variation d'enthalpie libre au cours de la réaction chimique est reliée à la force électromotrice d'une pile constituée par les éléments de cette réaction par :

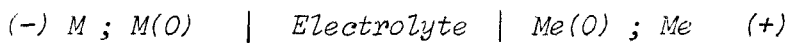
$$\Delta G = - n F E$$

La force électromotrice étant mesurée à température et pression données ; à l'équilibre :

$$\Delta G_{O(T,P)} = - n F E_{(T,P)}$$

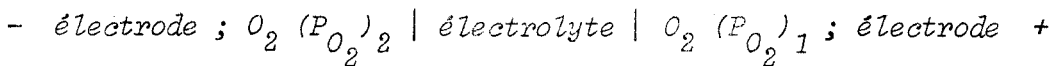
F étant la constante de Faraday ($F = 96487 \text{ coulombs.mole}^{-1}$)
 n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la pile
 ΔG_0 s'exprime alors en joules.mole⁻¹ si E est en volts.

Les piles réalisées sont du type pile à concentration d'oxygène basées sur le schéma :



A l'équilibre règne au niveau de chaque électrode une pression partielle d'oxygène qui est celle du système métal - oxyde métallique.

La pile réalisée peut donc se représenter par :



Le potentiel chimique de l'oxygène étant différent à chaque électrode, un transfert d'oxygène a lieu par l'intermédiaire de l'électrolyte susceptible de transporter des ions O^{--} avec un nombre de transport égal à l'unité.

La difficulté réside dans le choix de cet électrolyte qui doit être inerte aux produits réactionnels, le passage du courant ne pouvant se faire que par conduction ionique. La structure cristalline des électrolytes employés comprendra donc nécessairement des défauts, la présence de lacunes facilitant le déplacement des ions O^{--} .

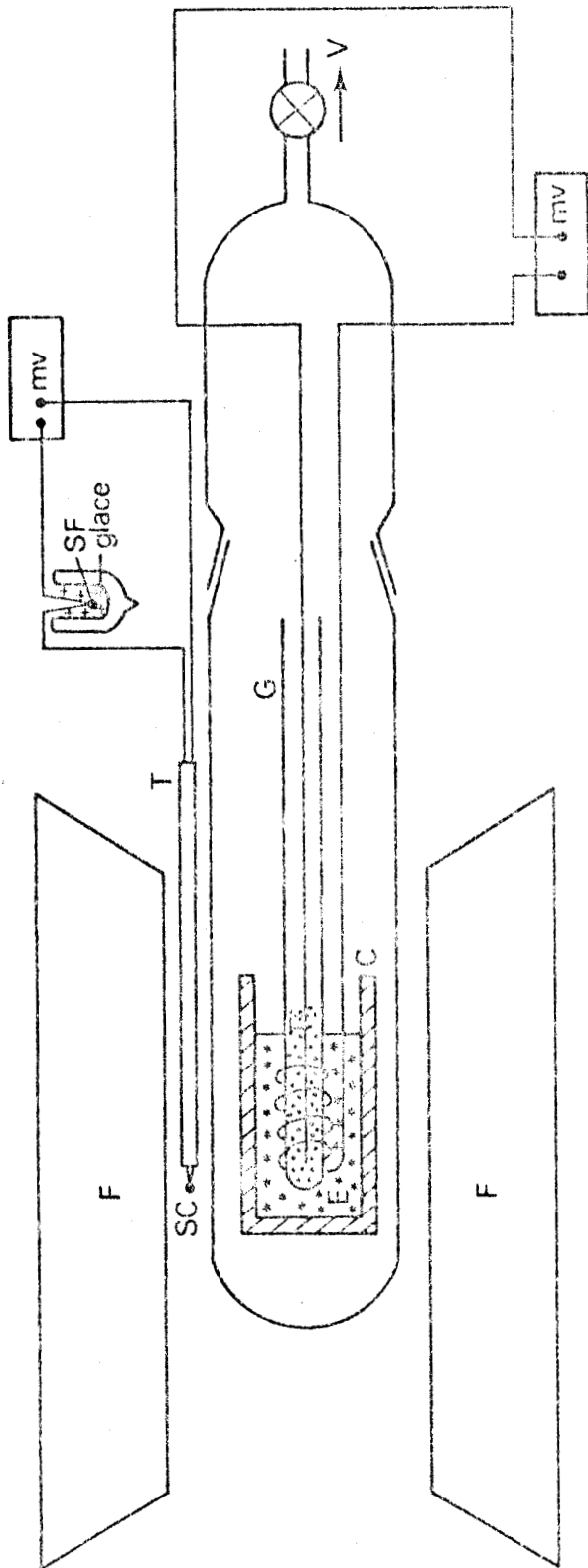
La zircone stabilisée dopée à la chaux (entre 7 et 15 % de CaO) est un matériau de choix, son nombre de transport ionique étant très proche de l'unité et ses propriétés réfractaires permettant de travailler à très haute température. Depuis les premiers travaux de

KIUKKOLA et WAGNER (7) la zircone stabilisée a été très utilisée pour mesurer l'enthalpie libre de formation d'oxydes binaires ou ternaires et également pour des mesures d'activité dans les solutions solides ou liquides et dans les composés intermétalliques (8).

La cellule employée est représentée schématiquement sur la figure 7, sa portée active étant essentiellement constituée par une gaine de zircone stabilisée dont l'extrémité fermée plonge dans le mélange métal - oxyde à étudier situé dans un creuset d'alumine ; le système de référence étant à l'intérieur de la gaine, l'ensemble se trouve à l'intérieur d'une enceinte de silice placée sous vide.

Les forces électromotrices mesurées par l'intermédiaire d'un millivoltmètre à forte impédance d'entrée (plusieurs dizaines de Mégohms) ceci afin d'éviter l'influence de la résistance interne de la pile, doivent être corrigées des forces électromotrices thermiques dues aux fils conducteurs qui peuvent être de nature différente et qui jouent le rôle de thermocouple délivrant une différence de potentiel qui peut être en opposition ou dans le même sens que celle de la pile.

Les mesures de températures sont obtenues par l'intermédiaire d'un thermocouple chromel alumel muni d'une soudure froide maintenue dans la glace et dont la soudure chaude est située dans le four au même niveau que la cellule, mais à l'extérieur de l'enceinte de silice ; le gradient de température éventuel est considéré comme très faible, toutes les mesures étant réalisées après un temps d'équilibre suffisamment long, toujours supérieur à plusieurs heures.



C : creuset en alumine frittée

F : four

G : gaine en zircone

E : échantillon

R : référence

T : thermocouple

SC : soudure chaude

SF : soudure froide

mv : millivoltmètre



Figure 7. Schéma d'une pile à électrolyte solide

B - METHODES ANALYTIQUES

L'analyse chimique a porté sur le fer sous ses trois formes oxydées : Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} et sur le baryum.

B-1. DOSAGE DU FER (II) ET DU FER (III)

L'échantillon est dissous à chaud dans l'acide chlorhydrique 6 N sous atmosphère de gaz carbonique.

Sur une première prise d'essai le fer (II) est titré directement en milieu phosphosulfurique par le bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Sur une seconde prise d'essai les ions fer (III) sont réduits à chaud par le chlorure stanneux dont l'excès est éliminé par $HgCl_2$. Le fer qui se trouve alors totalement à l'état ferreux est titré par le bichromate comme précédemment.

Le rapport $\frac{\text{oxygène}}{\text{fer}}$ noté $\frac{O}{Fe}$ d'un composé du diagramme Fe - Ba - O est le nombre d'atomes d'oxygène liés à un atome de fer et il est défini par l'expression :

$$\frac{O}{Fe} = \frac{Fe(II) + 1,5 Fe(III)}{Fe \text{ total}}$$

B-2. DOSAGE DU FER TETRAVALENT

La méthode utilisée a été décrite par WARD et STRUTHERS (9). Le composé à doser est attaqué sous atmosphère inerte (généralement un courant d'azote purifié) par HCl 6 N ou 12 N. Le chlore formé est entraîné dans un récipient contenant une solution légèrement sulfurique (H_2SO_4 5 N) d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé par le thio-sulfate de sodium N/10 en présence de thiodène comme indicateur.

B-3. DETECTION DU FER METAL DANS LES PRODUITS REDUITS

La détection de la présence de fer métal à la suite d'une réaction de préparation sous atmosphère oxydo-réductrice est importante, la réduction ne devant jamais aller dans notre cas jusqu'à la formation de fer métallique. Pour cela un réactif sensible aux traces de fer est nécessaire.

Le réactif est constitué d'une solution alcoolique de chlorure mercurique et de salicylate de sodium. La présence de fer métallique se traduit par une coloration rouge foncé très intense due au complexe ferri-salicylique. Ce test, est très sensible et permet de détecter la présence du fer métal même en faibles proportions.

B-4. DOSAGE DU BARYUM PAR GRAVIMETRIE

La solution résultant de l'attaque est portée à ébullition puis additionnée lentement d'acide sulfurique 4 N. Le chauffage est maintenu quelque temps et le précipité est laissé à environ 60°C plusieurs heures afin de favoriser le grossissement des grains de précipité. Après filtration sur creuset filtrant N° 4, un lavage avec une solution d'acide sulfurique N puis à l'eau distillée et enfin à l'alcool éthylique ou à l'acétone permet d'éliminer les dernières traces d'acide sulfurique et d'eau.

La pesée finale donne des résultats parfaitement reproductibles avec une précision d'environ 0,5 %.

Bibliographie du Chapitre I

1. A. BERTHET, *Thèse Nancy*, 1963.
2. D.D. WAGMAN et coll., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S. Technical Note 270, 1968.
3. M.C. TRINEL, *Thèse Lille*, 1977.
4. P. PERROT, *Thèse Nancy*, 1966.
5. O.S. ZAITSEV, J.J. BULGAKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 39, 1965, p.245.
6. O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS, *La Thermochimie en Métallurgie*, Ed. Gauthier-Villars, 1964.
7. K.K. KIUKKOLA, C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 308-316 et p. 379-385.
8. T.H. ETSELL, S.N. FLENGAS, *Chem. Reviews*, 70, 1970, 3, p. 339-376.
9. R. WARD, J.D. STRUTHERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3090-3091.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DECOMPOSITION

DU CARBONATE DE BARYUM

L'étude de la décomposition du carbonate de baryum a été entreprise non seulement comme test de l'appareillage mais également pour obtenir une détermination précise des données thermodynamiques relatives à l'équilibre de dissociation.

En effet le système $BaO - CO_2$ a fait l'objet de nombreux travaux (1 à 4) et il est maintenant suffisamment connu pour servir de référence au cours d'une manipulation préliminaire sur l'appareil utilisé. Toutefois les données thermodynamiques sont relativement peu précises et il est essentiel de les obtenir dans des conditions identiques à celles utilisées par la suite lors de l'étude de la formation des ferrites de baryum à partir d'hématites ou de ferrites déjà formés plus riches en Fe_2O_3 et de $BaCO_3$.

A - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

A-1. PROPRIETES PHYSIQUES

Le carbonate de baryum existe sous trois formes allotropiques différentes.

D'après HACKSPILL et WOLF (5), $BaCO_3$ passe de la forme γ (witherite) orthorhombique ($a = 5,31 \text{ \AA}$, $b = 8,90 \text{ \AA}$, $c = 6,43 \text{ \AA}$) à une forme β hexagonale ($a = 5,205 \text{ \AA}$, $c = 10,55 \text{ \AA}$) à 810°C et prend la structure α cubique ($a = 6,95 \text{ \AA}$) à 982°C .

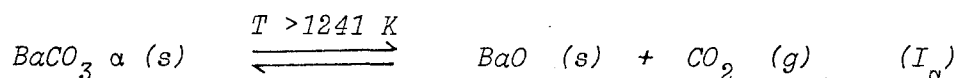
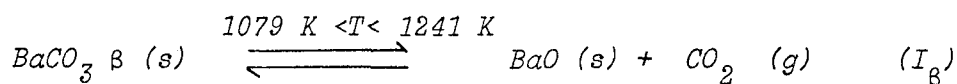
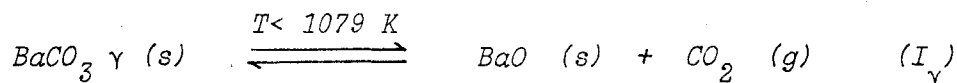
Plus récemment LANDER (3) a confirmé ces deux transitions et il en fixe les températures à 806 et 968°C respectivement.

A-2. DONNEES THERMODYNAMIQUES

Le résultat le plus ancien concernant l'équilibre de dissociation de BaCO_3 a été fourni par DUTHOIT (6) qui donne comme température de décomposition 1400°C sous une pression de 1 atmosphère de CO_2 .

HACKSPILL et WOLF (5) ainsi que LANDER (3) ont établi par la suite des courbes de pression de gaz carbonique lors de la dissociation mais ne retrouvent pas le carbonate basique $2 \text{BaCO}_3 - \text{BaO}$, signalé par FINKELSTEIN (7) et repris dans les tables de KELLEY et ANDERSON (1), (2), qui serait d'une composition voisine de celle de l'eutectique.

Pour les équilibres :



les expressions de la variation d'enthalpie libre proposées par LANDER sont :

$$\Delta G_{I_\gamma} = + 267424 - 130,55 T + 1,5 \cdot 10^{-2} T^2 + 0,159 \cdot 10^5 T^{-1} - 6,94 T \text{ Log } T \text{ joules}$$

pour les températures inférieures à 1079 K (cette équation est calculée à partir des données de basse température) et

$$\Delta G_{I_\alpha} = 250300 - 146,8 T \text{ joules}$$

pour les températures supérieures à 1079 K (expression établie à partir des mesures effectuées entre 1079 et 1477 K), mais l'auteur ne tient pas compte de l'enthalpie de la transition à 1241 K.

Une régression linéaire par moindres carrés effectuée à partir des mesures de LANDER conduit aux expressions suivantes :

$$\Delta G_{I\beta} = 252850 - 148,8 T \text{ joules de } 1079 \text{ à } 1220 \text{ K}$$

$$\Delta G_{I\alpha} = 251380 - 147,5 T \text{ joules au dessus de } 1270 \text{ K}$$

D'autres données disponibles dans les tables de KUBASCHEWSKI

(9) après intégration et régression linéaire mènent aux expressions :

$$\Delta G_{I\gamma} = 255410 - 159,2 T \text{ joules}$$

$$\Delta G_{I\beta} = 236620 - 141,8 T \text{ joules}$$

en tenant compte d'une enthalpie de transition

$$\Delta H_{\gamma \rightarrow \beta} = 187790 \text{ joules à } 1079 \text{ K}$$

Le calcul effectué à partir des tables de K.K. KELLEY (10) aboutit aux expressions :

$$\Delta G_{I\gamma} = 261160 - 159,4 T \text{ joules}$$

et

$$\Delta G_{I\beta} = 242370 - 142 T \text{ joules}$$

Par ailleurs BASU et SEARCY (8) mesurent à l'aide d'une cellule du type KNUDSEN, les tensions de vapeur au dessus de BaCO_3 ainsi que sa vitesse de décomposition de 1030 à 1200 K et aboutissent à des valeurs à l'équilibre qui peuvent être résumées par l'expression :

$$\Delta G_{I\beta} = 252100 (\pm 7500) - 146,6 (\pm 5) T \text{ joules}$$

BAKER (4), quant à lui, dans une étude du système BaO - CO₂ sous des pressions variant de 0,01 à 450 atmosphères reprend comme variation d'enthalpie lors de la décomposition :

$$\Delta H_{298} = 267150 \text{ joules}$$

et

$$\Delta S = 125 \text{ joules mole}^{-1}\text{K}^{-1}$$

L'ensemble de ces résultats est schématisé sur la figure 8 et dans le tableau I.

L'ensemble de ces résultats est relativement homogène, les pentes obtenues par les différents auteurs étant toutes du même ordre de grandeur à l'exception des résultats de BAKER obtenus par des techniques dynamiques (thermogravimétriques en particulier).

Les différences sont plus sensibles en ce qui concerne les variations d'enthalpie puisqu'elles peuvent aller jusque 30 kilojoules ; le domaine d'incertitude sur les enthalpies libres n'excède toutefois pas 12 kilojoules dans le domaine de température étudié.

Expression de ΔG_1	ΔG_1 T=1000K joules	ΔG_1 T=1300K joules	Domaine de température	Références
$267424 - 130,55T + 1,5 \cdot 10^{-2} T^2$ $+ 0,159 \cdot 10^5 T^{-1} - 6,94 T \text{ Log } T$	103950	58380	< 1079 K	LANDER (3)
250292 - 146,79 T	103500	59470	1080-1350 K	LANDER (3)
252850 - 148,77 T	104080	59450	1080-1240 K	LANDER (3) (calculé)
251383 - 147,55 T	103830	59570	> 1240 K	LANDER (3) (calculé)
255408 - 159,20 T	96210	48450	< 1080 K	KUBASCHEWSKI (9)
236622 - 141,80 T	94820	52290	1080-1240 K	KUBASCHEWSKI (9)
261157 - 159,37 T	101790	53980	< 1080 K	KELLEY (1)
242371 - 141,96 T	100410	57820	1080-1240 K	KELLEY (1)
252098 - 146,61 T	105490	61500		BASU (8)
229900 - 125 T	104900	67400		BAKER (8)

TABLEAU I

Enthalpies libres de décomposition de BaCO_3
calculées d'après les données de la littérature



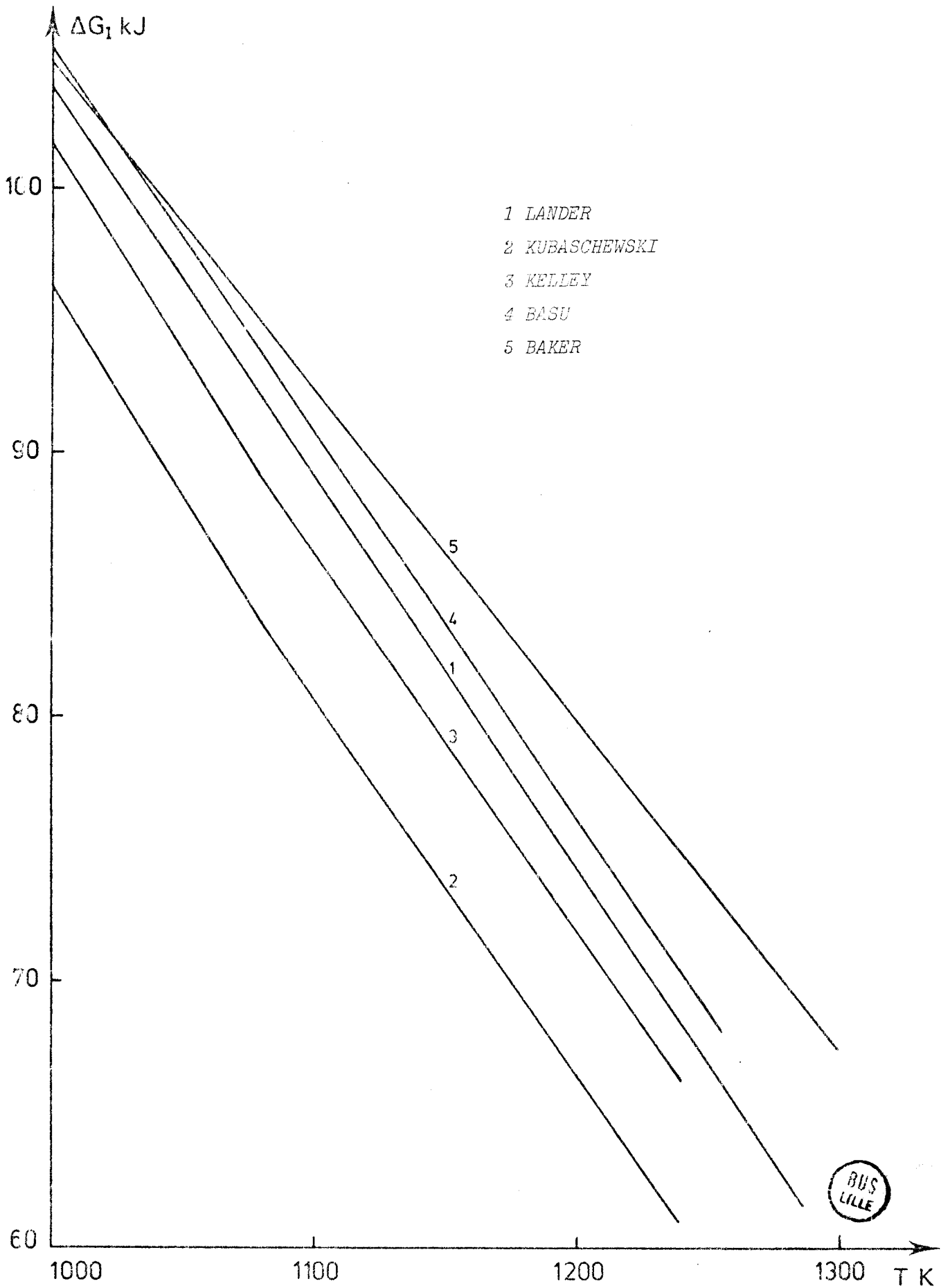


Figure 8. Variation d'enthalpie libre de décomposition de $BaCO_3$

B - RESULTATS OBTENUS

La manipulation est effectuée par la technique des mesures statiques. L'échantillon de BaCO_3 (environ 10 g) est placé dans le tube de silice et la pression est lue sur le manomètre à mercure par la méthode des mesures directes, la seconde branche du manomètre étant reliée à la pompe, ce qui permet de s'affranchir des variations de la pression atmosphérique. La quantité de BaCO_3 introduite est susceptible de dégager environ 1,2 litre de CO_2 dans les conditions normales ce qui représente au moins deux fois le volume total de l'enceinte évitant ainsi la limitation par la quantité de réactant des pressions maximales pouvant être atteintes.

Une fois le vide réalisé dans l'enceinte la température est amenée à une valeur voisine de 1000°C à partir de laquelle la pression à l'équilibre devient mesurable.

L'équilibre est atteint relativement lentement et les valeurs relevées ne sont retenues que lorsqu'elles sont parfaitement stables durant au moins 12 heures. Chaque point déterminé sur la courbe d'équilibre n'est ainsi obtenu qu'au bout d'environ 3 à 4 jours.

Les valeurs des pressions à l'équilibre sont rassemblées dans le tableau II et sur les figures 9 et 10 sur lesquelles ont également été reportées les valeurs de la littérature.

