

II.B. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène et comparaison avec l'expérience

Nous avons présenté au chapitre 1, paragraphe I.A.2., le modèle de défauts ponctuels de la cérine, qui a été validé par de nombreuses études.

Dans le cas de Brouwer suivant :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] \quad (3.4)$$

l'expression de la fraction de sites en lacunes d'oxygène de la cérine en fonction de la pression en oxygène est :

$$[V_O^{**}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.5)$$

La variation de la concentration en lacunes d'oxygène entre une pression de référence P_R et une pression quelconque P s'écrit donc :

$$\Delta[V_O^{**}] = 2^{-2/3} K_e^{1/3} (P_R^{-1/6} - P^{-1/6}) \quad (3.6)$$

L'ajustement des points expérimentaux par la fonction :

$$\Delta[V_O^{**}] = \alpha (P_R^{-1/\beta} - P^{-1/\beta}) \quad (3.3)$$

conduit à des valeurs pour β de l'ordre de 5,8 (tableau 3.1). L'approximation de Brouwer permet de trouver uniquement des valeurs entières pour β , comme le montre la relation (3.5) où β est égale à 6. Comme nous cherchons le modèle le plus simple pour décrire la cérine, nous allons assimiler 5,8 à l'entier le plus proche, c'est-à-dire 6. Nous retrouvons ainsi par ces expériences la valeurs théorique de la dépendance en oxygène de la cérine (3.6). Ce résultat est indépendant du type d'exploitation choisi.

Il nous permet de valider la méthode expérimentale d'étude par thermogravimétrie des équilibres oxygène gazeux-cérine, et de l'étendre aux solutions solides.

La valeur du paramètre α conduit directement à la valeur de la constante de l'équilibre (1.1) entre la cérine et l'oxygène, K_e , à 600°C. En effet, d'après (3.3) et (3.6) :

$$\alpha = 2^{-2/3} K_e^{1/3} \quad (3.7)$$

Dans le cas d'une exploitation en volume, nous trouvons alors :

$$K_e = 6,2 \cdot 10^{-9} \quad (3.8)$$

tandis que dans le cas d'une exploitation en surface :

$$K_e = 5,1 \cdot 10^{-7} \quad (3.9)$$

Dans la littérature [21, 23], l'étude des équilibres cérine-oxygène est réalisée sur des échantillons de très faibles surfaces spécifiques, à des températures supérieures à 750°C et des pressions en oxygène très faibles comprises entre 10^{-2} et 10^2 Pa : une exploitation en volume des variations de masse est réalisée. A 600°C, la valeur de la constante d'équilibre K_e , extrapolée est alors $4,3 \cdot 10^{-20}$, très éloignée de la valeur que nous venons de trouver (3.8).

Cette différence entre les constantes d'équilibre K_e et le fait que les variations de masse exploitées en volume conduisent à une moins bonne reproductibilité des expériences que l'exploitation en surface, amènent à penser que, dans nos conditions expérimentales, nos échantillons ayant une grande surface spécifique, l'exploitation en volume ne convient pas. Il semble en effet que les phénomènes de fixation d'oxygène observés se rapportent à des phénomènes de surface et non pas de volume, ce qui va être confirmé par l'étude de l'influence de la température.

II.C. Influence de la température. Enthalpie standard de la réaction

Afin de déterminer l'enthalpie standard de la réaction (1.1), nous avons travaillé en isotherme à cinq températures différentes (600, 610, 620, 630 et 640°C) sur des échantillons de cérine. Nous avons obtenu les isothermes de variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène à partir des variations de masse par une exploitation en volume (3.1) ou en surface (3.2).

Pour chaque température, les points expérimentaux ayant été ajustés à la fonction (3.3), nous accédons, par l'intermédiaire du paramètre α , à la valeur de la constante d'équilibre K_e . Selon le type d'exploitation considéré, nous obtenons ainsi deux séries de valeurs pour la constante K_e en fonction de la température.

En supposant que la constante d'équilibre K_e varie avec la température selon une loi de Van't Hoff :

$$K_e = K_e^\circ \exp\left(-\frac{\Delta H_e^\circ}{RT}\right) \quad (3.10)$$

nous pouvons calculer l'enthalpie standard de l'équilibre (1.1) à partir de chaque série de valeurs de K_e . En effet, en reportant les valeurs de K_e ($\ln K_e$) en fonction de la température ($1/T$), une relation linéaire doit exister entre les points expérimentaux et la pente de la droite, $\Delta H_e^\circ/R$, permet d'obtenir la valeur de l'enthalpie standard.

Nous présentons sur les figures 3.3 les variations de K_e avec la température pour une exploitation en volume (figure 3.3a) et une exploitation en surface (figure 3.3b).