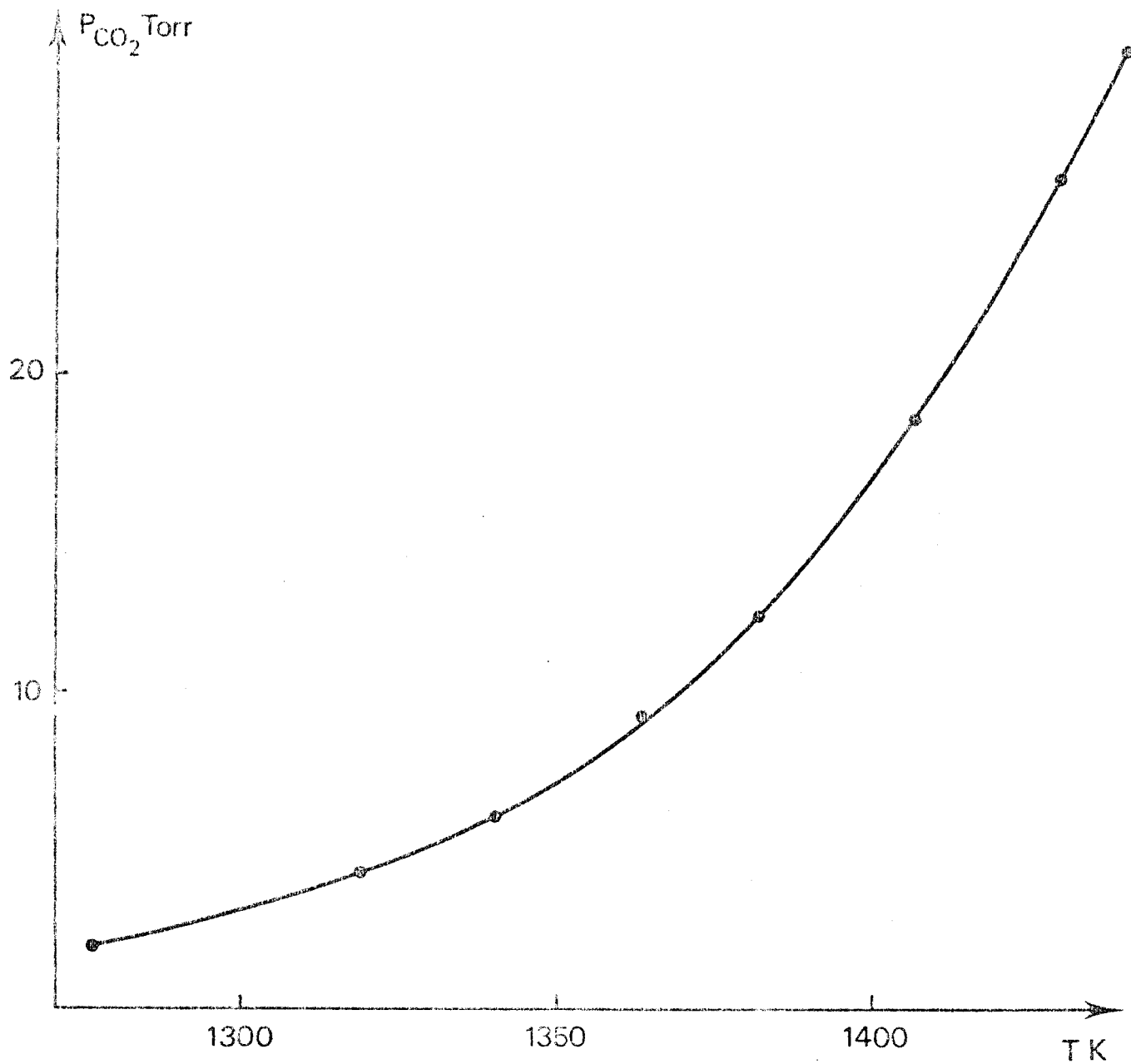


Figure 9. Pressions de décomposition de BaCO_3



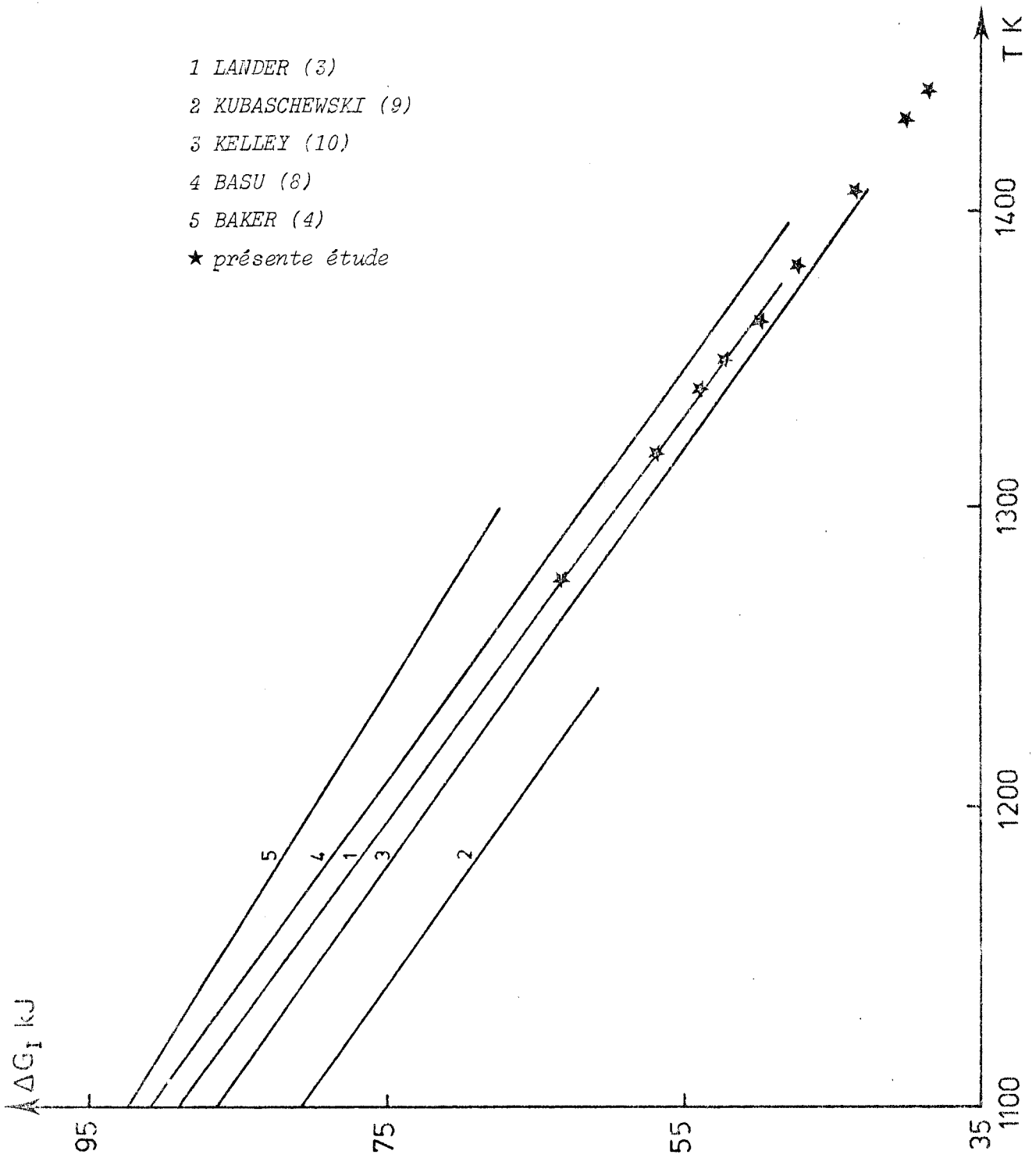


Figure 10. Enthalpie libre de décomposition de $BaCO_3$



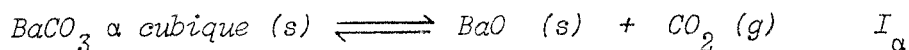
$T^{\circ}\text{C}$	$T \text{ K}$	P_{CO_2} (Torrs)	$- RT \text{ Log } P_{\text{CO}_2} = \Delta G_I$ (joules)
1003	1276	2 ($\pm 0,25$)	63000 (± 1420)
1046	1319	4,25 ($\pm 0,25$)	56870 (± 670)
1067	1340	6 ($\pm 0,25$)	53940 (± 500)
1090	1363	9,25 ($\pm 0,25$)	49960 (± 310)
1109	1382	12,25 ($\pm 0,25$)	47430 (± 250)
1134	1407	18,5 ($\pm 0,25$)	43460 (± 150)
1157	1430	26 ($\pm 0,25$)	40130 (± 100)
1167	1440	30 ($\pm 0,25$)	38700 (± 100)

TABLEAU II

Pressions de décomposition de BaCO_3 en fonction de la température.

Résultats expérimentaux

Tous les points expérimentaux sont situés à des températures supérieures à 1241 K et concernent donc l'équilibre de dissociation:



Le point situé à 1440K devrait être perturbé car il se situe au voisinage de l'eutectique de composition voisine de $2 \text{ BaCO}_3 - \text{BaO}$. En effet en faisant varier la température du mélange par paliers successifs une fusion partielle a lieu à l'air à partir de 1439 K. Mais la proximité de cette température avec celle du point expérimental permet d'inclure ce dernier dans les valeurs retenues la variation éventuelle due à la fusion étant alors extrêmement faible.

Les points correspondant à des pressions de gaz carbonique inférieures à 5 Torrns présentent un domaine d'erreur plus étendu. Toutefois le tracé de la courbe 10 montre une bonne concordance avec les valeurs obtenues à pression et température plus élevées.

La réaction est totalement réversible avec une cinétique relativement rapide, ce qui a permis de mener la manipulation en températures croissantes et décroissantes.

La comparaison de la courbe expérimentale avec les travaux des auteurs précédents montre une bonne similitude entre les résultats et plus particulièrement avec les mesures de LANDER.

Une régression linéaire par moindres carrés effectuée sur les valeurs du tableau précédent conduit à l'expression :

$$\Delta G_{I\alpha} = 251800 - 148 T \text{ (} \overset{+}{-} 500 \text{) joules}$$

entre 1276 et 1440 K qui servira d'équation de base lors des calculs des enthalpies libres de formation des différents ferrites de baryum.

C - ENTHALPIES LIBRES DE DECOMPOSITION DES PHASES DE BASSE TEMPERATURE

Le domaine de température étudié précédemment est limité à la phase de haute température $BaCO_3$ α cubique. Lors de la décomposition de $BaCO_3$ en présence de Fe_2O_3 le domaine de température expérimental est abaissé de façon d'autant plus importante que le milieu est plus riche en hématite, ce qui nécessite la connaissance des variations des enthalpies libres de décomposition des phases $BaCO_3$ β et $BaCO_3$ γ .

Les données suivantes peuvent être utilisées :

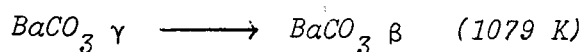
- capacités calorifiques tirées des tables de KELLEY (10) :

$$C_p BaCO_3 \gamma = 90 + 46,28 \cdot 10^{-3} T - 16,36 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ joules.mole}^{-1}$$

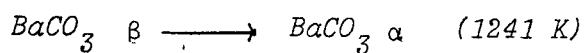
$$C_p BaCO_3 \beta = 154,8 \text{ joules.mole}^{-1}$$

$$C_p BaCO_3 \alpha = 159,0 \text{ joules.mole}^{-1}$$

- Enthalpies des transitions :



$$\Delta H_{tr \gamma \rightarrow \beta} = 18790 \text{ joules.mole}^{-1}$$



$$\Delta H_{tr \beta \rightarrow \alpha} = 3050 \text{ joules.mole}^{-1}$$

Deux façons de raisonner sont alors possibles :

- effectuer le calcul des variations d'enthalpie libre $\Delta G_{I \beta}$ et $\Delta G_{I \gamma}$

à partir de ΔG_{I_α} et des enthalpies de transition considérées comme indépendantes de la température.

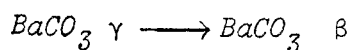
- effectuer un calcul plus précis en tenant compte des variations des capacités calorifiques, donc de la variation de l'enthalpie de la transition en fonction de la température.

La première méthode conduit aux expressions :

$$\Delta G_{I_\beta} = 254890 - 150,5 T \text{ joules} \quad \text{entre } 1079 \text{ et } 1241 \text{ K}$$

$$\Delta G_{I_\gamma} = 273670 - 167,9 T \text{ joules} \quad \text{au dessous de } 1079 \text{ K}$$

En tenant compte des capacités calorifiques, la transition



donne lieu à une variation d'enthalpie libre répondant à l'expression :

$$\Delta G_{tr \gamma \rightarrow \beta} = - 22740 + 449,7 T + 23,1 \cdot 10^{-3} T^2 - 64,8 T \text{ Log } T - 8,2 T^{-1}$$

Après calcul par incréments de 10 K, dans le domaine de température 1079 - 1241 K, cette expression est ramenée à une équation linéaire :

$$\Delta G_{tr \gamma \rightarrow \beta} = 19880 - 18,4 T \text{ joules}$$

De même en ce qui concerne la transition :



l'équation $\Delta G_{tr \beta \rightarrow \alpha} = - 2140 + 31,5 T - 4,2 T \text{ Log } T$

linéarisée entre 1241 et 1440 K devient :

$$\Delta G_{tr \beta-\alpha} = 3460 - 2,8 T \text{ joules}$$

ce qui mène aux expressions :

$$\Delta G_{I \beta}^I = 255300 - 150,8 T \text{ joules}$$

$$\Delta G_{I \gamma}^I = 275180 - 169,2 T \text{ joules}$$

qui sont relativement peu différentes des équations établies par la première méthode.

Cependant, dans les calculs ultérieurs ces variations d'enthalpie libre interviennent avec un coefficient élevé et il sera intéressant de comparer les valeurs obtenues avec l'une ou l'autre série d'expressions prises comme références.

Bibliographie du chapitre II

1. K.K. KELLEY, C.T. ANDERSON, *Bur. Mines Bull.* N° 384, 1935.
2. K.K. KELLEY, *Bur. Mines Bull.* N° 371, 1934.
3. J.J. LANDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5794-5797.
4. E.H. BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 699-704.
5. L. HACKSPILL, G. WOLF, *C.R. Acad. Sci.*, 204, 1937, p. 1820.
6. W. DUTHOIT, *J. Chem. Phys.*, 24, 1927, p. 110.
7. A. FINKELSTEIN, *Ber.*, 39, 1906, p. 1585.
8. T.K. BASU, A.W. SEARCY, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72 (9), 1976, p. 1889-1895.
9. O. KUBASCHEWSKI, E.L. EVANS, *La Thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
10. K.K. KELLEY, *U.S. Bur. Mines Bulletin*, N° 584, 1960.

CHAPITRE III

LE SYSTEME

FER - BARYUM - OXYGENE

Le système Fer - Baryum - Oxygène a fait l'objet de travaux très nombreux mais limités le plus souvent à la zone la plus riche en oxyde de fer du fait de l'utilisation des propriétés magnétiques de l'hexaferrite de baryum dans la fabrication des aimants permanents.

Par contre la mesure des propriétés thermodynamiques des ferrites de baryum n'a que rarement été entreprise ; elle ne s'est limitée qu'à l'étude de quelques ferrites alors qu'elle aurait permis d'utiles comparaisons des différents ferrites alcalino-terreux entre eux : prévision des réactions dans les milieux naturels complexes, comportement des oxydes basiques vis-à-vis de Fe_2O_3 .

A - LES FERRITES DE BARYUM

Les ferrites de baryum les plus connus sont également les plus faciles à obtenir : $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_2O_4$ et $BaFeO_{3-x}$. Toutefois divers auteurs ont proposé de nombreuses compositions telles que : $BaFe_4O_7$, $Ba_2Fe_6O_{11}$, $Ba_3Fe_2O_6$, $Ba_7Fe_4O_{13}$, $Ba_4Fe_2O_7$ et $Ba_5Fe_2O_8$; une mise au point détaillée sur ces composés s'est donc révélée nécessaire, ainsi qu'une étude soignée des différents diagrammes de diffraction des rayons X afin de pouvoir trancher avec une faible probabilité d'erreur le problème de leur existence éventuelle.

A-1. TRAVAUX ANTERIEURS

1.1. BaFe₁₂O₁₉

C'est le ferrite de baryum le plus souvent étudié jusqu'alors. La facilité de sa synthèse alliée à ses propriétés ferromagnétiques en ont fait un matériau de choix pour la fabrication des aimants permanents. Les aimants du type "ferrite" représentent en effet environ 50 % de la fabrication française actuelle (38) et sont constitués en majeure partie d'hexaferrite de baryum.

Il se forme facilement à l'air, aux températures inférieures à 1000°C, par simple réaction du mélange stoechiométrique des oxydes concernés ou de réactifs conduisant aux oxydes aux températures de travail (nitrates, oxalates, carbonates, sulfates, etc....).

L'hexaferrite de baryum, comme les composés analogues (PbFe₁₂O₁₉, SrFe₁₂O₁₉, KFe₁₁O₁₇, ...) a une structure cristalline du type magnétoplombite. Il cristallise dans le système hexagonal avec pour paramètres $a = 5,893 \text{ \AA}$, $c = 23,194 \text{ \AA}$ et un groupe d'espace $P6_3/mmc$ (12).

D'après GOTO et TAKADA (6) cette phase dissout du BaO, mais BATTI (7) comme STUIJTS (8), VAN HOOK (9) et STABLEIN (10) pensent le contraire ; ces derniers écartent également la possibilité d'une solubilisation de Fe₂O₃.

BaFe₁₂O₁₉ subit une fusion incongruente vers 1450°C et se décompose (7), (2) en BaFe₂O₄, Fe₃O₄ et en un oxyde triple de composition vraisemblable BaO - 2 FeO - 8 Fe₂O₃. Il n'est donc pas possible de faire croître des monocristaux de BaFe₁₂O₁₉ à partir d'un mélange BaO + 6 Fe₂O₃ fondu (9).

La seule méthode accessible pour disposer de cristaux est d'utiliser un flux tel que $BaO - B_2O_3$ comme solvant du ferrite (11).

1.2. BaFe₄O₇

Signalé la première fois par ZIOWSKI (2) puis infirmé par BATTI (7) ainsi que par GOTO et TAKADA (6), le diferrite de baryum a été synthétisé récemment par TAKADA et KIYAMA (13) par voie humide.

BaFe₄O₇ est obtenu par chauffage à l'autoclave de Fe₂O₃ finement divisé dans une solution de Ba(OH)₂ jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C. Ce traitement hydrothermal conduit à un composé stable qui ne se décompose qu'à 650°C en BaFe₂O₄ et BaFe₁₂O₁₉ (14).

La structure cristalline de ce composé est du type hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$ avec pour paramètres $a = 5,160 \text{ \AA}$ et $c = 13,811 \text{ \AA}$, le nombre de molécules par maille étant $Z = 2$.

1.3. Ba₂Fe₆O₁₁

Mis en évidence pour la première fois comme composé métastable par SHIRK (16) Ba₂Fe₆O₁₁ n'a fait l'objet que de peu de travaux jusqu'à nos jours. Il a été synthétisé à partir d'un flux de composition $0,15 B_2O_3 - 0,375 Fe_2O_3 - 0,475 BaO$, le mélange $0,4 B_2O_3 - 0,6 BaO$ étant utilisé comme fondant ; l'excès de BaO et d'hématite se retrouvent dans les proportions stoechiométriques.

Il semble demeurer stable jusque 1200°C et se décomposer à la fusion en BaFe₂O₄ et BaFe₁₂O₁₉.

Par ailleurs SLOCCARI (17) dans une étude du système BaFe₂O₄ - BaFe₁₂O₁₉ met en évidence le triferrite dibarytique préparé à partir

de BaCO_3 et Fe_2O_3 à des températures s'échelonnant de 750 à 1200°C pendant des temps de 700 à 1500 heures.

$\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ n'est identifié qu'à partir de 800°C et son domaine d'existence est limité à 1150°C, température à partir de laquelle il se décompose en mono et hexaferrite de baryum.

Plus récemment APPENDINO et MONTORSI (18) confirment l'existence de $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ au cours de l'étude du même sous-système, la température de décomposition mesurée étant 1110°C.

Dans le même travail, ces auteurs mettent également en évidence l'heptaferrite pentabarique $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{O}_{26}$ stable jusque 930°C, la technique utilisée étant semblable à celle de SLOCCARI avec des temps de réaction de 200 à 2000 heures.

1.4. BaFe_2O_4

Le monoferrite de baryum présente plusieurs transitions allotropiques (19 à 22) dont les domaines de température et les caractéristiques sont rassemblés dans le tableau III.

Les données cristallographiques relatives à la forme α de haute température sont restées longtemps contradictoires du fait de la difficulté d'obtenir des monocristaux permettant une étude structurale complète.

OKAZAKI (19) a résolu partiellement ce problème dans une étude sur monocristaux mâclés qu'il considère comme un ensemble de blocs monocristallins empilés avec une rotation de 120° autour de l'axe commun.

$BaFe_2O_4$ subit une fusion congruente vers $1450^\circ C$ (6) et semble ne pas avoir tendance à s'oxyder à l'air avec formation de fer (IV) (1).

GOTO et TAKADA (6) signalent une très légère solubilité de Fe_2O_3 et de BaO dans $BaFe_2O_4$.

Forme crist.	Domaine de température	Système cristallin	Paramètres			Référence
			a Å	b Å	c Å	
γ	$<800^\circ C$	orthorhombique	5,387	19,056	8,458	MERIANI (21)
β	$800-1000^\circ C$	orthorhombique	5,463	9,461	8,710	MERIANI (21)
α	$>1000^\circ C$	hexagonal	5,458		9,016	MERIANI (21)
β'	(a)	orthorhombique	5,442	9,325	8,670	MERIANI (21)
α'	(b)	hexagonal	5,442 x 2		8,703	HABEREY (22)
α''	(c)	orthorhombique	5,442	9,645	8,391	HABEREY (22)
α	$>1000^\circ C$	orthorhombique	5,473	19,05	8,448	OKAZAKI (19)

(a) trempe à partir de β

(b) trempe à partir de α Stable jusque $205^\circ C$

(c) trempe à partir de α Stable de 205 à $450^\circ C$

TABLEAU III

Paramètres cristallins des différentes variétés allotropiques de $BaFe_2O_4$.

1.5. BaFeO_{3-x} et Ba₂Fe₂O₅

BaFeO_{3-x} a été préparé à l'aide de nombreuses méthodes, soit par voie humide (décomposition de BaFeO₄ ou oxydation de Ba₃[Fe(OH)₆]₂) soit à l'état solide par décomposition de mélanges tels que Fe₂O₃ + 2 BaCO₃, Fe₂O₃ + 2 BaO, BaFe₂O₄ + BaO, Ba(NO₃)₂ + Fe(NO₃)₃ · 6 H₂O ou de Ba₃[Fe(C₂O₄)₃]₂ · 8 H₂O.

Les données cristallographiques sont souvent contradictoires du fait des changements de structure dus à la présence plus ou moins grande d'ions Fe IV et de lacunes d'oxygène.

ERCHAK, FRANKUCHEN et WARD (23) attribuent une structure cubique à la phase BaFeO_{2,62} avec pour paramètre $a = 8,05 \text{ \AA}$, la maille élémentaire étant formée de 8 mailles de structure perovskite avec des lacunes anioniques distribuées régulièrement.

MALINOFSKY et KEDESZY (24) mettent en évidence 2 variétés cristallines hexagonales de BaFeO_{3-x}, l'une obtenue à température élevée avec $a = 5,68 \text{ \AA}$ et $c = 13,86 \text{ \AA}$, l'autre de basse température obtenue par refroidissement lent à partir de 1275°C sous oxygène avec pour paramètres $a = 3,98 \text{ \AA}$ et $c = 4,01 \text{ \AA}$.

GUSHEE, KATZ et WARD (25) attribuent à la phase BaFeO_{2,74} une structure hexagonale avec $a = 5,76 \text{ \AA}$ et $c = 13,9 \text{ \AA}$.

DERBYSHIRE et coll. (26) pensent avoir préparé BaFeO₃ stoechiométrique par calcination à 700°C d'un oxalate de baryum et de fer tétrahydraté dans lequel Ba/Fe = 1,5. La structure serait du type perovskite avec $a = 4,02 \text{ \AA}$.

FRAKER (31) poursuit cette méthode et montre que BaFeO₃ se décompose à l'air vers 850 - 900°C en Ba₂Fe₂O₅ et qu'il se forme de

950 à 1000°C le ferrite $BaFeO_2$ ne comportant que du fer divalent.

VAN HOOK (9) signale 2 autres phases synthétisées sous pression d'oxygène :

- une forme de haute température au dessus de 915°C
- une forme de basse température hexagonale dont le domaine d'existence s'étendrait depuis $BaFeO_{2,92}$ à $BaFeO_{2,47}$.

MAC CHESNEY (27, 28) trouve une phase hexagonale allant jusqu'à la composition $BaFeO_{2,80}$ en travaillant à l'air à partir d'un produit calciné à 1300°C.

MORI (29) annonce 6 formes cristallines possibles parmi lesquelles la phase hexagonale signalée par les auteurs précédents. Ces transformations dépendent à la fois de la pression d'oxygène, de la température et du temps de réaction. $BaFeO_{2,95}$ a été synthétisé sous pression d'oxygène et il perd de l'oxygène de 300 à 1200°C avec comme limite inférieure $BaFeO_{2,63}$.

NEGAS (30) trouve entre 960 et 1050°C une phase du type perovskite.

BATTI (7) signale la solubilisation d'une quantité limitée de BaO par $Ba_2Fe_2O_5$ ainsi que sa fusion congruente à 1380°C.

ZANNE (32) identifie $Ba_2Fe_2O_5$ orthorhombique déjà étudié par MAC CHESNEY avec $a = 5,91 \text{ \AA}$, $b = 16,40 \text{ \AA}$, $c = 5,82 \text{ \AA}$ ainsi que quatre autres phases $BaFeO_{3-x}$.

- $BaFeO_{3-x}$ γ hexagonal isomorphe de $BaTiO_3$ avec $a = 5,668 \text{ \AA}$ et $c = 13,89 \text{ \AA}$ pour la composition $BaFeO_{2,925}$
- une phase α orthorhombique
- une phase métastable β quadratique avec $a = 8,20 \text{ \AA}$, $c = 7,90 \text{ \AA}$ qui ne se forme qu'en présence de traces de vapeur d'eau.

- une phase δ qui apparaît sous pression d'oxygène à des températures inférieures à 700°C. Cette phase hexagonale a pour paramètres $a = 5,69 \text{ \AA}$ et $c = 28,01 \text{ \AA}$

LUCCHINI, MERIANI et MINICHELLI (33) étudient 2 phases différentes :

- $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ dans lequel le fer est strictement trivalent, orthorhombique avec $a = 5,911 \text{ \AA}$, $b = 16,450 \text{ \AA}$ et $c = 11,037 \text{ \AA}$.

- $\text{BaFeO}_{2,67}$ hexagonal avec $a = 5,683 \text{ \AA}$ et $c = 13,916 \text{ \AA}$ de groupe d'espace $P6_3/mmc$.

BATTI et LUCCHINI (34) trouvent une structure perovskite avec $a = 4,136 \text{ \AA}$ à 1000°C pour $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ qui confirme celle signalée par MORI (29).

BaFeO_{3-x} est donc une phase non stoechiométrique, dont la teneur oxygène dépend du mode de préparation. Diverses phases ont été mises en évidence et semblent en général avoir pour base une structure perovskite à défaut d'oxygène. Aucun des auteurs précédents ne signale de solubilité de BaFe_2O_4 ou de BaO dans BaFeO_{3-x} .

1.6. $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ et $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$

$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ a été proposé par BATTI (7) comme la limite la plus basique du domaine d'existence de $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ce qui a été confirmé par les auteurs suivants.

La fusion, incongruente, s'observe vers 1325°C.

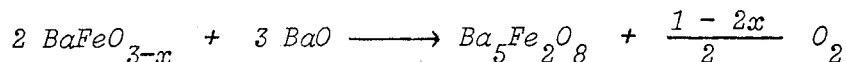
Les données cristallographiques relatives à cette phase sont relativement peu nombreuses.

PERROT (1) attribue à $Ba_7Fe_4O_{13}$ une structure quadratique de paramètres $a = 5,93 \text{ \AA}$ et $c = 9,65 \text{ \AA}$ alors que MANSOUR (3) donne comme paramètres $a = 4,212 \text{ \AA}$ et $c = 9,718 \text{ \AA}$.

1.7. $Ba_4Fe_2O_7$ et $Ba_5Fe_2O_8$

Le composé $Ba_4Fe_2O_7$ obtenu par WINKLER (35) n'a jamais été confirmé par la suite. De plus son diagramme de diffraction X apparaît comme celui d'un mélange des deux phases $Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$. Il semble donc que ce ferrite n'existe pas.

$Ba_5Fe_2O_8$ a été signalé par WILSON (36) sans données cristallographiques puis étudié par MANSOUR (3). Il l'obtient par réaction de BaO sur $BaFeO_{3-x}$ avec une perte d'oxygène observée par analyse thermogravimétrique :



A 1150°C $Ba_5Fe_2O_8$ subit une fusion avec péritectique et perd de l'oxygène.

Le diagramme de diffraction X proposé par MANSOUR s'indexe dans le système cubique avec pour paramètre $a = 14,975 \text{ \AA}$.

$Ba_5Fe_2O_8$ peut également être obtenu par réaction directe à l'air de $BaCO_3$ et Fe_2O_3 pris dans les proportions stoechiométriques, à des températures supérieures à 740°C tout en restant inférieures à 1150°C .

A-2. ETUDE DES FERRITES DE BARYUM PAR DIFFRACTION X.

2.1. Préparation des différents réactifs

2.1.1. Matériaux de départ

Les seuls produits employés au cours des synthèses effectuées sont d'une part l'oxyde de fer MERCK de qualité "pour analyses" titrant au minimum 99 % et dont la fiche analytique donne comme impuretés les plus abondantes Ca et Mg aux teneurs respectives de 0,05 et 0,03 % et d'autre part le carbonate de baryum provenant de deux fabrications différentes :

$BaCO_3$ CARLO ERBA de qualité "RPE ACS" de titre minimum 99,5 % dont l'impureté la plus abondante est le strontium à 0,2 %.

$BaCO_3$ MERCK de qualité "pour analyses" de titre garanti 99 % avec une teneur analysée en strontium de 0,7 %.

2.1.2. Synthèses des ferrites

Deux techniques principales sont mises en oeuvre pour la préparation des différents ferrites :

- la calcination sous air à haute température des mélanges pris dans les proportions stoechiométriques d'oxyde de fer et de carbonate de baryum et préalablement broyés au mortier planétaire.

- la décomposition du même mélange sous pression d'oxygène contrôlée délivrée par le générateur décrit précédemment. Cette technique permet d'éviter l'oxydation éventuelle du fer trivalent en fer tétravalent, surtout en ce qui concerne les mélanges les plus riches en baryum.

La température optimale de réaction est fonction de la composition. Elle est d'autant plus faible que le mélange est plus riche en oxyde de fer alors qu'elle tend à se rapprocher de la température de décomposition à l'air de $BaCO_3$ au fur et à mesure que le milieu devient plus basique.

L'avancement de la réaction est suivi simplement par mesure de l'évolution de la masse de l'échantillon et les résultats obtenus à diverses températures sont rassemblés dans le tableau IV où ils sont exprimés sous la forme du rapport $\frac{\text{Perte de masse observée}}{\text{Perte de masse théorique}}$.

Mélange de départ	800°C		900°C		1000°C		1100°C
	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h	48 h
$BaCO_3 + 6 Fe_2O_3$	0,980	0,989	1,02	1,03	1,04	1,064	
$BaCO_3 + 2 Fe_2O_3$	1,012	1,013	1,013	1,015	1,013	1,021	
$2 BaCO_3 + 3 Fe_2O_3$	0,662	0,835	0,984	1,008	1,015	1,024	
$BaCO_3 + Fe_2O_3$	0,632	0,765	0,948	0,971	1,008	1,014	
$2 BaCO_3 + Fe_2O_3$	0,343	0,403	0,850	0,869	0,977	0,998	
$3 BaCO_3 + Fe_2O_3$	0,386	0,420	0,746	0,844	0,964	0,989	
$7 BaCO_3 + 2 Fe_2O_3$	0,226	0,259	0,707	0,847	0,947	0,963	
$4 BaCO_3 + Fe_2O_3$	0,144	0,166	0,427	0,553	0,857	0,904	
$5 BaCO_3 + Fe_2O_3$	0,112	0,131	0,389	0,471	0,823	0,866	0,947

TABLEAU IV

Rapport de la perte de poids observée à la perte de poids théorique lors de la préparation des ferrites de baryum par mélange $BaCO_3 + Fe_2O_3$.

L'examen de ces résultats provoque plusieurs réflexions :

D'une part plus le ferrite à obtenir est basique, plus la température à partir de laquelle la réaction peut être considérée comme totale est élevée. Ceci est parfaitement justifié par le fait que la décomposition de BaCO_3 est de moins en moins favorisée au fur et à mesure que le milieu devient plus riche en BaO .

D'autre part, pour un même mélange, plus la température est élevée, plus la réaction est totale, ce qui paraît logique.

Une anomalie dans la progression régulière des rapports observés intervient à propos de la composition $2 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ à 800°C . En effet $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ n'est pas stable à l'air et à cette température la réaction conduit au ferrite $\text{BaFeO}_{2,925}$ (32). Ceci explique les pertes de poids plus faibles observées pour cette composition à 800°C . Par contre à partir de 850°C ce ferrite perd son oxygène, ce qui est montré par la progression normale de l'avancement des réactions à partir de 900°C .

Ce phénomène est confirmé par la préparation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à 1000°C qui conduit à la perte de masse attendue. Un recuit à 800°C donne un gain de poids appréciable, la formule calculée du produit obtenu étant $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5,84}$ qui semble correspondre à la phase γ de formule $\text{BaFeO}_{2,925}$ préparée par ZANNE (32).

Le rapport 1,064 pour la composition $\text{BaCO}_3 - 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ à 1000°C peut paraître anormalement élevé. En fait il semble que la réaction se produise en plusieurs étapes assez complexes ; BaFe_2O_4 se formerait d'abord puis l'hématite en excès réagirait sur BaFe_2O_4 avec la possibilité de former comme nouveaux intermédiaires $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ et $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ qui, à leur tour, conduisent à $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. De plus $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ a tendance à

1000°C à présenter une non stoechiométrie en oxygène assez importante qui conduirait aux environs de la composition $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{18,8}$; cette observation va dans le même sens que les mesures thermogravimétriques de HABEREY et VELICESCU (37) qui observent une perte de masse supérieure de 3,8 % à la perte théorique au cours d'une manipulation où les temps de réaction ne sont pas forcément suffisants pour atteindre l'équilibre.

D'autres mesures ont été effectuées après la préparation des ferrites sous pression d'oxygène contrôlée et sont rapportées dans le tableau V.

Le plus ou moins grand écart à la stoechiométrie des composés obtenus dépend de la pression d'oxygène à laquelle les échantillons sont soumis et de la température de la synthèse.

Le phénomène observé lors de la formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ se confirme, le produit obtenu étant stoechiométrique à 1000°C sous air alors que la forme $\text{BaFeO}_{2,92}$ apparaît à 800°C dans les mêmes conditions. Par contre sous pression d'oxygène réduite les phases contenant du fer IV ne se forment plus alors qu'il se forme du fer II en quantité non négligeable. Le domaine d'existence de BaFeO_{3-x} est donc très étendu et passe par une succession de phases ne différant que par le nombre de lacunes d'oxygène à l'intérieur du réseau.

La non stoechiométrie de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ est confirmée, le domaine d'existence de la phase contenant un peu de fer II allant jusqu'à la composition $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{18,9}$ au moins.

Le monoferrite de baryum semble avoir tendance à contenir du fer divalent quelle que soit l'atmosphère à laquelle il est soumis. Son écart à la stoechiométrie peut être relativement grand et aller jusqu'à la composition $\text{BaFeO}_{3,70}$ ce qui confirme les résultats de P. PERROT (1).

Mélange de départ	Température de synthèse	P_{O_2} atm.	Durée de réaction (heures)	$\frac{\text{Perte obs.}}{\text{Perte th.}}$	"Formule" hypothétique
$BaCO_3 + 6 Fe_2O_3$	1000°C	0,21	48	1,028	$BaFe_{12}O_{18,92}$
	1000°C	0,21	120	1,032	$BaFe_{12}O_{18,92}$
	1000°C	0,21	48	1,033	$BaFe_{12}O_{18,91}$
$2 BaCO_3 + 3 Fe_2O_3$	1000°C	0,21	68	1,012	$Ba_2Fe_6O_{5,93}$
	1080°C	0,21	800	1,022	$Ba_2Fe_6O_{5,88}$
$BaCO_3 + Fe_2O_3$	800°C	$1,9 \cdot 10^{-17}$	72	1,017	$BaFe_2O_{3,96}$
	820°C	$1,6 \cdot 10^{-18}$	24	1,059	$BaFe_2O_{3,84}$
	840°C	$9,4 \cdot 10^{-19}$	93	1,112	$BaFe_2O_{3,70}$
	1000°C	0,21	64	1,011	$BaFe_2O_{3,97}$
$2 BaCO_3 + Fe_2O_3$	800°C	$2,6 \cdot 10^{-20}$	140	1,045	$Ba_2Fe_2O_{4,75}$
	800°C	$9,5 \cdot 10^{-20}$	240	1,006	$Ba_2Fe_2O_{4,96}$
	840°C	$1,1 \cdot 10^{-18}$	70	1,033	$Ba_2Fe_2O_{4,82}$
	1000°C	0,21	100	0,999	$Ba_2Fe_2O_{5,00}$
	1000°C puis recuit 800°C	0,21	72	0,847	$Ba_2Fe_2O_{5,84}$
$3 BaCO_3 + Fe_2O_3$	1000°C	0,21	100	1,003	$Ba_3Fe_2O_{5,97}$
$7 BaCO_3 + 2 Fe_2O_3$	850°C	$5,3 \cdot 10^{-22}$	340	0,989	$Ba_7Fe_4O_{13,20}$
	1000°C	0,21	100	0,965	$Ba_7Fe_4O_{13,67}$
$5 BaCO_3 + Fe_2O_3$	1000°C	0,21	77	1,005	$Ba_5Fe_2O_{7,93}$

TABLEAU V

Composition de différents ferrites de baryum
en fonction des conditions de préparation



$Ba_3Fe_2O_6$ peut être préparé de façon quasi stoechiométrique à 1000°C à l'air alors que $Ba_7Fe_4O_{13}$ contient toujours du fer tétravalent.

Tous ces résultats montrent que les ferrites de baryum ont des domaines d'existence plus ou moins étendus et qu'en général la proportion de fer tétravalent est d'autant plus élevée que le ferrite est plus basique et la pression d'oxygène plus forte ; la présence de fer divalent varie en sens inverse, sauf en ce qui concerne l'hexaferrite de baryum.

2.1.3. Analyse des produits obtenus

Afin de confirmer les résultats précédents une analyse chimique systématique a été entreprise sur les ferrites synthétisés. Les éléments dosés sont le fer sous ses trois états de valence supérieurs ainsi que le baryum. Les techniques employées pour ces dosages ont été décrites dans le chapitre I et les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux VI et VII.

Il n'a pas été possible d'effectuer des dosages précis de fer divalent, les quantités mises en jeu étant beaucoup trop faibles pour obtenir une valeur correcte.

Les résultats sont relativement concordants compte tenu des erreurs expérimentales inhérentes aux méthodes de dosage en particulier en ce qui concerne la gravimétrie ; la précision obtenue est de l'ordre de 1 % sur le fer.

La composition de la phase $Ba_5Fe_2O_{7,93}$ ne correspond qu'à un calcul théorique dérivé de la perte de masse. La réaction n'a lieu à 1000°C qu'avec une cinétique lente et il est raisonnable de penser

que la décarbonatation n'a pas été totale au bout de 77 heures ce qui explique les défauts de fer et de baryum observés.

Produit analysé	Fe(II)	$\frac{Fe\ t.\ exp.}{Fe\ t.\ calc.}$	Fe(IV)	$\frac{Ba\ exp.}{Ba\ calc.}$	$\frac{Fe\ total}{Baryum}$	
					exp.	calc.
$BaFe_{12}O_{18,91}$	traces	1,012	0	1,045	11,62	12
$BaFe_2O_{3,97}$	0	1,014	0	1,036	1,96	2
$Ba_2Fe_2O_{5,84}$	0	1,018	0,36	1,02	0,99	1
$Ba_3Fe_2O_{5,97}$	0	1,012		1,008	0,67	0,666
$Ba_7Fe_4O_{13}$	0	0,998		1,000	0,57	0,571
$Ba_5Fe_2O_{7,93}$		0,983		0,953	0,41	0,40

TABLEAU VI

Dosage des ferrites de baryum préparés sous air à 1000°C

Produit analysé	Fe(II)	$\frac{Fe\ total}{Fe\ calc.}$	Fe(IV)	$\frac{Ba\ exp.}{Ba\ calc.}$	$\frac{Fe\ total}{Ba}$		$\frac{O}{Fe}$	
					exp.	calc.	exp.	calc.
$BaFe_2O_{3,70}$	oui	1,008	0	1,039	1,94	2,00	1,38	1,35
$Ba_2Fe_2O_{4,82}$	oui	1,011	0	1,039	0,97	1,00	1,415	1,41
$Ba_7Fe_4O_{13,20}$	traces	0,976	0	0,990	0,56	0,571	1,492	1,55

TABLEAU VII

Dosages des ferrites de baryum préparés sous atmosphères H_2/H_2O



De même, la composition du produit le plus basique préparé sous H_2/H_2O ($Ba_7Fe_4O_{13,20}$) ne rend compte que de la perte de masse observée après une cinétique de réaction très lente (340 heures) et ne tient pas compte du fait que la décarbonatation n'est pas forcément totale, surtout à une température de travail de $850^\circ C$; ceci explique des phénomènes contradictoires tels que la mise en évidence de fer divalent alors que la formule laisserait supposer la présence de fer tétravalent.

Par contre les résultats des autres analyses sont beaucoup plus satisfaisants en particulier en ce qui concerne les rapports oxygène/fer, l'excès de baryum décelé étant imputable à la méthode de dosage comme dans les cas précédents.

L'ensemble de ces données expérimentales confirme donc les interprétations des pertes de masses observées lors des préparations de ferrites.

2.2. Analyse par diffraction des rayons X.

2.2.1. Diagrammes de poudre

La composition des différents mélanges $BaCO_3 - Fe_2O_3$ calcinés sous air a été suivie en fonction du temps par diffraction des rayons X et les observations sont résumées dans les tableaux VIII à XIV.

Il se confirme de nouveau (tableau VIII) que l'action de $BaCO_3$ sur Fe_2O_3 conduit d'abord à $BaFe_2O_4$ qui réagit sur Fe_2O_3 en excès pour donner $BaFe_{12}O_{19}$ seul à $1000^\circ C$.

800°C	24 h	$\epsilon \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
	48 h	$\epsilon \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
900°C	24 h	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
	48 h	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BaFe}_2\text{O}_4$
1000°C	24 h	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \epsilon \text{ BaFe}_2\text{O}_4$
	48 h	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

TABLEAU VIII

Synthèse de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ par mélange $\text{BaCO}_3 + 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$

800°C	24 h	$\text{BaCO}_3 + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaFeO}_{3-x}$
	48 h	$\text{BaCO}_3 + \text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
900°C	24 h	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFeO}_{3-x}$
	48 h	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
1000°C	24 h	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
	48 h	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \epsilon \text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11} (?)$

TABLEAU IX

Synthèse de $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ par mélange $2 \text{BaCO}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ ne semble se former que très difficilement dans les conditions expérimentales, les composés formés préférentiellement étant



$BaFe_2O_4$ et $BaFe_{12}O_{19}$ (tableau IX). La réaction commence comme pour $BaFe_{12}O_{19}$ par la formation du monoferrite de baryum.

800°C	24 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x} + Fe_2O_3$
	48 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + Fe_2O_3 + BaFeO_{3-x}$
900°C	24 h	$BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x}$
	48 h	$BaFe_2O_4 + \epsilon BaFeO_{3-x}$
1000°C	24 h	$BaFe_2O_4 + Ba_2Fe_2O_5$
	48 h	$BaFe_2O_4$

TABLEAU X

Synthèse de $BaFe_2O_4$ par mélange $BaCO_3 + Fe_2O_3$

La seule phase nouvelle qui apparaît transitoirement lors de la synthèse de $BaFe_2O_4$ est $BaFeO_{3-x}$ (tableau X) qui disparaît au fur et à mesure que la température et le temps de réaction augmentent. $BaFeO_{3-x}$ perd son oxygène entre 900 et 1000°C sous air pour donner $Ba_2Fe_2O_5$, phénomène qui sera retrouvé par la suite.

La transformation entre 900 et 1000°C de la phase $BaFeO_{3-x}$ en $Ba_2Fe_2O_5$ stoechiométrique est de nouveau mise en évidence dans le tableau XI. $BaFe_2O_4$ est le premier ferrite à se former en compagnie de $BaFeO_{3-x}$ suivi de $Ba_3Fe_2O_6$ à partir de 900°C.

$Ba_2Fe_2O_5$ est pratiquement la seule phase existant à 1000°C après 48 heures de réaction.

800°C	24 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x} + \epsilon Fe_2O_3$
	48 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x} + \epsilon Fe_2O_3$
900°C	24 h	$BaFeO_{3-x} + \epsilon Ba_3Fe_2O_6$
	48 h	$BaFeO_{3-x} + \epsilon BaCO_3$
1000°C	24 h	$Ba_2Fe_2O_5 + \epsilon Ba_3Fe_2O_6$
	48 h	$Ba_2Fe_2O_5 + \epsilon BaFeO_{3-x}$

TABLEAU XI

Synthèse de $Ba_2Fe_2O_5$ par mélange $2 BaCO_3 + Fe_2O_3$

800°C	24 h	$BaCO_3 + \epsilon BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x}$
	48 h	$BaCO_3 + \epsilon BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x}$
900°C	24 h	$BaCO_3 + BaFeO_{3-x}$
	48 h	$\epsilon BaCO_3 + \epsilon BaFeO_{3-x} + Ba_3Fe_2O_6$
1000°C	24 h	$\epsilon BaCO_3 + Ba_3Fe_2O_6$
	48 h	$Ba_3Fe_2O_6$

TABLEAU XII

Synthèse de $Ba_3Fe_2O_6$ par mélange $3 BaCO_3 + Fe_2O_3$



$Ba_3Fe_2O_6$ se forme dès $900^\circ C$ par réaction de $BaCO_3$ sur la phase $BaFeO_{3-x}$ (Tableau XII). Cette dernière apparaît dès $800^\circ C$ accompagnée de $BaFe_2O_4$ en faible quantité.

$800^\circ C$	24 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x} + \epsilon Fe_2O_3$
	48 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + BaFeO_{3-x} + \epsilon Fe_2O_3$
$900^\circ C$	24 h	$BaCO_3 + \epsilon Ba_3Fe_2O_6$
	48 h	$\epsilon BaFeO_{3-x} + Ba_3Fe_2O_6 + BaCO_3$ diffus
$1000^\circ C$	24 h	$Ba_3Fe_2O_6 + \epsilon BaCO_3$
	48 h	$Ba_3Fe_2O_6 + BaCO_3$ diffus

TABLEAU XIII

Synthèse de $Ba_7Fe_4O_{13}$ par mélange $7 BaCO_3 + 2 Fe_2O_3$

La formation de $Ba_7Fe_4O_{13}$ est particulièrement incomplète à $800^\circ C$ (Tableau XIII), les seuls composés formés étant comme précédemment ceux qui apparaissent le plus facilement : $BaFe_2O_4$ et $BaFeO_{3-x}$. $Ba_7Fe_4O_{13}$ n'apparaît pas dans les produits de la réaction, sa synthèse nécessite un recuit prolongé à $1100^\circ C$. L'excès de $BaCO_3$ est très mal cristallisé ce qui peut s'expliquer par un début de décomposition de $BaCO_3$, le BaO formé à haute température entrant alors en solution solide avec $Ba_3Fe_2O_6$ pour former $Ba_7Fe_4O_{13}$.

800°C	24 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + \epsilon BaFe_2O_{3-x} + \epsilon Fe_2O_3$
	48 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4 + \epsilon BaFe_2O_{3-x}$
900°C	24 h	$BaCO_3 + BaFe_2O_4$
	48 h	$BaCO_3 + BaFeO_{3-x}$
1000°C	24 h	$BaCO_3 + \epsilon Ba_5Fe_2O_6$
	48 h	$Ba_5Fe_2O_6 + BaCO_3$ mal cristallisé
1100°C	48 h	$Ba_5Fe_2O_8 + \epsilon BaCO_3$ mal cristallisé

TABLEAU XIV

Synthèse de $Ba_5Fe_2O_8$ par mélange $5 BaCO_3 + Fe_2O_3$

Enfin, la formation de $Ba_5Fe_2O_8$, le composé le plus riche en baryum, ne s'observe qu'à partir de 1100°C (Tableau XIV). Comme $Ba_7Fe_4O_{13}$, il ne se forme que par réaction de BaO sur $Ba_3Fe_2O_6$ à haute température.

L'ensemble de ces résultats permet d'établir un classement entre les différents ferrites suivant leur difficulté de formation, le ferrite le plus facile à synthétiser étant $BaFe_2O_4$.

A partir de $BaFe_2O_4$, plus un ferrite est basique, plus il est difficile à obtenir, $BaFe_{12}O_{19}$ se plaçant à part, avec une stabilité inférieure à celle de $BaFe_2O_4$.

2.2.2. Essai de détermination de la structure de $Ba_2Fe_6O_{11}$

La plupart des ferrites de baryum sont maintenant bien connus du point de vue cristallographique. Seules les structures de trois d'entre eux n'ont pas encore été explorées. Il s'agit de $Ba_2Fe_6O_{11}$, $Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$.

$Ba_2Fe_6O_{11}$ a été préparé sous forme monocristalline par SHIRK (16) à l'aide de l'eutectique $3 BaO - 2 B_2O_3$ utilisé comme fondant. Cet auteur n'a fait aucun essai d'indexation du diagramme obtenu, le seul renseignement étant une faible symétrie de la structure.

De même SLOCCARI (17), APPENDINO et MONTORSI (18) préparent ce composé par une réaction de $BaCO_3$ sur Fe_2O_3 pendant des temps très longs, mais se contentent de donner les distances interréticulaires, concordant d'ailleurs assez bien avec celles de SHIRK.