Dans le cas de l'exploitation en volume, il n'existe aucune relation de la linéarité entre les points expérimentaux. Il n'est pas possible d'obtenir de valeur pour l'enthalpie standard de la réaction (1.1).

Dans le cas de l'exploitation en surface, nous observons une relation linéaire entre les points expérimentaux. Il est alors possible de calculer l'enthalpie standard de la réaction (1.1). Elle vaut ($R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) :

$$\Delta H_e^\circ = 203 \text{ kJ / mol} = 2,09 \text{ eV}$$

Ces résultats confirment que dans notre cas, seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est visible par notre méthode expérimentale et pour les échantillons de cérine étudiés. L'exploitation en volume est donc à rejeter puisqu'elle ne conduit ni à des valeurs acceptables de K_e par rapport à la littérature, ni à une variation correcte avec la température.

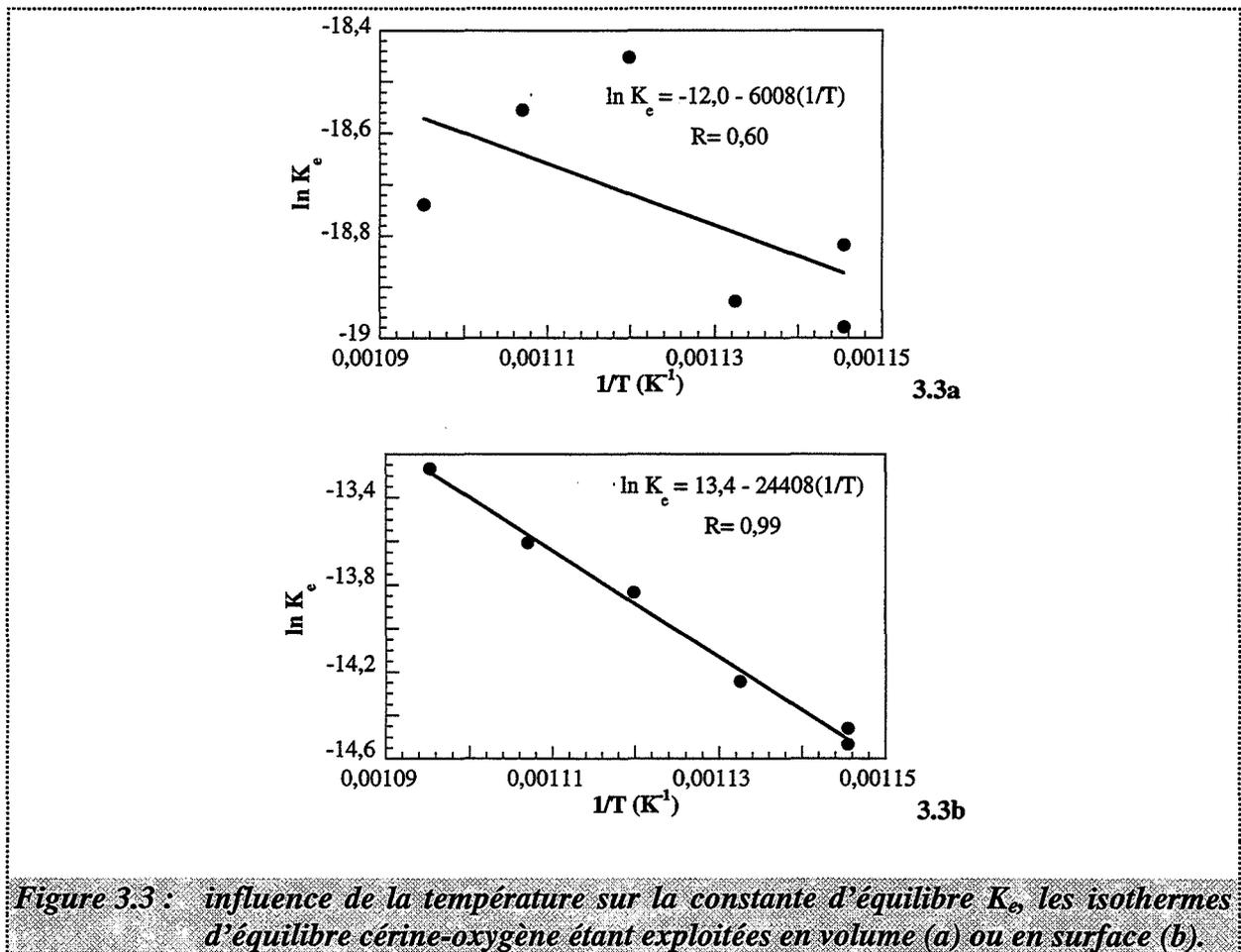


Figure 3.3 : influence de la température sur la constante d'équilibre K_e , les isothermes d'équilibre cérine-oxygène étant exploitées en volume (a) ou en surface (b).