La méthode de préparation de monocristaux est sensiblement la même que celle de SHIRK :

Un mélange de $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide borique, $4 \cdot 10^{-2}$ mole de $BaCO_3$ et $3,2 \cdot 10^{-2}$ mole de Fe_2O_3 est porté à $1200^\circ C$ température à laquelle H_3BO_3 est totalement déshydraté et où la décomposition de $BaCO_3$ en présence de Fe_2O_3 peut être considérée comme totale. Le mélange est ensuite refroidi lentement à la vitesse de $5^\circ C$ par heure jusqu'aux environs de $850^\circ C$. Le produit obtenu est alors trempé à l'air puis attaqué par une solution d'acide acétique bouillant. Au bout de quelques heures la masse, vitrifiée initialement, se délite, B_2O_3 se dissolvant dans la solution acide. Il reste un résidu très riche en monocristaux faiblement magnétiques et comportant des parties non cristallisées fortement magnétiques qui sont identifiées à $BaFe_{12}O_{19}$ par leur diagramme de diffraction X.

Quelques monocristaux broyés très finement donnent un diagramme semblable à celui de $Ba_2Fe_6O_{11}$, signalé par les auteurs précédents (16 à 18).

L'analyse de monocristaux effectuée à la microsonde électronique CAMECA conduit aux résultats du tableau XV.

	% masse observé	% masse calculé
Fe	43,4	42,6
Ba	34,8	35
O	21,8	22,4
B	0	0
Al	0	0

TABLEAU XV

Analyse à la microsonde électronique d'un monocristal de $Ba_2Fe_6O_{11}$

Ces résultats sont satisfaisants, la précision attendue de l'appareillage étant de l'ordre de 1 %.

L'étude sur cristal tournant et à la chambre de WEISSENBERG a permis d'attribuer à ce ferrite un réseau orthorhombique avec pour paramètres :

$$a = 23,02 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 8,90 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 5,18 \text{ \AA}$$

d'où l'indexation du diagramme de poudre présentée dans le tableau XVI

<i>d obs.</i>	<i>d calc.</i>	I/I_0	<i>h k l</i>
5,04	5,055	<i>f</i>	1 0 1
4,73	4,724	<i>f</i>	2 0 1
4,45	4,450	<i>f</i>	0 2 0
4,30	4,294	<i>m</i>	3 0 1
4,17	4,173	<i>f</i>	2 1 1
4,09	4,090	<i>f</i>	5 1 0
3,88	3,867	<i>m</i>	3 1 1
3,85	3,851	<i>f</i>	4 0 1
3,53	3,534	<i>f</i>	4 1 1
3,52	3,521	<i>F</i>	4 2 0
3,35	3,340	<i>F</i>	1 2 1
3,24	3,239	<i>m.F</i>	2 2 1
3,10	3,090	<i>T.F</i>	3 2 1
2,915	2,914	<i>f</i>	6 1 1
2,912	2,912	<i>F</i>	4 2 1
2,781	2,777	<i>m.F</i>	7 0 1
2,587	2,590	<i>F</i>	0 0 2
2,575	2,574	<i>m.F</i>	0 3 1
2,496	2,494	<i>m</i>	5 3 0
2,258	2,258	<i>m</i>	5 0 2
2,248	2,247	<i>f</i>	5 3 1
2,226	2,225	<i>m.F</i>	0 4 0
2,150	2,149	<i>f</i>	3 2 2
2,014	2,013	<i>m.F</i>	5 2 2

TABLEAU XVI

Spectre de diffraction X de $Ba_2Fe_6O_{11}$



Les extinctions spécifiques permettent d'attribuer comme groupe d'espace $Pnn2$ ou $Pnmm$, l'ambiguïté ne pouvant être levée que par l'étude structurale complète au diffractomètre automatique, actuellement en cours de réalisation.

B - LE SYSTEME FER - BARYUM - OXYGENE

B-1. TRAVAUX ANTERIEURS

A ce jour seuls quelques auteurs ont essayé de regrouper les données disponibles sur le système Fer - Baryum - Oxygène, ces études étant d'ailleurs la plupart du temps très partielles.

BATTI (7) propose le diagramme de la figure (11) au dessus de 1200°C sans se préoccuper de la pression d'oxygène ; dans ce diagramme $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ n'existe pas et l'auteur admet l'existence de cristaux mixtes contenant du BaO à la place de $\text{Ba}_5\text{Fe}_2\text{O}_8$. Il montre que $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ se décompose à 1465°C en une phase liquide et Fe_2O_3 bien que l'hématite soit réduite en magnétite sous air dès 1388°C .

GOTO et TAKADA (6) étudient le système $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (figure 12) par diffraction des rayons X, mesures de point de fusion et examen microscopique d'échantillons préparés sous une pression d'oxygène de 1 atmosphère. Ils n'observent comme composés stables que $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 et $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Ils concluent à l'existence d'une solution solide entre $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et BaFe_2O_4 dans l'intervalle de composition

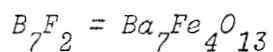
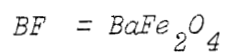
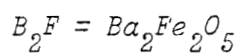
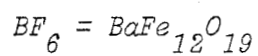
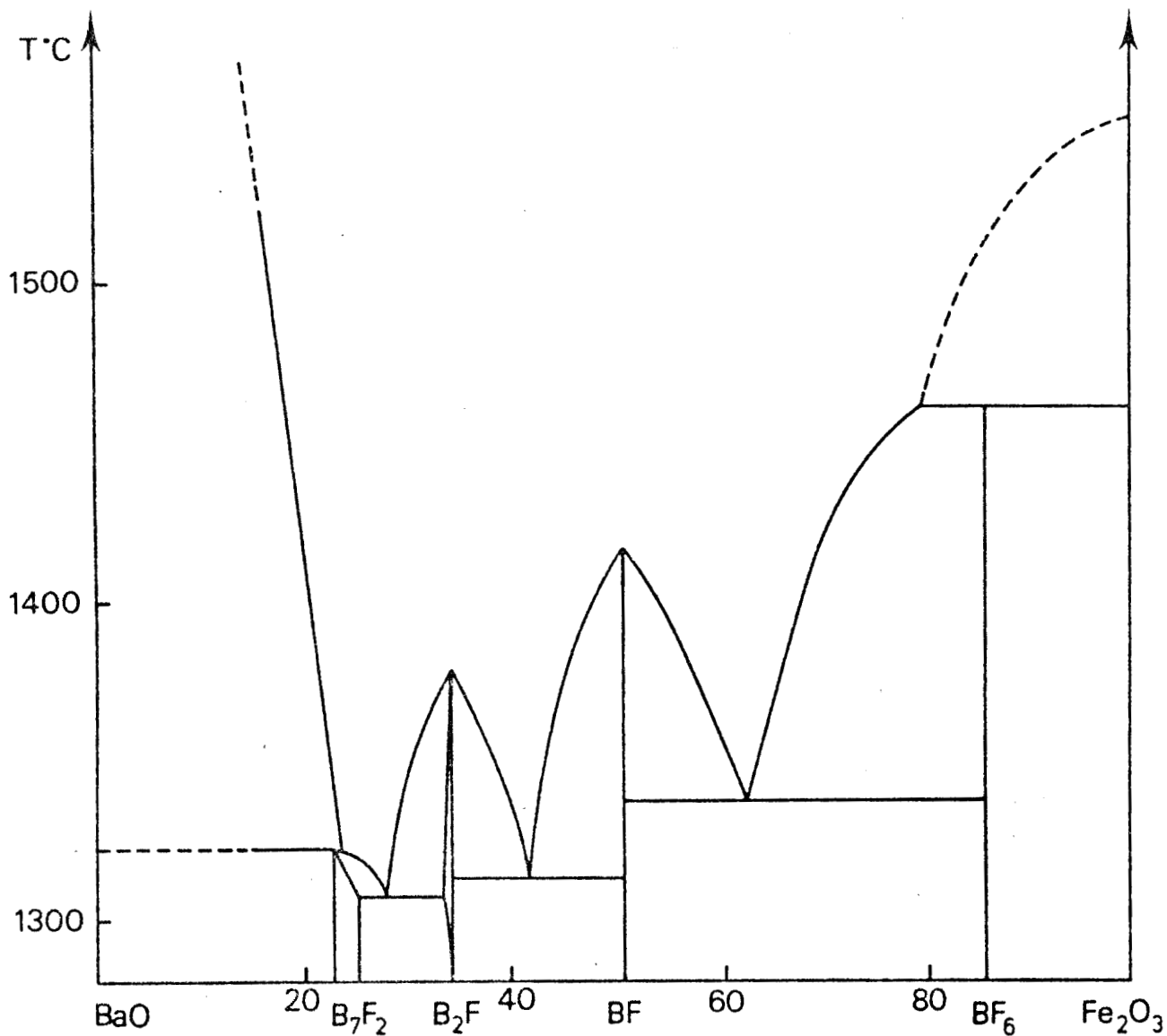


Figure 11. Système BaO - Fe₂O₃ d'après BATTI (7)



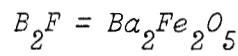
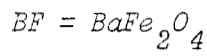
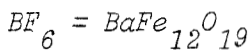
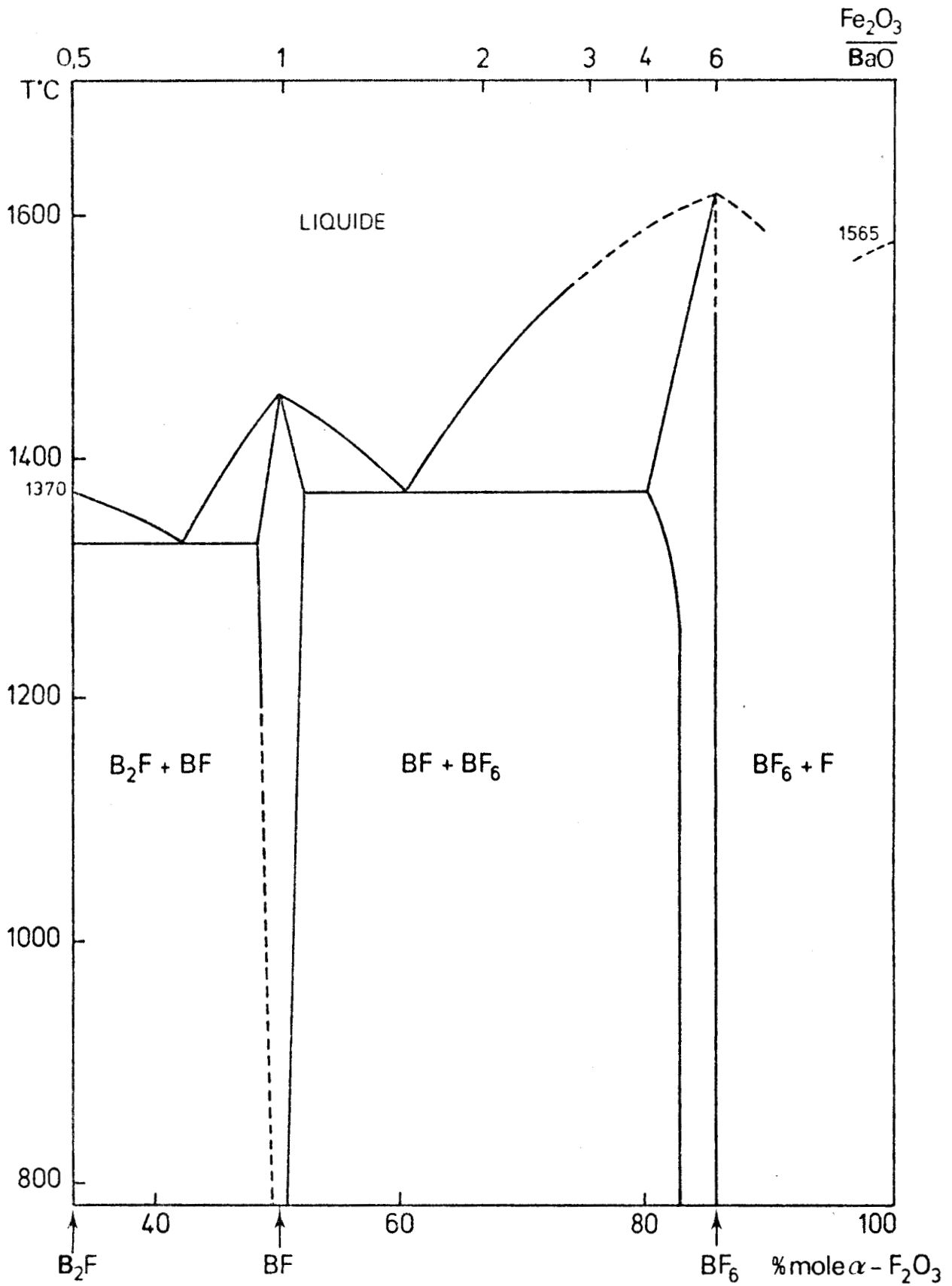
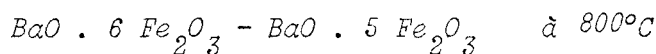
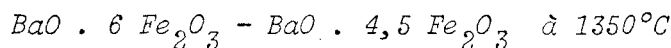


Figure 12. Système $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ d'après GOTO et TAKADA (6)





et



P. PERROT (1) propose le diagramme $\text{BaO} - \text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ de la figure (13) et retient l'existence de 4 composés dans le système binaire $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$:

- $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ susceptible de dissoudre $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ jusque $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ qui présente une fusion incongruente vers 1320°C

- $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ affecté d'une non stoechiométrie en oxygène fonction de l'atmosphère et qui fond de façon congruente vers $1370 - 1380^\circ\text{C}$.

- BaFe_2O_4 stable à l'air, avec une fusion congruente à 1420°C

- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ qui subit une fusion incongruente vers 1450°C avec décomposition en produits contenant du fer divalent.

VAN HOOK (9) a étudié le rôle de la pression partielle d'oxygène et décrit la partie (figure 14) du système $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ riche en oxyde de fer sans toutefois s'inquiéter de la présence éventuelle de fer IV.

Plus récemment SLOCARRI (17) établit un diagramme $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (figure 15) définissant le domaine d'existence du composé $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$.

Enfin APPENDINO et MONTORSI (18) dans une étude de ce même diagramme (figure 16) montrent le domaine d'existence très étroit de $\text{Ba}_5\text{Fe}_{14}\text{O}_{26}$.

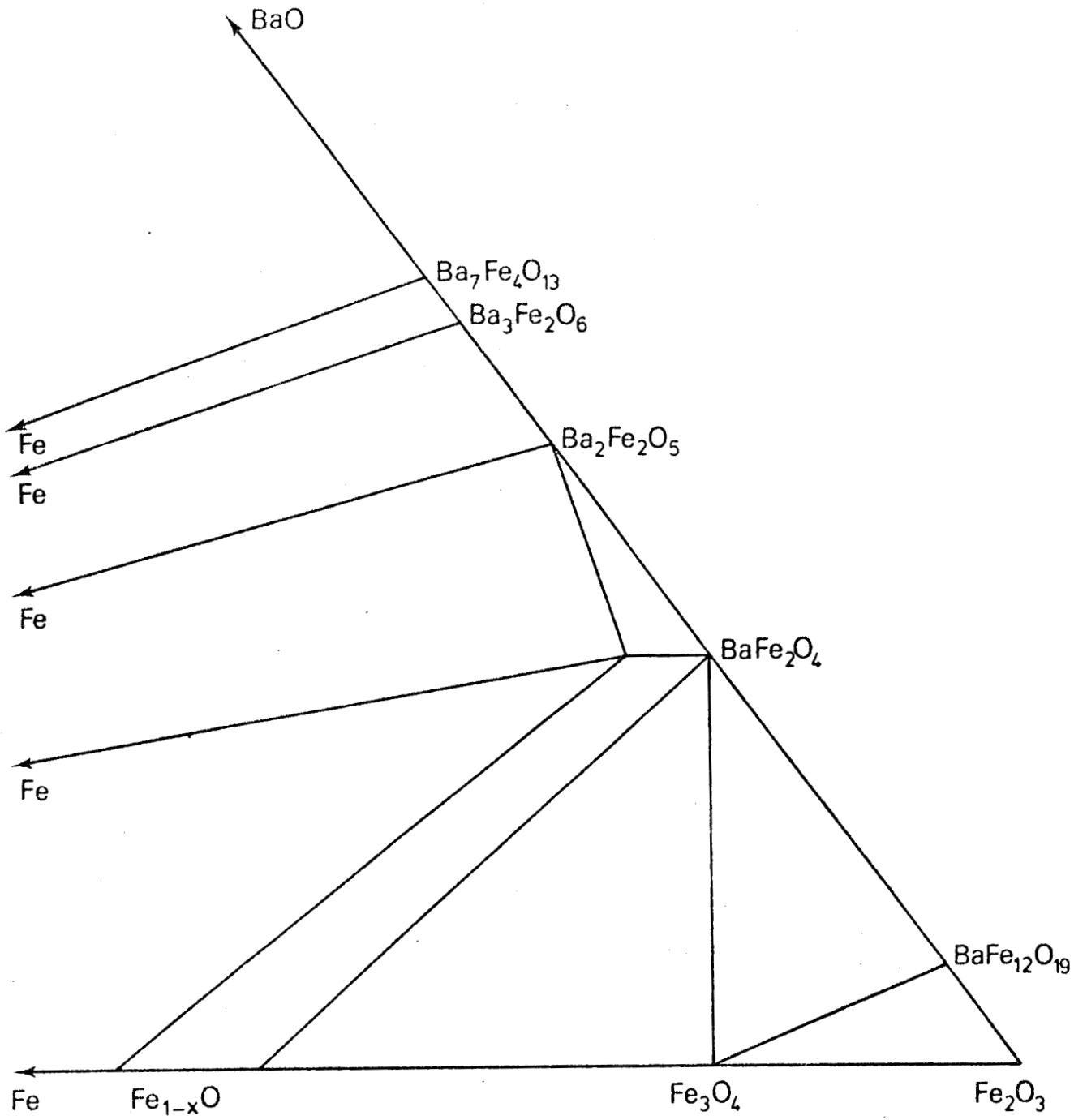


Figure 13. Le diagramme Fe - Ba - O à 900°C d'après PERROT (1)



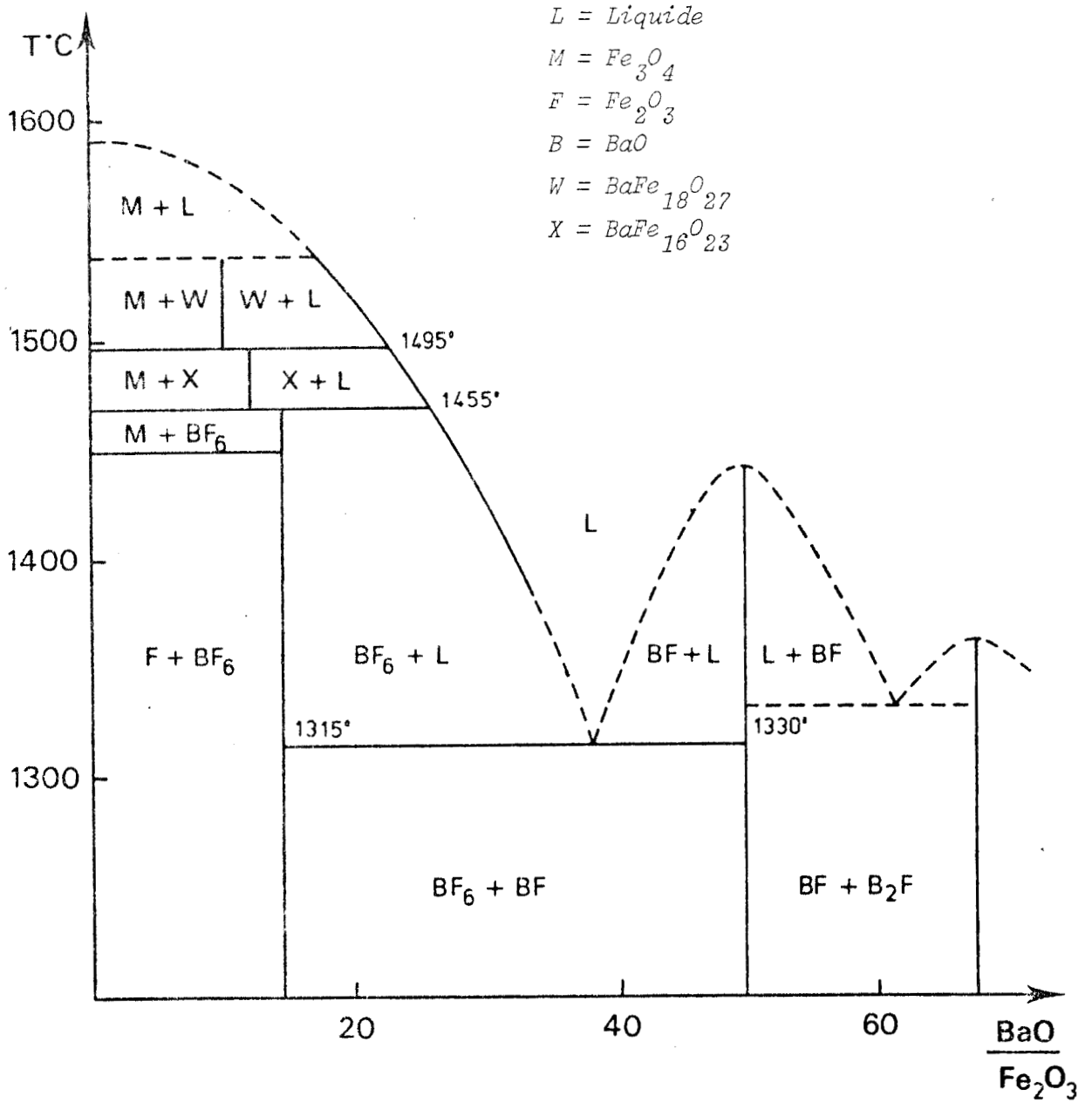


Figure 14. Le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ d'après VAN HOOK (9)



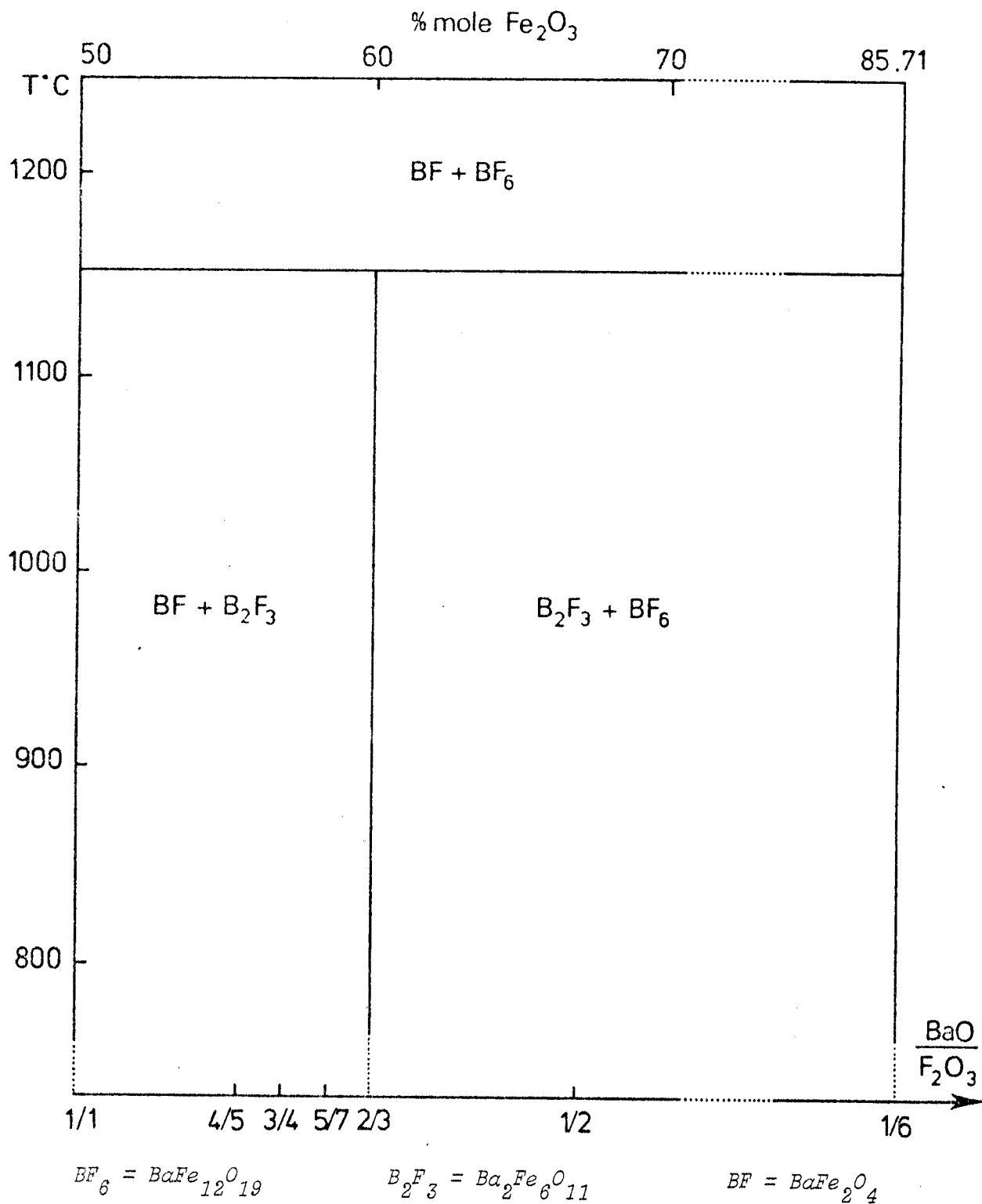


Figure 15. Le système $BaFe_2O_4 - BaFe_{12}O_{19}$ d'après SLOCCARI (17)

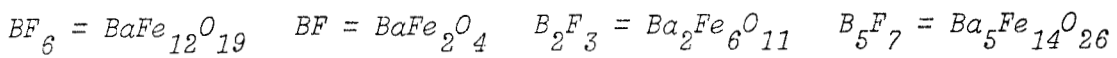
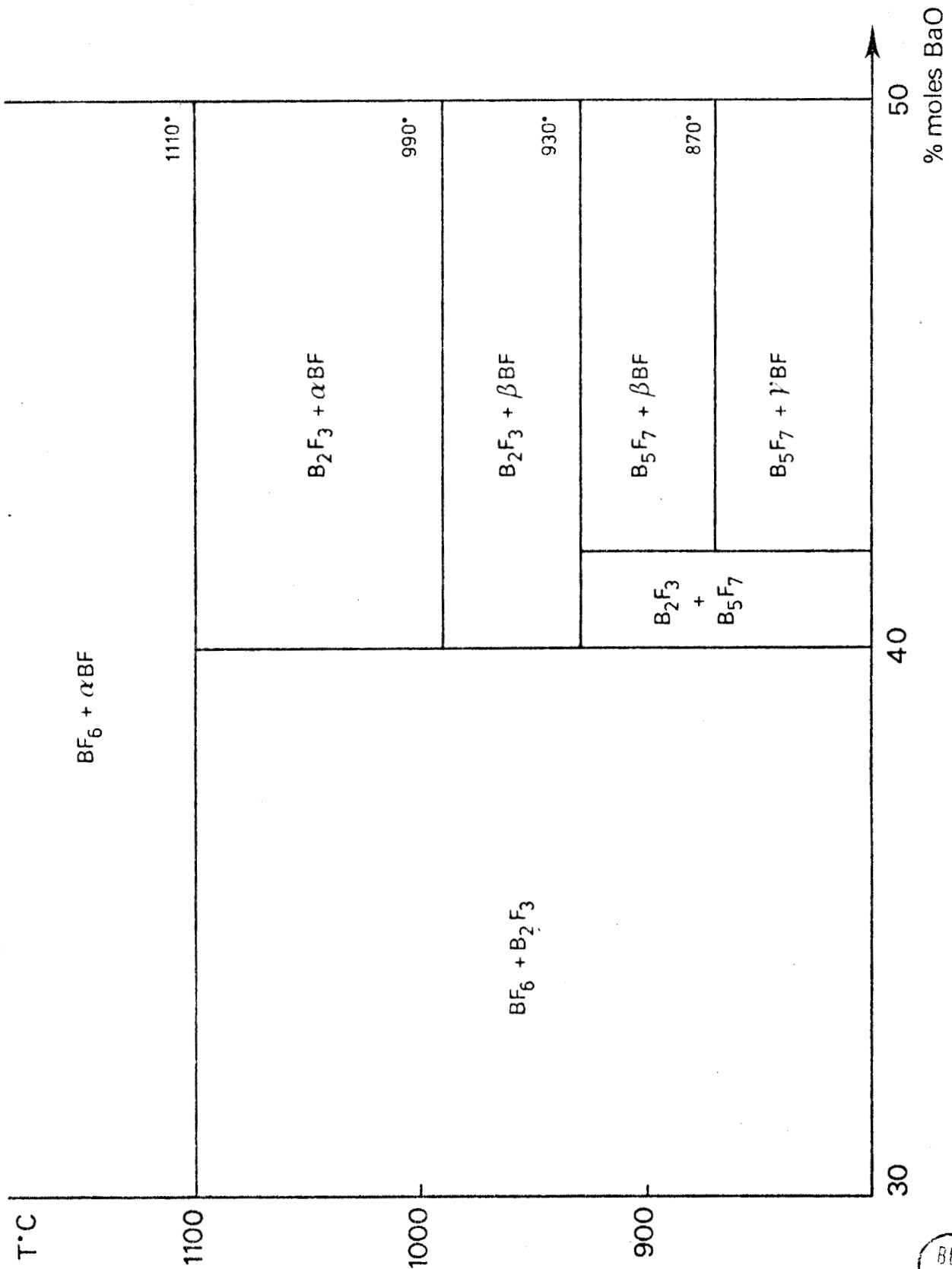


Figure 16. Le système $BaFe_2O_4 - BaFe_{12}O_{19}$ d'après APPENDINO et MONTORSI (18)

B-2. RESULTATS OBTENUS

L'ensemble de nos observations sur les clichés de diffraction X les analyses thermiques différentielles, les analyses chimiques et les mesures des pertes de masse conduit à proposer le diagramme de la figure (17) entre 800 et 1200°C.

$BaFe_{12}O_{19}$ existe dans tout le domaine de température alors que $BaFe_4O_7$ n'a pu être mis en évidence, sa température de décomposition étant probablement trop faible pour qu'il puisse être observé.

$Ba_2Fe_6O_{11}$ une fois synthétisé ne se décompose que vers 1100°C en $BaFe_2O_4$ et $BaFe_{12}O_{19}$.

$Ba_5Fe_{14}O_{26}$ n'a pas été observé malgré des temps de préparation très longs.

$BaFe_2O_4$ existe dans tout le domaine de température et présente 2 transformations allotropiques à 880 et 1030°C parfaitement mises en évidence par analyse thermique différentielle.

$Ba_2Fe_2O_5$ n'apparaît qu'au-delà de 950°C, la phase de basse température ayant le même rapport Ba/Fe répondant à la formule $BaFeO_{3-x}$; la valeur de x est fonction de la pression d'oxygène imposée, la phase mise en évidence sous air étant $BaFeO_{2,92}$.

$Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$ sont stables dans tout le domaine étudié, $Ba_3Fe_2O_6$ étant susceptible de réagir sur BaO ou $Ba_5Fe_2O_8$ pour former une solution solide pouvant aller jusqu'à la composition $Ba_7Fe_4O_{13}$. Leur synthèse est d'autant plus difficile qu'ils sont plus basiques. Aucune transformation allotropique n'a été mise en évidence sur ces composés.

$Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$ sont également susceptibles de présenter un écart à la stoechiométrie important en oxygène et de contenir une proportion non négligeable de fer tétravalent.

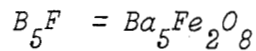
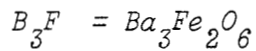
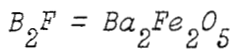
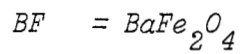
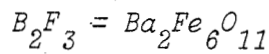
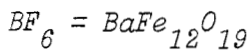
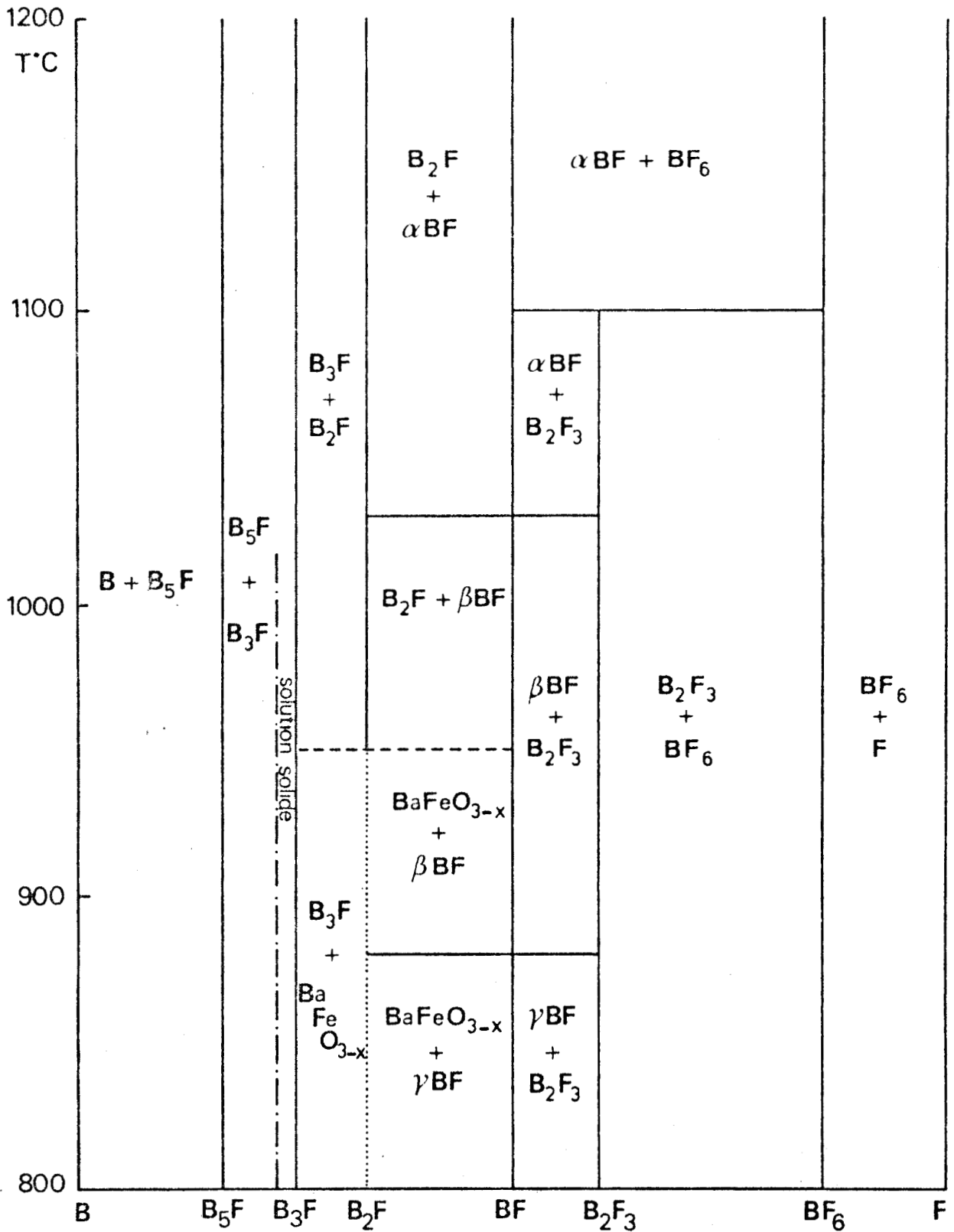


Figure 17. Diagramme BaO - Fe₂O₃ à l'air de 800 à 1200°C (Présente étude)

Bibliographie du chapitre III

1. P. PERROT, *Thèse, Nancy, 1966.*
2. Z. ZIOLOWSKI, *Tr. Inst. Hutnic.*, 14 (3), 1962, p. 155-163.
3. N.A. MANSOUR, A.M. GADALLA, H.W. HENNICKE, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 52 (7), 1975, p. 201-204.
4. A.M. GADALLA, H.W. HENNICKE, *Powder Met. Int.*, 5 (4), 1973, p. 196-200.
5. A.M. GADALLA, H.W. HENNICKE, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1 (2), 1975, p. 144-152.
6. Y. GOTO, T. TAKADA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 150-153.
7. P. BATTI, *Ann. Chim. Roma*, 50, 1960, p. 1461-1478.
8. A.L. STUIJTS, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 55, 1956, p. 57-61.
9. H.J. VAN HOOK, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 579-581.
10. H. STABLEIN, W. MAY, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 46 (2), 1969, p. 69-74.
11. S.S. GENDELEV, R.I. SWEREVA, L.D. FEDOROVICH, *Kristallografiya*, 14 (3), 1969, p. 542-545.
12. W.D. TOWNES, *Z. Kristallogr.*, 125 (116), 1967, p. 437-449.
13. T. TAKADA, M. KIYAMA, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 47 (4), 1969, p. 298-307.
14. S. OKAMOTO, S. OKAMOTO, *Ferrites, Proc. Int. Conf.*, 1970, p. 168-172.
15. S. OKAMOTO, S. OKAMOTO, *Acta Cryst.*, 29 (4), 1973, p. 832-838.
16. B.T. SHIRK, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 771-778.
17. G. SLOCCARI, *J. Am. Ceram. Soc.*, 56, (9), 1973, p. 489-490.

18. P. APPENDINO, M. MONTORSI, *Ann. Chim., Roma*, 63, 1973, p. 449-456.
19. H. MITSUDA, S. MORI, C. OKAZAKI, *Acta Cryst.*, 27, 1971, p. 1263-1269.
20. C. DO-DINH, E.F. BERTAUT, J. CHAPPERT, *J. Phys.*, 30 (7), 1969, p. 566-578.
21. S. MERIANI, *Acta Cryst.*, 28, 1972, p. 1241-1243.
22. F. HABEREY, A. KOCKEL, K. KUNCL, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 51 (5), 1974, p. 131-134.
23. J. FRANKUCHEN, R. WARD, H. ERCHAK, *J.A.C.S.*, 68, 1946, p. 2085-2091.
24. W. MALINOFSKY, H. KEDESZY, *J.A.C.S.*, 76, 1954, p. 3090-3093.
25. B.E. GUSHEE, L. KATZ, R. WARD, *J.A.C.S.*, 79, 1957, p. 5601-5603.
26. S.W. DERBYSHIRE, A.C. FRAKER, H.H. STADELMAIR, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1293-1297.
27. J.B. MAC CHESNEY, J.F. POTTER, R.C. SHERWOOD, H.J. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3317-3323.
28. J.B. MAC CHESNEY, P.K. GALLAGHER, D.N. BUCHANAN, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 516-520.
29. S. MORI, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 1969, p. 600-605.
30. T. NEGAS, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 73 A, 1969, p. 425-450.
31. A.C. FRAKER, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 4395-4396.
32. M. ZANNE, *Thèse Nancy*, 1972.
33. E. LUCCHINI, S. MERIANI, D. MINICHELLI, *Acta Cryst.*, 29, 1973, p. 1217-1221.
34. P. BATTI, E. LUCCHINI, *Ceromurgia*, 2 (3), 1972, p. 165-171.

35. G. WINKLER, *Reactivity of Solids*, Ed. G.M. Schab, 1965.
36. C.M. WILSON, *Reactivity of Solids*, Ed. J.S. Anderson, 1972.
37. F. HABEREY, M. VELICESCU, A. KOCKEL, *Int. J. Magnet.*, 5, 1973,
p. 161-168.
38. R. FONTAINE, *La Métallurgie*, 102 (8), 1970, p. 451-457.

CHAPITRE IV

ETUDE THERMODYNAMIQUE

DE LA FORMATION

DES FERRITES DE BARYUM

Les travaux concernant les propriétés thermodynamiques des ferrites de baryum sont relativement peu nombreux et les données obtenues par des techniques différentes concordent assez mal entre elles.

Les mesures de pression de gaz carbonique, tout en ayant l'avantage de mettre en oeuvre un appareillage simple permettent également d'obtenir des valeurs pour les enthalpies libres de formation très précises, surtout dans le domaine des pressions supérieures ou égales à 100 Torr. C'est ainsi qu'ont pu être déterminées les enthalpies de transition de certains ferrites.

A - DONNEES ANTERIEURES DISPONIBLES

A-1. DONNEES COLORIMETRIQUES

MASSAZZA (1) par mesure de la chaleur de dissolution du ferrite dans HCl 4 N obtient les enthalpies de formation de 3 ferrites :

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}) = - 417,1 \text{ kJoules/mole}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5) = - 169,0 \text{ kJoules/mole}$$

$$\Delta H_f^{\circ} (\text{BaFe}_2\text{O}_4) = - 92,0 \text{ kJoules/mole}$$

En ce qui concerne $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, l'attaque par HCl 4 N se fait très mal et l'auteur se contente d'une interpolation pour aboutir à l'estimation :

$$\Delta H_f^O (\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = - 125,5 \text{ kJoules/mole}$$

Quelques mesures calorimétriques ont également été effectuées sur BaFe_2O_4 par LANDIYA, PAVLENISHVILI et CHACHANIDZE (3) afin de déterminer les capacités calorifiques des différentes espèces cristallines de ce ferrite et d'en déduire les valeurs des enthalpies de transition. Trois domaines de température sont étudiés et permettent le calcul des enthalpies de transition :

$$\Delta H_{tr} = 960 \text{ joules.mole}^{-1} \text{ à } 895 \text{ K}$$

$$\Delta H_{tr} = 6025 \text{ joules.mole}^{-1} \text{ à } 1161 \text{ K}$$

La transition située à 1283 K n'a pu être mesurée la zone expérimentale étant limitée à 1000°C.

A-2. ENTHALPIES LIBRES DE REDUCTION DES FERRITES DE BARYUM

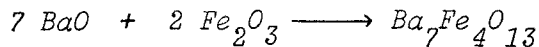
P. PERROT (2) mesure les équilibres de réduction des ferrites de baryum sous atmosphères contrôlées $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Mais cette technique n'est précise que dans un domaine de pressions d'oxygène compris entre 3.10^{-19} et 3.10^{-11} atmosphères à 1000°C. Comme les réductions se font des ferrites les plus riches en oxyde de fer vers les ferrites les plus basiques, l'équilibre de base pour le calcul des enthalpies libres de formation sera la réduction du ferrite le plus basique en oxyde de baryum et fer.

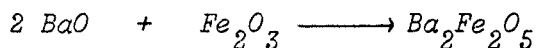
Des essais menés sur $Ba_7Fe_4O_{13}$ ont montré que la réduction a bien lieu sous hydrogène pur mais que la moindre trace d'eau, dans une proportion telle que le rapport P_{H_2O} / P_{H_2} soit mesurable précisément, empêche la réduction de se faire. Une évaluation à partir des données calorimétriques de MASSAZZA et d'une estimation de l'entropie de formation conduit à l'expression :

$$\Delta G_f^0 = - 417100 - 41,8 T \text{ joules}$$

pour la réaction :

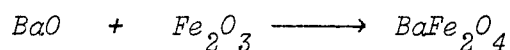


La réduction de $Ba_2Fe_2O_5$ n'a lieu que pour des rapports P_{H_2O} / P_{H_2} inférieurs à 0,05 mais mesurables précisément aux températures comprises entre 900 et 1000°C, ce qui donne pour la valeur de l'enthalpie libre de formation de $Ba_2Fe_2O_5$



$$\Delta G_f^0 = - 174000 - 13,4 T (\pm 8000) \text{ joules}$$

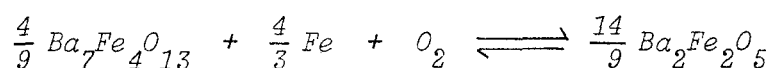
Le monoferrite de baryum se réduit pour des rapports P_{H_2O} / P_{H_2} voisins de 0,25 aux températures expérimentales. Ces rapports sont situés dans le domaine optimal en ce qui concerne la précision des mesures, d'où l'enthalpie libre de formation de $BaFe_2O_4$ à partir de ses oxydes :



$$\Delta G_f^0 = - 92000 - 20,9 T \text{ joules}$$

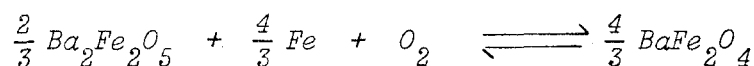
L'hexaferrite de baryum se comporte, même à faible teneur en hydrogène comme un mélange $Fe_3O_4 + BaFe_2O_4$, ce qui signifie que les pressions d'oxygène disponibles ne sont pas suffisamment élevées pour contrôler la réduction de $BaFe_{12}O_{19}$ en Fe_3O_4 et $BaFe_2O_4$.

Les mesures d'équilibre sous atmosphères oxydo-réductrices ne permettent donc d'atteindre que l'enthalpie libre de réduction de $Ba_2Fe_2O_5$ en $Ba_7Fe_4O_{13}$ et fer :



$$\Delta G^0 = - 640000 + 165,5 T \text{ joules}$$

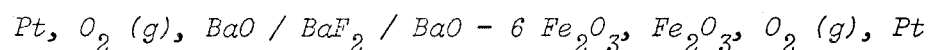
ainsi que celle de réduction de $BaFe_2O_4$ en $Ba_2Fe_2O_5$ et fer :



$$\Delta G^0 = - 550600 + 142,2 T \text{ joules}$$

A-3. MESURES PAR PILES A ELECTROLYTE SOLIDE

Très récemment BRAHMA DEO, KACHHAWAHA et TARE (4) ont déterminé les enthalpies libres de formation des trois ferrites de baryum les plus facilement accessibles expérimentalement : $Ba_2Fe_2O_5$, $BaFe_2O_4$ et $BaFe_{12}O_{19}$ dans un domaine de température compris entre 1000 et 1300 K par une technique mettant en oeuvre une pile à électrolyte solide utilisant BaF_2 comme électrolyte suivant le schéma :



Les variations d'enthalpie libre de formation des ferrites à partir des oxydes obtenues par cette méthode sont :

$$\Delta G_f^O (\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}) = - 89240 + 11,4 T (\pm 250) \text{ joules}$$

$$\Delta G_f^O (\text{BaFe}_2\text{O}_4) = - 87950 + 16,2 T (\pm 450) \text{ joules}$$

$$\Delta G_f^O (\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5) = - 168460 + 49,1 T (\pm 2200) \text{ joules}$$

B - ETUDE DE LA FORMATION DES FERRITES DE BARYUM

Les données thermodynamiques sur les ferrites de baryum sont donc peu nombreuses et quelque peu contradictoires. Nous avons repris cette étude par deux méthodes différentes : d'une part la mesure des pressions de CO_2 lors de la décomposition de BaCO_3 en équilibre avec un ferrite, d'autre part les mesures de forces électromotrices lors de la réduction des ferrites dans une pile à électrolyte solide utilisant la zircone stabilisée comme électrolyte.

B-1. MESURES DES PRESSIONS DE CO_2

Ces mesures sont réalisées dans l'appareillage utilisé pour l'étude de la décomposition de BaCO_3 pur.

L'inconvénient principal de cette technique provient de la longueur du temps de mise à l'équilibre (3 à 10 jours par valeur expérimentale).

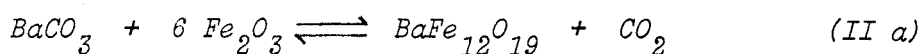
Par contre les données obtenues sont particulièrement précises dès que les pressions atteintes sont supérieures à quelques dizaines de Torr. Un calcul d'erreurs simple montre que si $\Delta T = 1$ K dans la gamme de température utilisée, et $P_{CO_2} = 0,25$ torr, l'erreur sur ΔG devient inférieure à 0,2 % à partir du moment où $P_{CO_2} > 30$ Torr.

Toutefois les valeurs obtenues pour des pressions les moins élevées, bien qu'affectées d'un rectangle d'erreurs plus important sont encore relativement bien alignées sur les valeurs obtenues aux pressions supérieures.

1.1. Formation de $BaFe_{12}O_{19}$

Un mélange ($BaCO_3 + 6 Fe_2O_3$) est placé dans l'appareil sous vide puis la température progressivement augmentée jusqu'à détection d'un dégagement gazeux. Une fois la pression stabilisée la température est modifiée et les mesures faites tous les 20°C.

La réaction mise en oeuvre est :



les activités des phases solides étant assimilées à l'unité.

Les temps de stabilisation de la pression sont de l'ordre de quatre à cinq jours, les deux premiers points ayant été mesurés plus rapidement.

La réaction est réversible, mais l'absorption de CO_2 par $BaFe_{12}O_{19}$ est très lente. Si l'on introduit un excès de CO_2 dans l'appareil, la diminution de la pression due à la formation de $BaCO_3$ est de l'ordre de 1 torr en 3 jours.

D'autres essais ont été effectués afin de recarbonater $BaFe_{12}O_{19}$ préalablement préparé par réaction à l'air d'un mélange $BaCO_3 - 6 Fe_2O_3$. Le produit obtenu est placé sous vide dans l'appareil puis une pression de CO_2 , de l'ordre de 400 torrs, c'est-à-dire nettement supérieure à celle de l'équilibre, est introduite par l'intermédiaire de la réserve de gaz, la température étant fixée à 1000 K. Une diminution de pression d'environ 4 torrs est observée au bout de 10 jours ce qui confirme la cinétique très lente de la réaction inverse.