Remarque : L'intervalle de température sur lequel nous avons mené les expériences est étroit (600-640°C), suite aux observations de l'annexe 3 et à la limite supérieure de 650°C.

II.D. Influence de la surface spécifique

Nous rappelons que cette étude est réalisée sur une cérine de grande surface spécifique. En effet, les échantillons de cérine ont une surface de l'ordre de 140 à 150 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ après deux jours de calcination à 600°C.

Afin de mettre définitivement en évidence la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène sur la cérine, nous avons calciné pendant un jour un échantillon à 1400°C. Sa surface spécifique finale est de 0,3 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Sur cet échantillon, nous avons étudié l'équilibre cérine-oxygène : les incréments en pression d'oxygène ne provoquent pas de variations de masse de la cérine de faible surface décelables, contrairement à ce que nous observons avec une cérine de grande surface spécifique.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [21, 23]. En effet, nous avons déjà vu que la valeur de la constante d'équilibre K_e extrapolée à 600°C, déterminée à partir d'échantillons de cérine de faible surface spécifique est de $4,3.10^{-20}$. Nous pouvons donc calculer, à partir de cette valeur, la variation de masse d'un échantillon de cérine de faible surface, de masse 400 mg, entre les pressions d'oxygène 870 Pa et 19999 Pa (nos conditions expérimentales) : elle est de 10^{-6} mg. Une telle variation de masse est indécelable avec notre appareillage.

Nous avons également réalisé des expériences d'équilibre entre l'oxygène et la solution solide 0,09, sur des échantillons de surfaces spécifiques variées (annexe 5). Les variations de masse ont été exploitées en volume puis en surface. Il est apparu que les isothermes de variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène obtenues par l'exploitation en volume pour deux échantillons de surfaces spécifiques différentes mais de même masse ne se recoupaient pas au contraire de ces deux mêmes isothermes obtenues par une exploitation en surface. La même expérience conduite sur des échantillons de masse différente mais de surfaces spécifiques identiques amène aux mêmes constatations.

Les solutions solides utilisées dans cette étude ont toutes une surface spécifique très élevée. Dans la suite, nous allons donc étendre cette interprétation à l'ensemble des compositions en zirconium des solutions solides que nous étudions.

Dans le cas de l'exploitation en surface, la très bonne reproductibilité des résultats, la possibilité de déterminer une valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1.1) et enfin les essais à des surfaces spécifiques différentes montrent que, dans le cas d'une cérine ou d'une solution solide de grande surface spécifique, seule la surface ou les premières couches atomiques contribuent aux équilibres avec l'oxygène dans la gamme de températures étudiées. Par la suite, nous déduisons donc les variations de la concentration en lacunes d'oxygène des variations de masse, à partir d'une exploitation en surface par la relation (3.2).

II.E. Conclusion

L'étude des équilibres cérine-dioxygène gazeux a permis de vérifier la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène en $P_{O_2}^{-1/6}$. Ce résultat valide notre méthode expérimentale d'étude des équilibres par thermogravimétrie.

Cette étude a montré, de plus, que dans le cas d'un échantillon de grande surface spécifique, seule la contribution de la surface ou des premières couches atomiques à la fixation de l'oxygène est prise en compte par notre méthode d'étude. Les valeurs des constantes d'équilibre déterminées à partir des expériences correspondent donc à des équilibres à la surface des oxydes. Ce résultat est particulièrement important dans le cas de l'équilibre de création des lacunes d'oxygène, pour les propriétés des solutions solides vis-à-vis du stockage de l'oxygène.

III. Equilibres entre le dioxygène et les solutions solides de zirconium dans la cérine

Il est souvent fait l'hypothèse, dans les travaux relatifs aux défauts ponctuels des solutions solides [44-46], que ces solutions ont un comportement thermodynamique idéal. Toutefois, lors des calculs de limites du diagramme de stabilité du système CeO_2-ZrO_2 , les auteurs envisagent un comportement non idéal des solutions solides de zirconium dans la cérine [40, 47-48]. En effet, l'hypothèse d'idéalité, qui est valable lorsque la concentration en zirconium

est faible, ne se justifie plus lorsqu'elle atteint des valeurs élevées comme dans cette étude, où la fraction molaire cationique en zirconium est égale à 0,25 ou 0,36.

Cette partie rassemble les résultats expérimentaux des équilibres solutions solides-dioxygène, qui seront interprétés à l'aide d'un modèle de solution non idéale.