Un autre essai de température plus élevée conduit à des résultats sensiblement identiques.

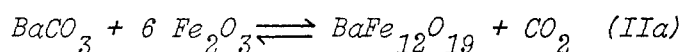
Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau

XVII.

T K	P_{CO_2} (torrs)	$- RT \text{ Log } P_{CO_2}$ (joules)
860	5,5	35 240
886	12	30 560
924	58,75	19 665
947	101,25	15 870
971	194,5	11 000
997	374	5 880
1014	629	1 590

TABLEAU XVII

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



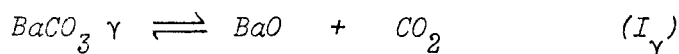
Une régression linéaire effectuée sur ces points expérimentaux conduit à l'expression suivante :

$$\Delta G_{IIa}^{\circ} = 205150 - 200,3 T \text{ joules}$$

et à la courbe représentée sur la figure 18.

Les deux premiers points sont fortement entachés d'erreur. En effet l'équilibre peut n'être dans ce cas qu'apparent car les pressions sont très peu élevées et par conséquent une faible variation de la pression observée est susceptible de faire varier fortement la valeur de ΔG_{IIa}° au point considéré. Seuls ont été retenus pour le calcul de l'expression de ΔG_{IIa}° les points expérimentaux mettant en jeu des pressions supérieures à 30 torrs.

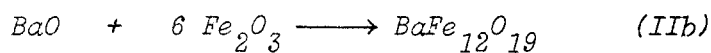
Dans le domaine de température expérimental, la phase γ du carbonate de baryum est stable :



$$\Delta G_{I\gamma}^{\circ} = 275180 - 169,2 T \text{ joules}$$

cette dernière expression tient compte des variations de capacité calorifique.

D'où pour la réaction de formation de l'hexaferrite de baryum à partir des oxydes :



$$\Delta G_{IIb}^{\circ} = \Delta G_{IIa}^{\circ} - \Delta G_{I\gamma}^{\circ} = - 70040 - 31,1 T \text{ joules}$$

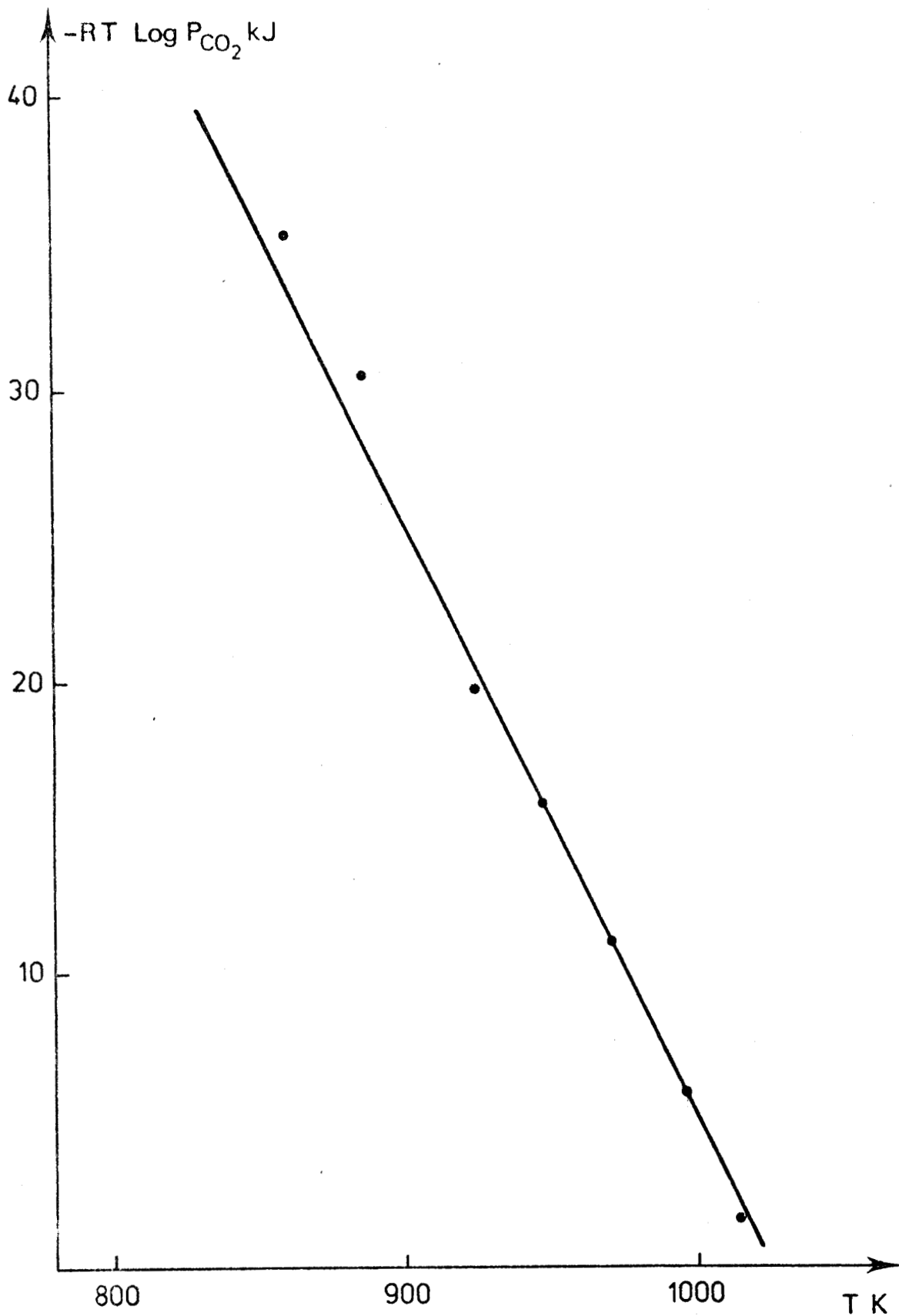


Figure 18. Courbe $\Delta G_{II\alpha} = f(T)$ relative à
l'équilibre $BaCO_3 + 6 Fe_2O_3 \rightleftharpoons BaFe_{12}O_{19} + CO_2$

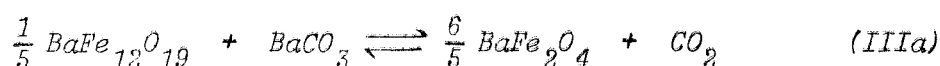


Le ΔH^0 observé pour la réaction est assez éloigné de la valeur de MASSAZZA ($\Delta H = - 125,5$ kJoules/mole) qui ne résulte toutefois que d'une évaluation par interpolation.

Les observations de PERROT, qui obtient directement le mélange $BaFe_2O_4 + Fe_3O_4$ dès que le mélange H_2/H_2O contient des traces d'hydrogène mesurables, sont bien confirmées par cette expression. En effet un calcul simple montre que la réaction de réduction aurait lieu pour un rapport $H_2O/H_2 = 10^5$ inaccessible expérimentalement de façon précise.

1.2. Formation du monoferrite de baryum

La réaction de formation du monoferrite de baryum a été étudiée à partir de l'équilibre :



Les temps de stabilisation varient de 70 à 100 heures ; la réaction semble réversible, mais, comme dans le cas de la formation de $BaFe_{12}O_{19}$, la cinétique de la réaction solide - gaz est très lente. Un essai, conduit pendant 400 heures à $T = 1030$ K voit la pression diminuer de 651 à 449 torrs alors qu'elle devrait décroître jusque 225 torrs.

Afin de confirmer cette cinétique, $BaFe_2O_4$ préalablement préparé à $800^\circ C$ sous une pression d'oxygène de 2.10^{-17} atmosphère est placé dans le four sous une pression de CO_2 délivrée par la réserve de gaz. La température est fixée à un niveau voisin de la température de l'équilibre ; les mesures de pression en fonction du temps font l'objet du tableau XVIII.

T K	temps (heures)	P_{CO_2} mesurée (torr)
1070	0	662
	48	646
	72	640
1030	0	642
	48	598
	72	582
	120	561
	144	548

TABLEAU XVIII

Evolution de la pression de CO_2 au cours de la carbonatation de $BaFe_2O_4$

Un diagramme de diffraction X portant sur le produit final confirme la réversibilité de la réaction, le doublet le plus intense de $BaCO_3$ apparaissant faiblement. L'étude complète de la recarbonatation de $BaFe_2O_4$ n'a pas pu être effectuée faute de temps, les durées de stabilisation étant beaucoup trop importantes

Seul un contrôle de la pureté du gaz dégagé lors de la réaction directe a pu être réalisé. Il est schématisé sur la figure 20 qui représente la pression observée lors d'une condensation dans l'azote liquide suivie d'une sublimation du CO_2 liquide formé lors du retour à la température ambiante.

Les pressions de gaz carbonique à l'équilibre (IIIa) sont rassemblées dans le tableau XIX et sur la figure 19.

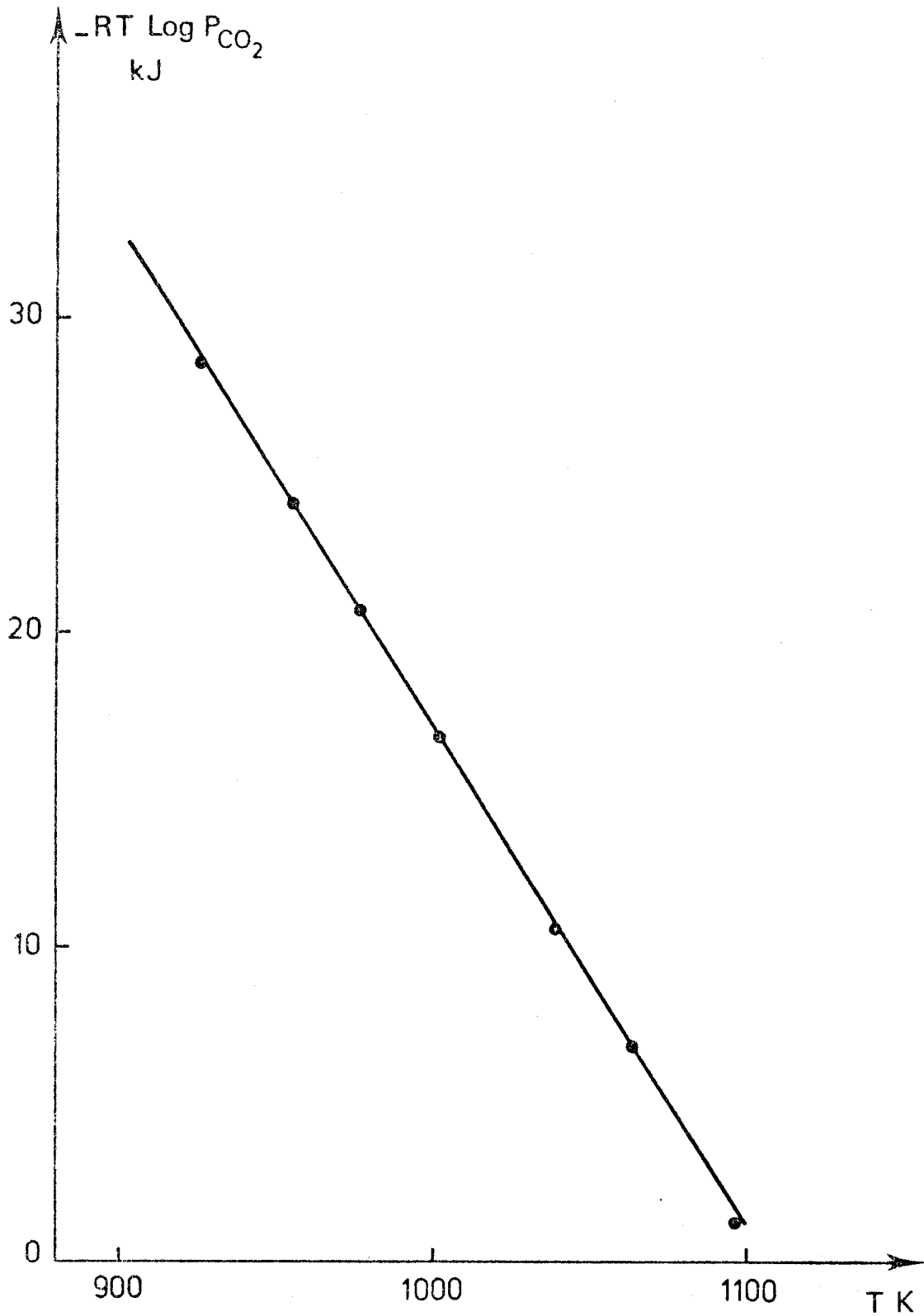


Figure 19. Courbe $\Delta G_{IIIa} = f(T)$ relative à l'équilibre $\frac{1}{5} BaFe_{12}O_{19} + BaCO_3 \rightleftharpoons \frac{6}{5} BaFe_2O_4 + CO_2$



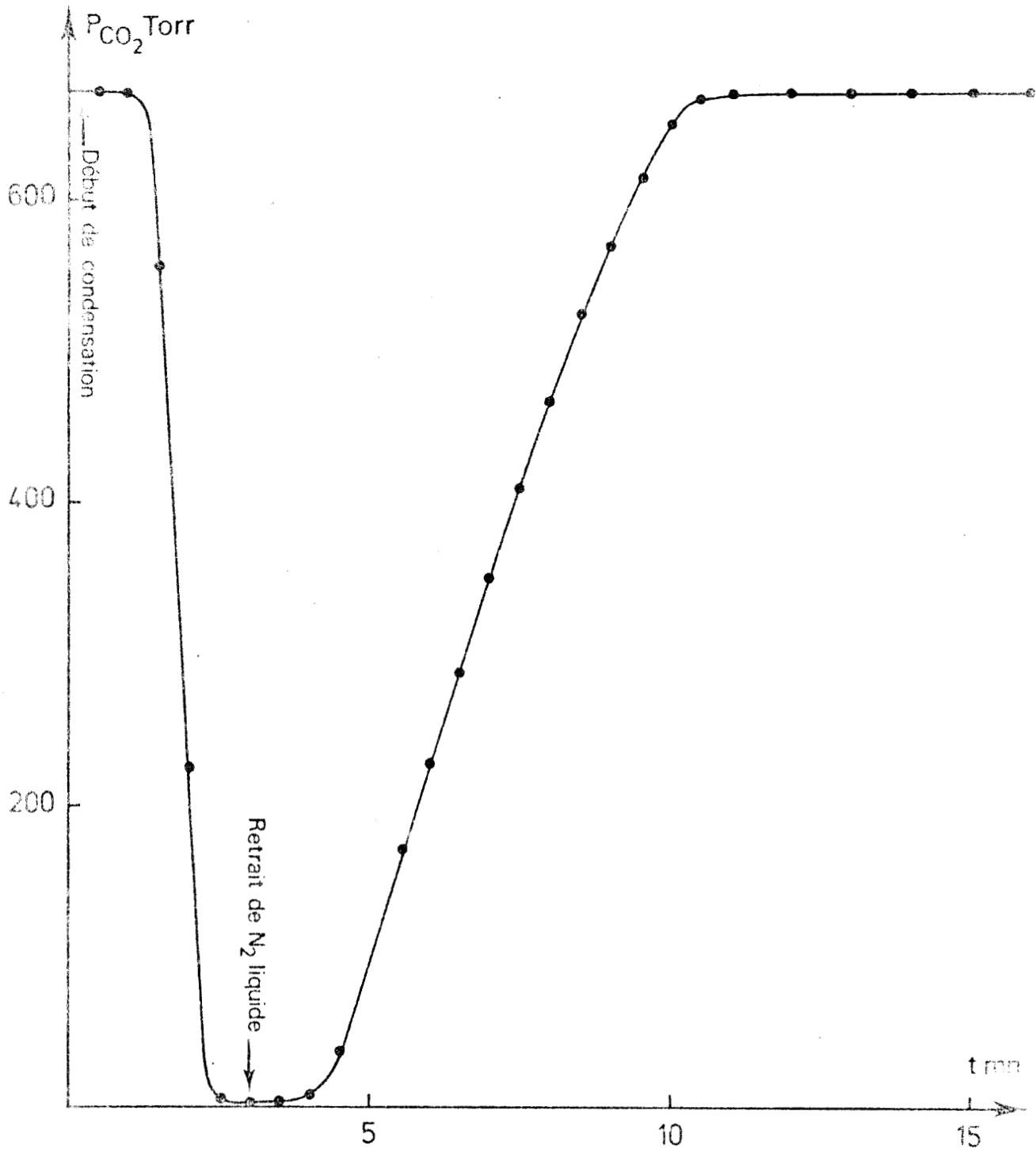


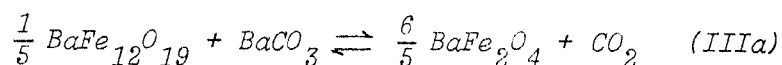
Figure 20. Evolution de la pression de CO₂ lors d'une condensation dans N₂ liquide



T K	P_{CO_2} (torr)	$- RT \text{ Log } P_{CO_2}$ (joules)
925	18,5	28570
955	36,5	24100
977	60	20620
1002	103	16650
1039	225,5	10500
1064	350	6860
1096	663,5	1240

TABLEAU XIX

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



Une régression linéaire effectuée sur ces données expérimentales conduit à l'équation :

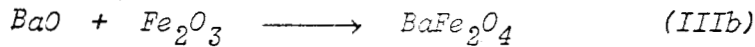
$$\Delta G_{IIIa}^0 = 176620 - 159,8 T \text{ joules.}$$

Les points obtenus sont remarquablement bien alignés, l'écart maximal des valeurs expérimentales par rapport à la courbe restant toujours inférieur à 500 joules.

Il est à noter que le point situé à 1096 K est au-dessus de la température de transition de $\gamma BaCO_3$ en $\beta BaCO_3$ (1079 K), mais qu'il est suffisamment proche de cette transition pour que la valeur obtenue ne

soit pas trop influencée, la correction à apporter à ΔG_{IIIa}° étant relativement faible, de l'ordre de 200 joules, ce qui s'intègre facilement dans l'écart moyen par rapport à la courbe calculée.

La variation d'enthalpie libre de la réaction de formation du monoferrite de baryum à partir de ses oxydes :



déduite des expressions de ΔG_{IIIa}° , ΔG_{IY}° et ΔG_{IIb}° peut s'écrire :

$$\Delta G_{IIIb}^{\circ} = \frac{5}{8} \Delta G_{IIIa}^{\circ} - \frac{5}{8} \Delta G_{IY}^{\circ} + \frac{1}{8} \Delta G_{IIb}^{\circ}$$

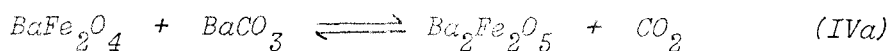
soit $\Delta G_{IIIb}^{\circ} = -93800 + 2,7 T$ (joules)

compte tenu des capacités calorifiques pour l'équilibre de dissociation de BaCO_3 .

Le ΔH° de la réaction est très proche de la valeur proposée par MASSAZZA et reprise par PERROT ($\Delta H = -92000$ joules) et la variation d'entropie est particulièrement faible. Les valeurs comparées des expressions ΔG_{IIb}° et ΔG_{IIIb}° n'expliquent toutefois pas à elles seules le fait que lors de la synthèse de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 se forme d'abord, puis se recombine avec Fe_2O_3 en excès. Des considérations structurales peuvent également intervenir.

1.3. Formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$

La réaction de formation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ à partir du monoferrite de baryum et de BaCO_3 a été étudiée dans une gamme de température s'étendant de 1000 à 1350 K :



De nombreux points expérimentaux ont été obtenus sur cet équilibre avec des temps de stabilisation de 25 à 100 heures.

La réaction est parfaitement réversible et a été étudiée indifféremment en températures croissantes ou décroissantes. De plus après une trempe de 1300 à 1020 K suivie d'un pompage du gaz carbonique dégagé, les valeurs observées lors d'une nouvelle montée en température coïncident parfaitement avec les valeurs antérieures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XX et sur la figure 21.

Plusieurs cassures apparaissent, notamment au voisinage de 1080 K, 1150 K, 1190 K et 1230 K.

Les régressions linéaires conduisent aux équations suivantes :

$$\Delta G_{\text{IVa1}}^{\circ} = 191230 - 140,5 T \text{ joules avant } 1080 \text{ K}$$

$$\Delta G_{\text{IVa2}}^{\circ} = 170960 - 121,8 T \text{ joules de } 1080 \text{ à } 1150 \text{ K}$$

$$\Delta G_{\text{IVa3}}^{\circ} = 165040 - 116,8 T \text{ joules de } 1150 \text{ à } 1190 \text{ K}$$

$$\Delta G_{\text{IVa4}}^{\circ} = 227630 - 169,2 T \text{ joules de } 1190 \text{ à } 1230 \text{ K}$$

$$\Delta G_{\text{IVa5}}^{\circ} = 176380 - 127,3 T \text{ joules de } 1230 \text{ à } 1350 \text{ K}$$

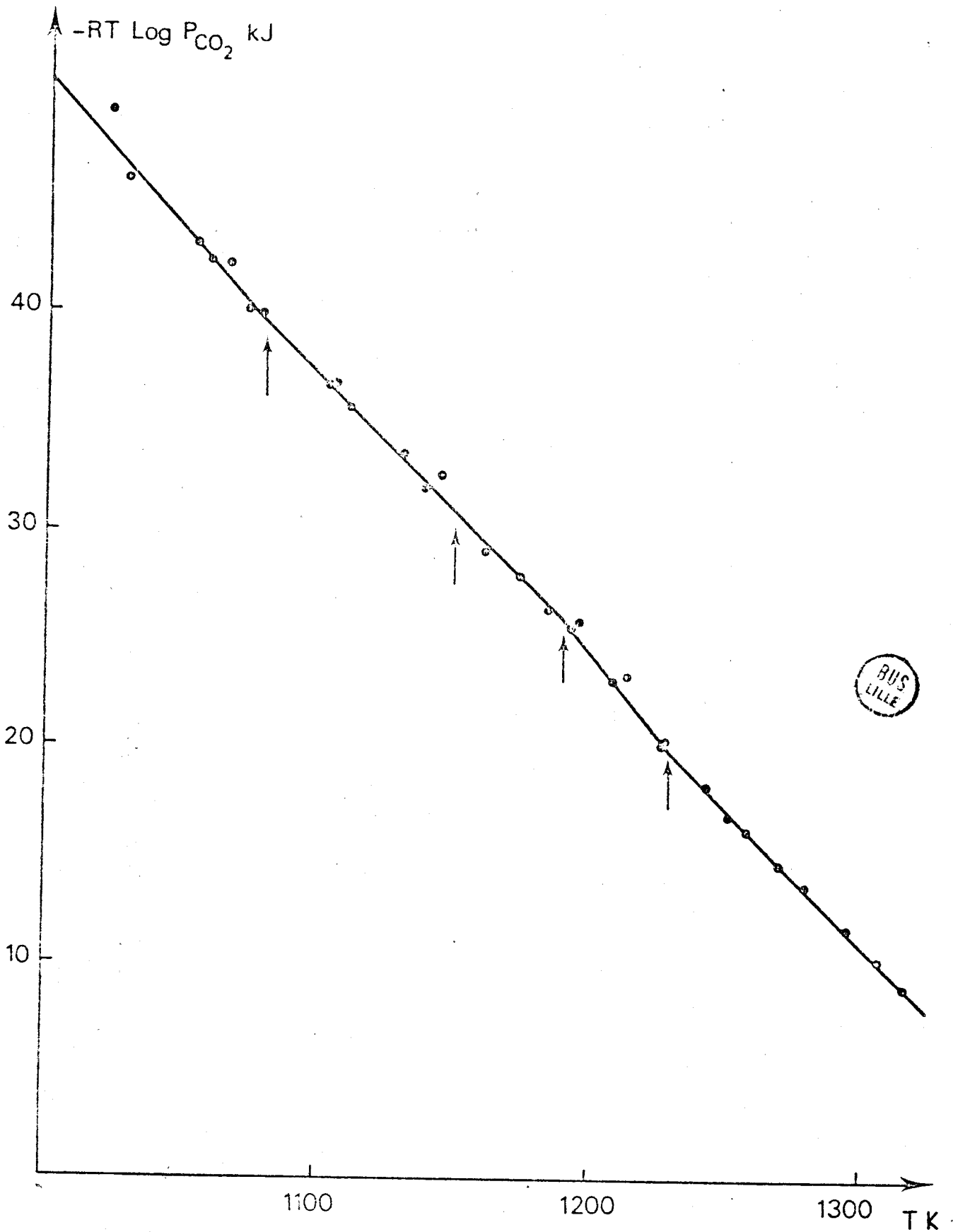


Figure 21. Courbe $\Delta G_{IVa} = f(T)$ relative à
l'équilibre $BaFe_2O_4 + BaCO_3 \rightleftharpoons BaFe_2O_5 + CO_2$

T K	P_{CO_2} (torrs)	$- RT \log P_{CO_2}$ (joules)
1029	3,5	46030
1066	6,5	42200
1105	14	36690
1059	6,25	42270
1079	8,75	40040
1103	14	36630
1131	21,25	33630
1145	24,75	32600
1196	57	25760
1175	44	27830
1194	58,25	25490
1213	75,5	23290
1228	105	20200
1243	131,5	18130
1258	162	16170
1280	212	13590
1296	258,75	11600
1317	337	8900
1001	1,5	51830
1022	2,25	49470
1054	5,5	43210
1074	8,5	40120
1111	16	35660
1139	26	31960
1162	37,5	29070
1185	52,25	26380
1209	76,75	23050
1227	107	20000
1252	152	16750
1271	192	14540
1307	300	10100
1344	465	5460



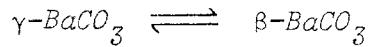
TABLEAU XX

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



1.3.1. Cassure à 1080 K

Le changement de pente aux alentours de 1080 K peut être attribué à la transition :



que LANDER et KELLEY situent à 1079 K.

L'expression :

$$\Delta G_{IVa1}^{\circ} - \Delta G_{IVa2}^{\circ} = \Delta G_{tr \gamma \rightarrow \beta}$$

permet de calculer la variation d'enthalpie libre observée pour cette transition soit :

$$\Delta G_{tr \gamma \rightarrow \beta}^{\circ} = 20280 - 18,7 T \text{ joules,}$$

la transition ayant lieu à 1083 K, ce qui est très proche des valeurs obtenues à partir des tables de KELLEY :

$$\Delta G_{tr \gamma \rightarrow \beta}^{\circ} = 19880 - 18,4 T \text{ joules}$$

Ceci est d'autant plus remarquable que les points expérimentaux sont situés dans un domaine de température où les pressions sont peu élevées.

1.3.2. Cassure à 1150 K

Elle est très peu marquée, et peut être attribuée à la transition :



étudiée récemment par LANDIYA et collaborateurs (3) qui lui attribuent une variation d'enthalpie à 1149 K de :

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}^{\circ} = 6025 \text{ joules}$$

La différence $\Delta G_{IVa2}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ}$ donnera également un ordre de grandeur de la variation d'enthalpie libre pour cette transition :

$$\Delta G_{\beta \rightarrow \alpha}^{\circ} = \Delta G_{IVa2}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ} = 5920 - 5,0 T \text{ (joules)}$$

d'où une variation d'enthalpie très proche de celle de LANDIYA, avec toutefois une température relativement élevée pour la transition (1184 K), due vraisemblablement à une variation d'entropie trop peu précise (la variation d'entropie compatible avec la température annoncée par LANDIYA serait de $5,13 \text{ joules K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$). La précision obtenue ne permet pas en effet d'affiner suffisamment la mesure pour déterminer cette température de transition, les effets thermiques étant beaucoup trop faibles.

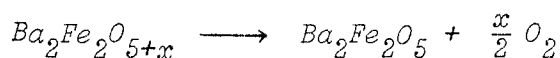
1.3.3. Cassure à 1190 K

Par contre la rupture de pente observée au voisinage de 1190 K est particulièrement nette et ne peut être attribuée à une simple transition de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ triclinique en $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ cubique signalée à cette température par BATTI et LUCCHINI (6). En effet la variation d'enthalpie serait beaucoup trop élevée, de l'ordre de grandeur de celle observée au cours d'une fusion.

Une explication peut être avancée à partir des travaux de MORI (7), VAN-HOOK (8) et PAVLENISHVILI et CHACHANIDZE (9). Cette

transition d'une phase triclinique en une phase cubique correspond en fait à la décomposition de la phase $Ba_2Fe_2O_{5+x}$ triclinique en $Ba_2Fe_2O_5$ stoechiométrique cubique.

La différence $\Delta G_{IVa4}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ}$ donnera alors la variation d'enthalpie libre lors de la réaction :



soit

$$\Delta G_{IVa4}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ} = 62590 - 52,4 T \text{ joules}$$

qui est à rapprocher des données obtenues par DEO BRAHMA (4) qui propose pour cette réaction deux expressions :

$$\Delta G^{\circ} = 58120 - 48,2 T \text{ joules}$$

et

$$\Delta G^{\circ} = 57480 - 47,9 T \text{ joules,}$$

qui correspondent sensiblement aux valeurs obtenues dans la zone de température étudiée, comme représenté sur la figure 22.

Cette coïncidence est remarquable en ce sens que les grandeurs attribuées par DEO BRAHMA à cette réaction se sont révélées indépendantes des erreurs inhérentes aux mesures de f.e.m. des piles utilisant BaF_2 comme électrolyte solide.

La température à partir de laquelle intervient cette réaction, calculée à partir de l'expression $\Delta G_{IVa4}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ}$ est 1195 K, ce qui corrobore bien les observations précédentes quant à la température de la réaction.

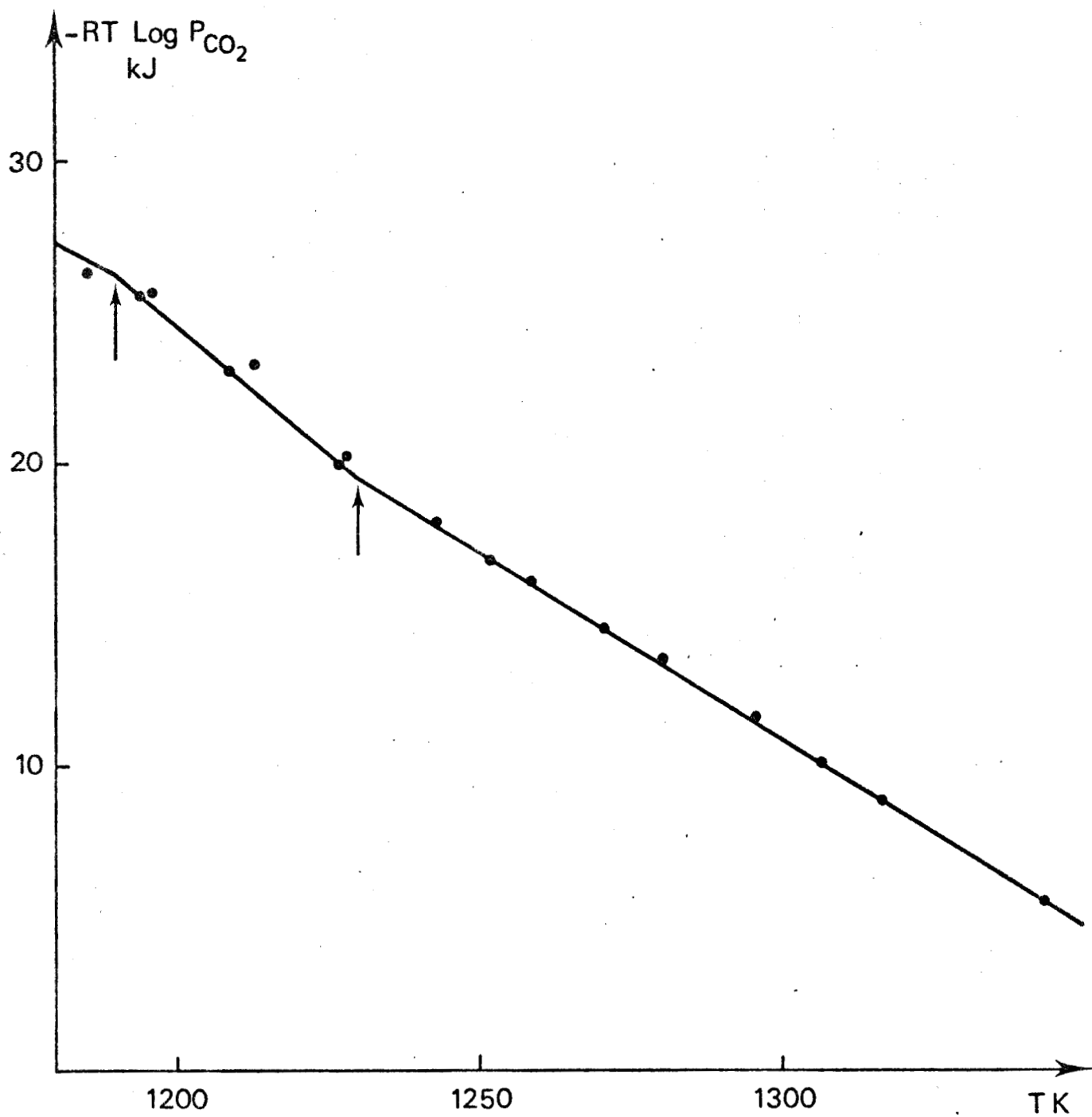


Figure 22. Courbe $\Delta G_{IVa} = f(T)$ relative à l'équilibre $BaFe_2O_4 + BaCO_3 \rightleftharpoons Ba_2Fe_2O_5 + CO_2$



1.3.4. Cassure à 1230 K

A partir de 1230 K, une seconde variation importante de la pente intervient, du même ordre de grandeur, mais dans le sens contraire de la précédente qui pourrait être due soit à une transition de BaCO_3 , soit à une transition de BaFe_2O_4 . Comme précédemment, il paraît difficilement concevable d'avoir une transition mettant en jeu de telles énergies.

Seul BaCO_3 présente en effet une transition dans ce domaine de température, à 1241 K d'après LANDER (10) avec une variation d'enthalpie de :

$$\Delta H_{tr \beta \rightarrow \alpha} = 3050 \text{ joules}$$

alors que la variation d'enthalpie libre lors du phénomène observé est donnée par la différence :

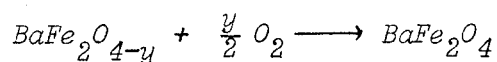
$$\Delta G_{IVa5}^{\circ} - \Delta G_{IVa4}^{\circ} = -51250 + 41,9 T$$

Par analogie avec les énergies mises en jeu lors de la décomposition de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5+x}$ en $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, réaction qui a libéré de l'oxygène en faible quantité relativement à la pression totale, mais de façon à augmenter considérablement la pression partielle d'oxygène, il est apparu que la seule réaction susceptible d'avoir lieu est une oxydation de la phase BaFe_2O_4 .

Le mélange de départ pour la réaction IVa a été préparé à partir de BaCO_3 commercial et de BaFe_2O_4 préparé sous une pression partielle d'oxygène de $1,6 \cdot 10^{-17}$ atmosphère. La formule brute du

composé obtenu, établie par mesure des pertes de masse au cours de la préparation, peut s'écrire $BaFe_2O_{3,96}$.

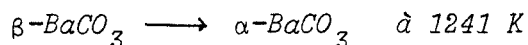
Lorsque la pression partielle d'oxygène augmente brutalement à l'intérieur du four, au dessus de 1230 K la phase $BaFe_2O_{4-y}$ n'est plus stable et la variation d'énergie observée pourrait être attribuée à la réaction :



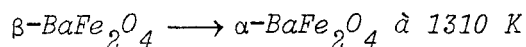
avec pour variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G_{IVa5}^O - \Delta G_{IVa4}^O = 51250 - 41,9 T \text{ joules}$$

Après 1230 K, la courbe ne présente plus de changement de pente détectable. Ni la transition

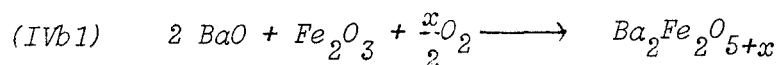


ni la transition

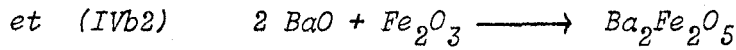


signalée par HABEREY, KOCKEL et KUNCL (11) ne peuvent être mises en évidence, les quantités d'énergie mises en jeu étant probablement beaucoup trop faibles.

Parmi les réactions de formation des phases $Ba_2Fe_2O_{5+x}$ à partir des oxydes :



étudiée entre 1000 et 1195 K



étudiée au dessus de 1230 K, seul peut être calculée à partir des expressions de ΔG_{IVa5}° , ΔG_{Ia}° et ΔG_{IIIb}° la valeur de ΔG_{IVb2}° :

$$\Delta G_{IVb2}^{\circ} = \Delta G_{IVa5}^{\circ} - \Delta G_{Ia}^{\circ} + \Delta G_{IIIb}^{\circ}$$

et

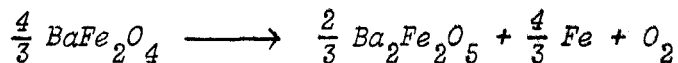
$$\Delta G_{IVb2}^{\circ} = - 169220 + 23,4 T \text{ (joules)}$$

Ces résultats sont à comparer avec la valeur de l'enthalpie de formation déterminée par MASSAZZA (1) qui annonce $\Delta H^{\circ} = - 169$ kilojoules et avec la valeur proposée par DEO BRAHMA (4) :

$$\Delta G^{\circ} = - 168465 + 49,13 T \text{ joules}$$

La concordance entre les valeurs des variations d'enthalpie est remarquable, alors que les valeurs de ΔS° diffèrent quelque peu ce qui s'explique facilement, les résultats obtenus dans les deux cas faisant intervenir des calculs se rapportant à des équilibres se déduisant l'un de l'autre, ce qui favorise l'accumulation des écarts sur les variations de pente.

Une autre comparaison intéressante consiste à calculer l'enthalpie libre de la réaction :



mesurée sous pression d'oxygène contrôlée par PERROT qui aboutit à l'expression :

$$\Delta G^{\circ} = 550600 - 142,2 T \text{ joules}$$

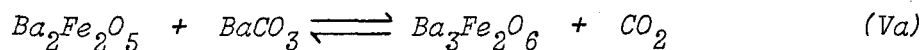
Un calcul rapide à partir des enthalpies libres de formation de BaFe_2O_4 et $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ mesurées ici aboutit à :

$$\Delta G^{\circ} = 555100 - 148,3 T \text{ joules pour la même réaction.}$$

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur dans la zone de température étudiée, les écarts étant de l'ordre de 0,4 %, ce qui est particulièrement remarquable, les méthodes employées étant totalement indépendantes.

1.4. Formation de $Ba_3Fe_2O_6$

L'équilibre de formation de $Ba_3Fe_2O_6$ à partir de $Ba_2Fe_2O_5$ et de $BaCO_3$:



a été étudié entre 1040 et 1350 K.

L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau XXI et sur la figure 23.

L'ensemble de ces résultats peut être linéarisé sous la forme :

$$\Delta G_{Va1}^{\circ} = 178\,560 - 123,4 T \text{ joules}$$

avant 1200 K

et

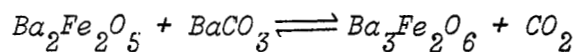
$$\Delta G_{Va2}^{\circ} = 114\,020 - 69,2 T \text{ joules}$$

aux températures supérieures à 1200 K.

T K	P_{CO_2} torrs	- RT Log P_{CO_2} (joules)
1045	4,75	44090
1091	8,50	40750
1130	11,5	39370
1161	19,75	35230
1190	31	31650
1216	40,25	29700
1239	49,25	28190
1264	60	26680
1283	69,5	25510
1303	84,5	23790
1324	100,5	22270
1344	117	20910

TABLEAU XXI

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



La courbe présente en effet un changement brutal de pente aux environs de 1200 K qui ne peut être, comme dans l'étude de l'équilibre de formation de $Ba_2Fe_2O_5$, qu'attribué à l'existence aux températures inférieures de la phase $Ba_2Fe_2O_{5+x}$. L'enthalpie libre de la transformation peut s'exprimer par :

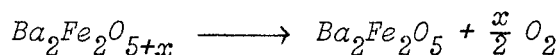
$$\Delta G_{Va1}^0 - \Delta G_{Va2}^0 = 64530 - 54,2 T \text{ joules}$$

très voisine de celle trouvée précédemment



$$\Delta G_{IVa4}^{\circ} - \Delta G_{IVa3}^{\circ} = 62590 - 52,4 T \text{ joules}$$

pour la transformation



Toutefois le diferrite de baryum utilisé pour la réaction (V) a été synthétisé sous atmosphère contrôlée $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ et le produit de départ ne contient pas de fer tétravalent. Mais plusieurs indices montrent qu'il a pu s'en former au début de la manipulation, par réaction de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ sur CO_2 dégagé. Les premières mesures n'étaient en effet guère cohérentes et ont nécessité plusieurs évacuations du gaz carbonique de l'enceinte avant de fournir des résultats reproductibles. La phase gazeuse n'est d'ailleurs pas entièrement condensable dans l'azote liquide, ce qui indiquerait la présence d'une petite quantité d'oxyde de carbone.

Les deux premiers points (à 1045 K et 1091 K) (figure 23) obtenus après plusieurs évacuations du CO_2 se trouvent nettement situés au dessous du reste de la courbe, bien qu'affectés d'une incertitude plus importante. Le fait de ne pas atteindre totalement l'équilibre aurait dû se traduire par des points situés au dessus de la courbe $\Delta G = f(T)$. En fait, ces deux points s'alignent relativement bien sur la portion de courbe située au dessus de 1200 K et traduisent l'équilibre mettant en jeu la phase $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ initiale.

Seule l'expression de ΔG_{Va2}° rend donc compte de la formation de $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ à partir de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ stoechiométrique.

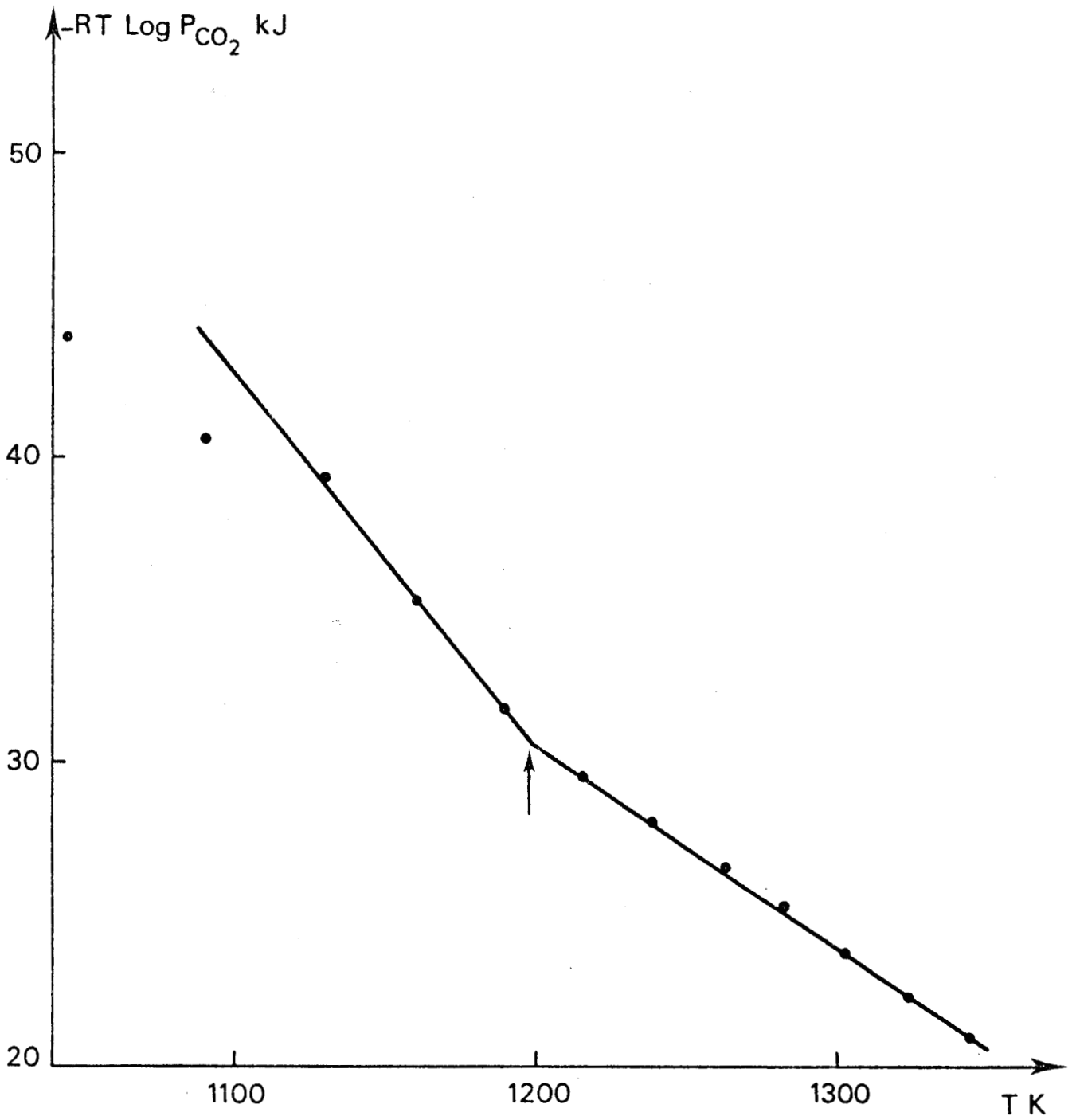
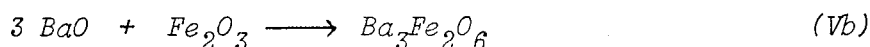


Figure 23. Courbe $\Delta G_{Va} = f(T)$ relative à
l'équilibre $Ba_2Fe_2O_5 + BaCO_3 \rightleftharpoons Ba_3Fe_2O_6 + CO_2$



Une combinaison linéaire des expressions de ΔG_{Va2}° , ΔG_{IVb2}° et ΔG_{Ia}° conduit à l'enthalpie libre de formation de $Ba_7Fe_2O_6$ à partir de ses oxydes :

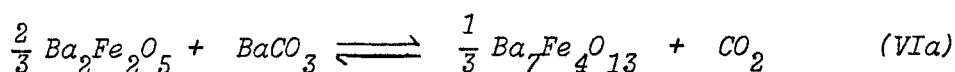


$$\Delta G_{Vb}^{\circ} = - 307000 + 102,2 T \text{ joules}$$

C'est, à notre connaissance, la première détermination de l'enthalpie libre de formation de ce ferrite.

1.5. Formation de $Ba_7Fe_4O_{13}$

L'équilibre de formation de $Ba_7Fe_4O_{13}$ à partir de $Ba_2Fe_2O_5$ et de $BaCO_3$:



étudié dans le même domaine de température que la réaction (Va) de formation de $Ba_7Fe_2O_6$ conduit aux résultats reportés dans le tableau XXII et sur la figure 24.

Dans un premier temps, les équilibres s'établissent rapidement et les pressions obtenues sont pratiquement équivalentes à celles de l'équilibre de formation de $Ba_7Fe_2O_6$ (figure 24). La variation de pente due à $Ba_2Fe_2O_{5+x}$ apparaît encore aux environs de 1200 K et les 2 courbes coïncident aux erreurs d'expérience près, les résultats situés dans le domaine des hautes températures étant néanmoins légèrement supérieurs à ceux obtenus avec l'équilibre (Va).

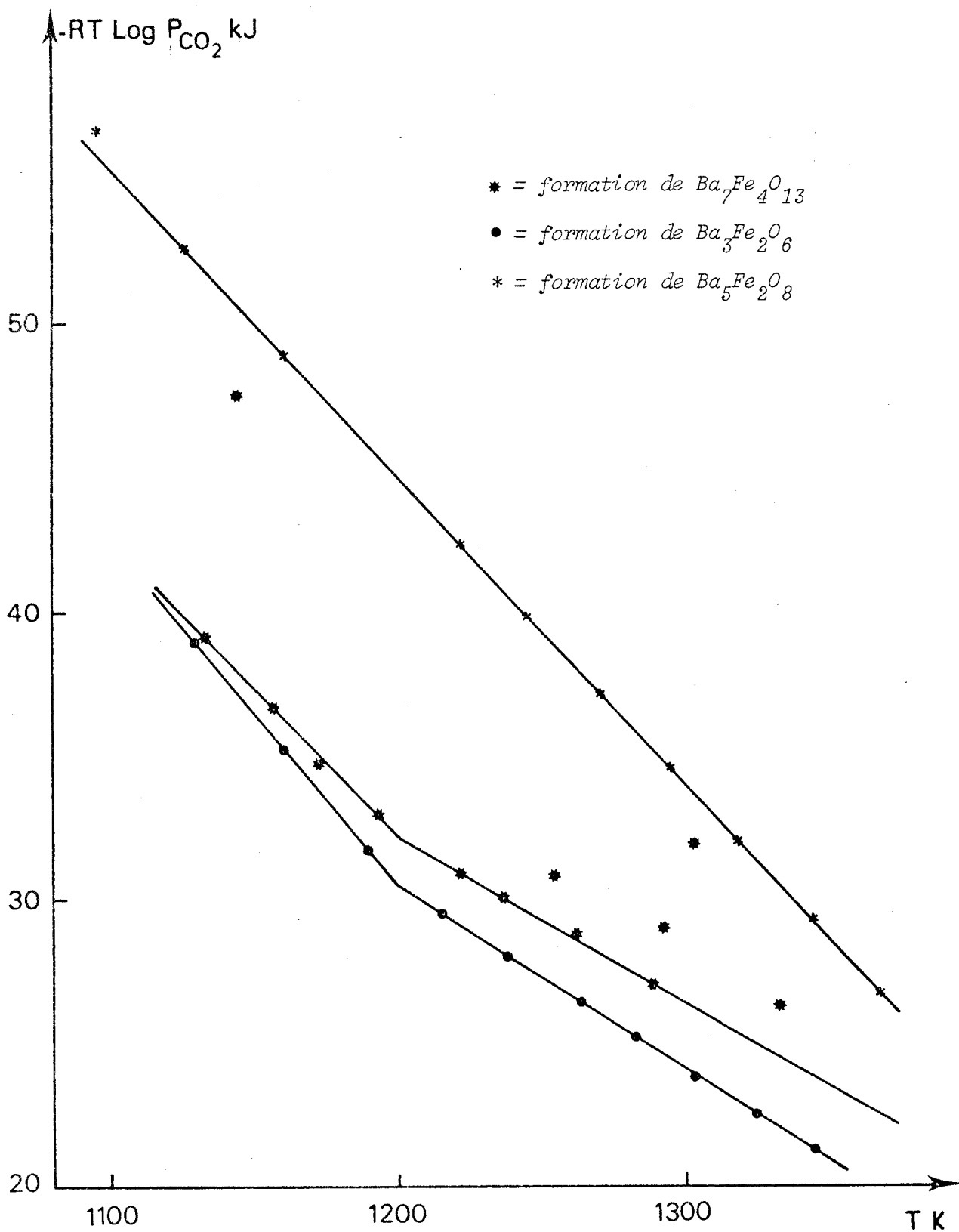
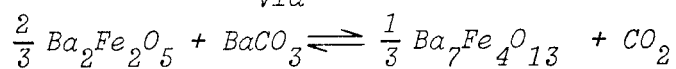


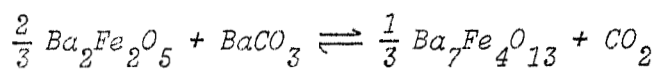
Figure 24. Courbe $\Delta G_{VIa} = f(T)$ relative à l'équilibre



T K	P_{CO_2} (Torrns)	$- RT \text{ Log } P_{CO_2}$ (joules)
1076	5,5	44090
1089	6,5	43110
1112	9,25	40760
1133	12	39070
1156	17,5	36240
1173	22,25	34430
1193	27,5	32920
1223	36,75	30800
1237	41,5	29900
1262	49,25	28710
1289	60,75	27080
1256	40	30760
1295	52	28880
1337	71,75	26230
1146	5,25	47400
1305	40,5	31810

TABLEAU XXII

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



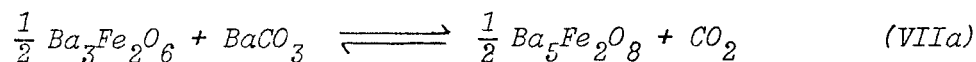
Par contre une fois la réaction effectuée à haute température, les pressions obtenues deviennent beaucoup plus erratiques et tendent à se rapprocher des valeurs mesurées lors de l'équilibre de formation de $Ba_5Fe_2O_8$.



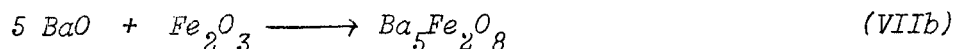
Les phénomènes observés peuvent donc se traduire de la façon suivante : les valeurs reportées sur le tableau XXII ne traduisent pas véritablement l'équilibre (VIa). Le seul composé qui se forme réellement est $Ba_3Fe_2O_6$, le $BaCO_3$ en excès ne réagissant que plus difficilement et à haute température une fois que tout le $Ba_2Fe_2O_5$ est transformé en $Ba_3Fe_2O_6$. La formule $Ba_7Fe_4O_{13}$ correspond à la limite de solubilité de BaO dans $Ba_3Fe_2O_6$.

1.6. Formation de $Ba_5Fe_2O_8$

La mesure des pressions de CO_2 à l'équilibre :



permet d'atteindre l'enthalpie libre de formation de $Ba_5Fe_2O_8$ à partir de ses oxydes :



Les résultats expérimentaux relatifs à l'équilibre (VIIa) sont reportés dans le tableau XXIII et sur la figure 25.

La courbe ne présente plus de cassure apparente aux environs de 1200 K, ce qui confirme bien le fait que ce changement de pente devait être attribué à la transformation de la phase $Ba_2Fe_2O_{5+x}$ en $Ba_2Fe_2O_5$.

Toutefois $BaCO_3$ présente, d'après LANDER (10), une transition à 1241 K qui ne fait intervenir que de faibles quantités d'énergie.

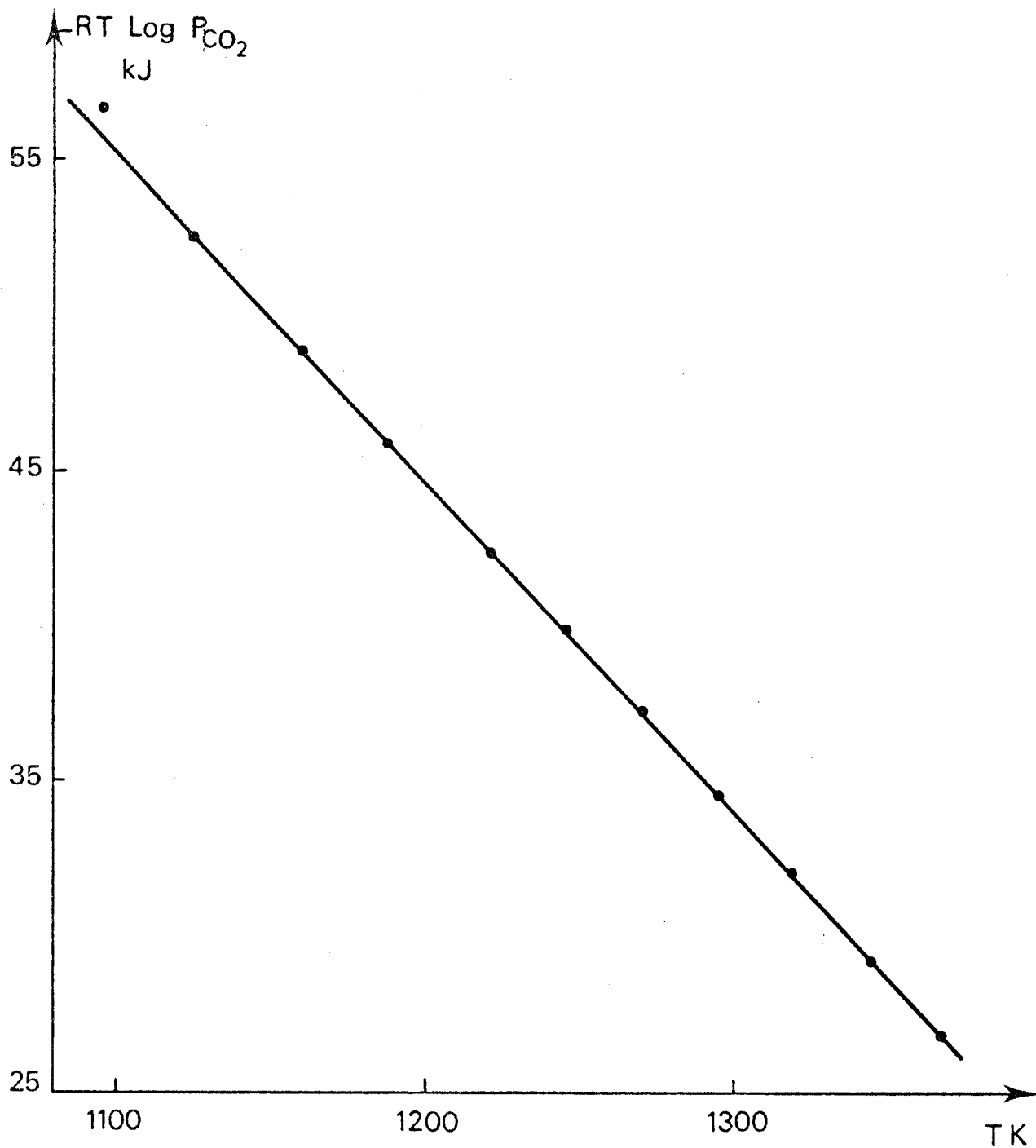


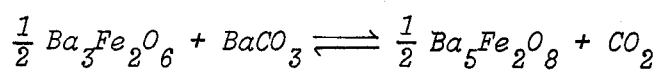
Figure 25. Courbe $\Delta G_{VIIa} = f(T)$ relative à
l'équilibre $\frac{1}{2} Ba_3Fe_2O_6 + BaCO_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} Ba_5Fe_2O_8 + CO_2$



T K	P_{CO_2} (Torr)	$- RT \log P_{CO_2}$ (joules)
1096	1,5	56750
1126	2,75	52630
1160	4,75	48940
1188	7,25	45950
1222	11,75	42360
1246	16,25	39830
1271	22,5	37190
1295	30,75	34530
1319	41	32020
1345	55,5	29260
1368	72,25	26760

TABLEAU XXIII

Pressions de CO_2 relatives à l'équilibre



La linéarisation des résultats expérimentaux, effectuée de part et d'autre de 1241 K conduit aux deux expressions :

$$\Delta G_{VIIa1}^{\circ} = 172580 - 106,6 T \quad (\text{joules})$$

et

$$\Delta G_{VIIa2}^{\circ} = 173250 - 107,1 T \quad (\text{joules})$$



Les écarts entre ces deux expressions sont trop faibles pour permettre le calcul de la variation d'enthalpie libre lors de la transition et une linéarisation globale des résultats expérimentaux aboutit à :

$$\Delta G_{VIIa}^{\circ} = 172670 - 106,7 T \text{ (joules)}$$

qui rend compte de l'ensemble de la courbe.

L'enthalpie libre de formation de $Ba_5Fe_2O_8$ à partir des oxydes est obtenue par :

$$\Delta G_{VIIb}^{\circ} = 2 \Delta G_{VIIa}^{\circ} - 2 \Delta G_{I\alpha}^{\circ} + \Delta G_{Vb}^{\circ}$$

et

$$\Delta G_{VIIb}^{\circ} = - 465260 + 184,8 T \text{ joules}$$

Le résultat de MASSAZZA concernant l'enthalpie de formation de $Ba_7Fe_4O_{13}$ est bien intermédiaire entre les enthalpies de formation de $Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$ trouvées dans ce travail.

B-2. ETUDE DES FERRITES DE BARYUM PAR PILE A ELECTROLYTE SOLIDE.

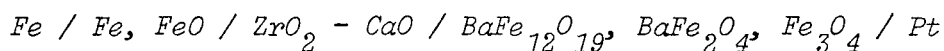
Plusieurs essais de réduction des ferrites de baryum dans une pile à électrolyte solide ont été réalisés. Cette technique, relativement simple et rapide, est en effet susceptible d'apporter une confirmation de nos résultats précédents.

De plus l'emploi de systèmes de référence du type Fe/FeO ou Fe_3O_4/Fe_2O_3 permet de comparer directement les réductibilités relatives des produits étudiés.

Etude de la réduction de $BaFe_{12}O_{19}$.

La réduction de l'hexaferrite de baryum ne peut être mesurée précisément sous atmosphères contrôlées H_2/H_2O , les pressions d'oxygène mises en jeu étant beaucoup trop élevées.

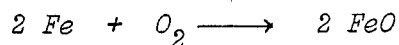
La pile réalisée peut être schématisée de la manière suivante :



L'une des électrodes est en fer, qui ne perturbe pas le mélange oxydo-réducteur ; l'autre, en platine, plonge dans le mélange équimoléculaire d'hexaferrite, de monoferrite de baryum et de magnétite.

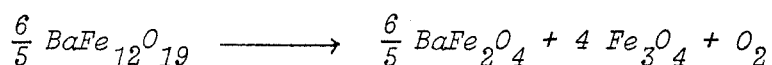
Les réactions ayant lieu aux électrodes sont :

- à l'électrode de référence :



$$\Delta G^0 = - 535970 + 135,6 T \text{ (joules)}$$

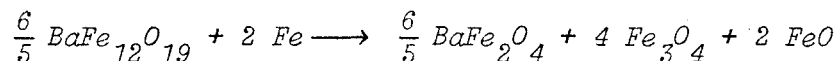
- à l'électrode de mesure :



$$\Delta G^0 = 470390 - 239,5 T \text{ (joules)}$$

expression établie d'après les résultats obtenus par mesure de pression de gaz carbonique.

La variation d'enthalpie libre pour la réaction globale ayant lieu dans la pile :



peut s'écrire :

$$\Delta G^{\circ} = - 65580 - 103,9 T \text{ joules,}$$

reliée à la force électromotrice par la relation :

$$\Delta G^{\circ} = - n F E$$

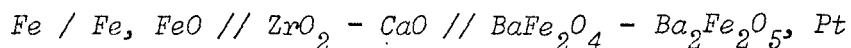
Les mesures sont d'abord effectuées à haute température ($T = 1317 \text{ K}$).

Alors que la force électromotrice attendue est de 524 mV, la mesure obtenue oscille tout d'abord entre 528 et 522 mV pendant les dix premières minutes puis décroît en quelques heures jusque 460 mV.

De même les mesures suivantes montrent une évolution constante en fonction du temps. L'ensemble des résultats, bien que situé dans un domaine relativement proche de celui attendu théoriquement ne permet toutefois pas d'aboutir à la confirmation recherchée : la pile n'est pas réversible et les points obtenus présentent des domaines d'incertitude beaucoup trop importants.

D'autres essais ont été effectués sur des piles analogues en prenant comme référence $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Les résultats obtenus sont encore plus divergents, la cellule utilisant cette fois deux fils de platine dans les mélanges d'oxydes.

Enfin la réalisation d'une pile du type :



n'a pas conduit à de meilleurs résultats.

L'emploi d'électrodes de platine conduit vraisemblablement à une réaction parasite, le platine étant susceptible d'attaquer la magnétite et de dissoudre une quantité non négligeable de fer.

Des piles de ce type ne pourront donc être réalisées tant qu'il n'existera pas d'électrodes ne réagissant ni avec les oxydes de fer, ni avec les ferrites de baryum. Les mesures de forces électromotrices ne constituent pas, à ce jour, une bonne technique de vérification des résultats obtenus par des méthodes d'équilibre.

Bibliographie du chapitre IV

1. F. MASSAZZA, *Ann. Chim. Rome*, 52, 1962, p. 51-58.
2. P. PERROT, *Thèse Nancy*, 1966.
3. N.A. LANDIYA, T.A. PAVLENISHVILI, G.D. CHACHANIDZE, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43 (4), 1969, p. 555-557.
4. BRAHMA DEO, J.S. KACHHAWAHA, V.B. TARE, *Met. Trans.*, 7 B (9), 1976, p. 405-409.
5. G.C. BYE, C.R. HOWARD, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 22, 1972, p. 1053-1064.
6. P. BATTI, E. LUCCHINI, *Ceramurgia*, 2 (3), 1972, p. 165-171.
7. S. MORI, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 1969, p. 400-405.
8. H.J. VAN HOOK, *J. Phys. Chem.*, 68, 1969, p. 3786-3792.
9. T.A. PAVLENISHVILI, G.D. CHACHANIDZE, N.A. LANDIYA, *Soobeshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR.*, 12, 1969, p. 539-545.
10. J.J. LANDER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5794-5797.
11. F. HABEREY, A. KOCKEL, K. KUNCL, *Ber. Deutsch. Keram. Gesellschaft.*, 51 (5), 1974, p. 131-134.

RESUME ET CONCLUSIONS

Le présent travail est une contribution à la détermination des enthalpies libres de formation des ferrites de baryum. Or, la littérature signalant dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaO}$ neuf composés dont certains étaient loin d'avoir une existence démontrée, il s'avérait donc nécessaire d'étudier au préalable la nature des phases stables entre l'hématite et l'oxyde de baryum et de préciser leurs conditions de formation, leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation ou de la réduction. Une caractéristique des ferrites de baryum est en effet de s'oxyder avec formation de ferrates (IV) d'autant plus facilement qu'ils sont plus basiques.

Les phases mises en évidence sont :

- $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, hexagonal et ferromagnétique
- $\text{Ba}_2\text{Fe}_6\text{O}_{11}$ obtenu sous forme monocristalline par la méthode des flux et auquel nous avons attribué un réseau orthorhombique. Il se forme très difficilement par mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{BaCO}_3$.
- BaFe_2O_4 , le ferrate (III) de baryum qui se forme le plus rapidement. C'est en effet la première phase qui apparaît lorsque l'on mélange BaO et Fe_2O_3 quelles qu'en soient les proportions.
- $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ qui n'existe avec cette composition sous air qu'aux températures supérieures à 950°C ; au dessous de cette température, la phase stable sous air est $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5,36}$ contenant du fer (IV)
- $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ qui peut dissoudre un peu d'oxyde de baryum pour atteindre la composition $\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$.

- $Ba_5Fe_2O_8$ le plus basique des ferrates (III) de baryum mis en évidence.

Les propriétés thermodynamiques de ces ferrites ont pu être déterminées à l'exception de celles de $Ba_2Fe_6O_{11}$ qui, se formant difficilement, ne doit guère être plus stable que le mélange $BaFe_{12}O_{19} + 9 BaFe_2O_4$; il se décompose d'ailleurs en ces deux ferrites au dessus de $1100^\circ C$. Les enthalpies libres de formation des ferrites ont été atteintes par mesure des pressions de gaz carbonique au dessus de mélanges $BaCO_3 + Fe_2O_3$; leur connaissance nécessite celle de l'enthalpie libre de décomposition du carbonate de baryum. Nous l'avons redéterminée dans le but d'éliminer les erreurs systématiques dues à l'appareillage, mais les pressions mesurées sont en bon accord avec celles de la littérature.

Il est possible de comparer les résultats obtenus pour chaque ferrite en les considérant comme un mélange $Fe_2O_3 + BaO$ (figure 26) ou $FeO_{1,5} + BaO$ (figure 27) et en ramenant les enthalpies libres à une mole de mélange. Par exemple, dans ce dernier cas, les expressions établies deviennent :

$$\Delta G_f^0 \left(\frac{1}{7} Ba_5Fe_2O_8 \right) = - 66600 + 26,4 T \text{ (J.)}$$

$$\Delta G_f^0 \left(\frac{1}{5} Ba_3Fe_2O_6 \right) = - 61400 + 20,4 T \text{ (J.)}$$

$$\Delta G_f^0 \left(\frac{1}{4} Ba_2Fe_2O_5 \right) = - 42400 + 5,85 T \text{ (J.)}$$

$$\Delta G_f^0 \left(\frac{1}{3} BaFe_2O_4 \right) = - 31100 + 0,9 T \text{ (J.)}$$

$$\Delta G_f^0 \left(\frac{1}{13} BaFe_{12}O_{19} \right) = - 5400 - 2,39 T \text{ (J.)}$$

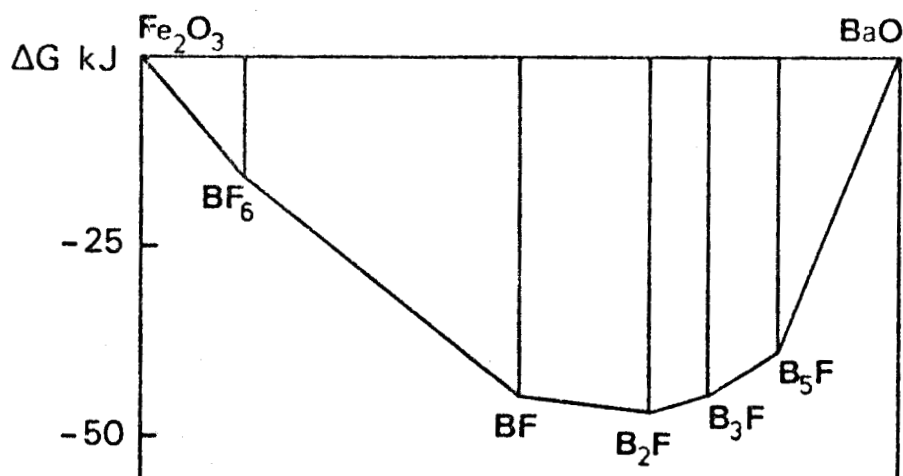
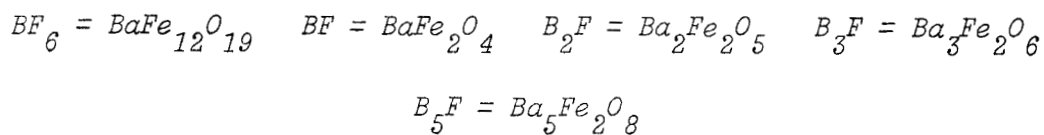


Figure 26. Enthalpies libres de formation à 1273 K des différents ferrites de baryum considérés comme un mélange BaO + Fe₂O₃. Les enthalpies libres représentées sont celles de "une mole" de mélange.

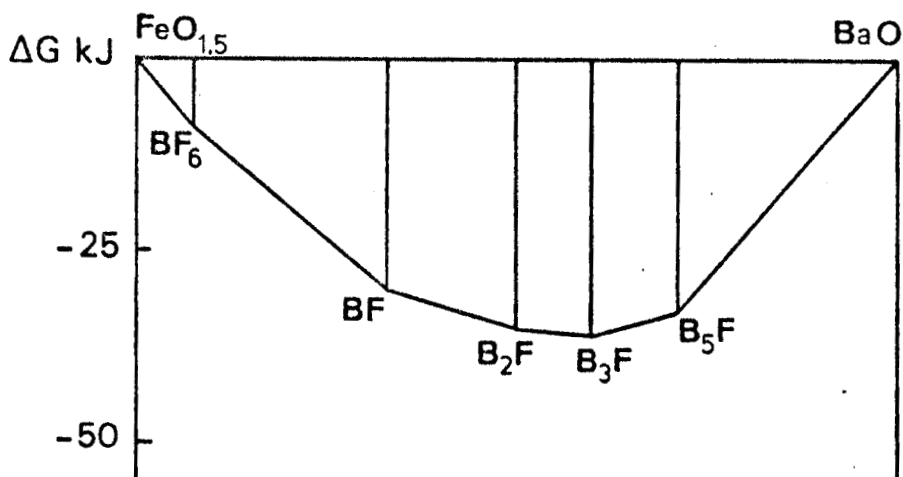


Figure 27. Enthalpies libres de formation à 1273 K des différents ferrites de baryum considérés comme un mélange BaO + FeO_{1,5}. Les enthalpies libres représentées sont celles de "une mole" de mélange.



Dans ces conditions, le composé le plus stable à 1273 K apparaît être $Ba_3Fe_2O_6$ tandis que si l'on considère les ferrites comme un mélange $Fe_2O_3 - BaO$ (figure 26), le composé le plus stable est $Ba_2Fe_2O_5$. Il faut toutefois remarquer que la différence de stabilité entre les trois composés $BaFe_2O_4$, $Ba_2Fe_2O_5$ et $Ba_3Fe_2O_6$ est faible.

Les résultats font également apparaître une diminution régulière de l'entropie de formation, qui, de faiblement positive dans le cas de $BaFe_{12}O_{19}$ devient pratiquement nulle pour $BaFe_2O_4$, puis de plus en plus négative à mesure que le ferrite devient plus basique. Les enthalpies de formation varient également dans le même sens.

Nos résultats corroborent les études antérieures relatives à la réduction des ferrites $BaFe_2O_4$ et $Ba_2Fe_2O_5$ sous atmosphères oxydo-réductrices. Ils n'ont malheureusement pas pu être confirmés par mesures de forces électromotrices en raison de la trop grande affinité du platine pour les oxydes à base de fer. Les données relatives à $BaFe_{12}O_{19}$, $Ba_3Fe_2O_6$ et $Ba_5Fe_2O_8$ sont originales et ont été établies pour la première fois dans ce travail.