III.A. Résultats expérimentaux

Expérimentalement, nous mesurons la prise de masse des échantillons de solutions solides lorsqu'ils sont soumis à une variation de la pression d'oxygène, entre une valeur de référence, P_R , ($P_R = 870$ Pa) et une valeur quelconque, P . Cette variation de masse, Δm , correspond au comblement de lacunes d'oxygène des échantillons entre ces deux paliers de masse.

Nous avons vu que, dans nos conditions expérimentales, les solutions solides ayant une grande surface spécifique, seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est à prendre en compte dans l'étude des équilibres solutions solides-dioxygène gazeux. La variation de la concentration en lacunes d'oxygène, $\Delta[V_O^{**}]_s$, de l'échantillon est obtenue comme précédemment à partir des variations de masse par la relation (3.2).

Sur les figures 3.4 à 3.9, sont reportées les variations, à 600°C, de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène pour, dans chaque cas, plusieurs échantillons des solutions 0,09, 0,14, 0,19, 0,25, 0,32 et 0,36 respectivement (notations x_i : concentration en zirconium, numéro de l'échantillon).

Comme dans le cas de la cérine, nous observons une bonne reproductibilité des expériences. Pour chaque solution solide, sur un échantillon, nous avons procédé à des incréments puis des décréments de pressions d'oxygène. La bonne coïncidence entre les points expérimentaux obtenus dans les deux sens montre que le système est bien à l'équilibre thermodynamique.

Nous obtenons les valeurs de α et β (relation 3.3) pour chaque solution solide et chaque échantillon de la même façon qu'avec le dioxyde de cérium. Leurs valeurs sont reportées dans les tableaux 3.2 à 3.7.

Au vu des valeurs des coefficients de corrélation, R (tableaux 3.2 à 3.7), l'ajustement des points expérimentaux par la fonction (3.3) est bon.

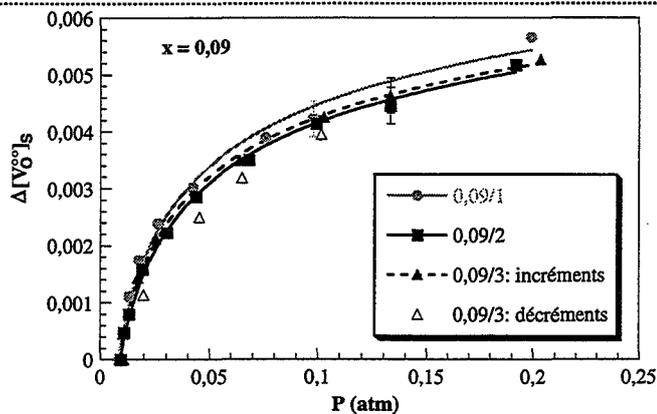
Pour toutes les solutions solides, les valeurs du paramètre β sont comprises entre 5,8 et 6,1. Comme avec la cérine, nous assimilons ces valeurs à l'entier le plus proche, c'est-à-dire 6 et nous pouvons donc considérer que la concentration en lacunes d'oxygène varie en $P_{O_2}^{-1/6}$ avec la pression en oxygène, quelle que soit la concentration en zirconium.

Pour une solution solide donnée, les valeurs du paramètre α sont proches. L'erreur sur α varie entre 1,3 et 5,5 % (tableaux 3.2 à 3.7). Elle est obtenue par l'écart le plus important entre les valeurs de α et la valeur moyenne de α , α_{moyen} . Ceci illustre la bonne reproductibilité des expériences. Nous remarquons que la valeur moyenne de α varie en fonction de la concentration en zirconium. La figure 3.10 représente les valeurs de α_{moyen} en fonction de la fraction molaire cationique en zirconium, x.

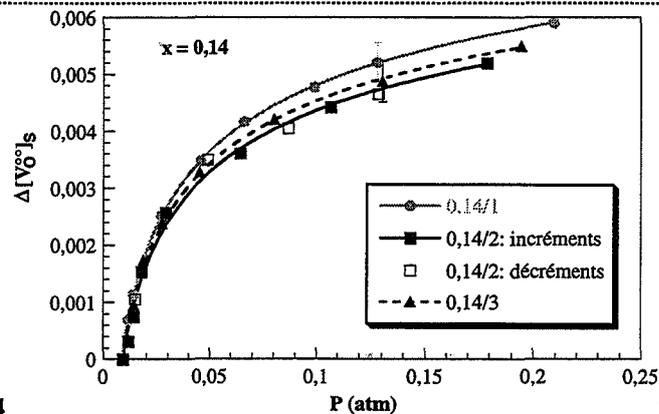
Remarques : Afin que le résultat des ajustements des points expérimentaux soit le plus homogène possible, nous avons inclus dans les ajustements uniquement :

- *les points correspondant aux incréments en pression d'oxygène, disponibles pour tous les échantillons,*
- *les points obtenus sur des échantillons de masse et de surface voisines pour une même solution.*

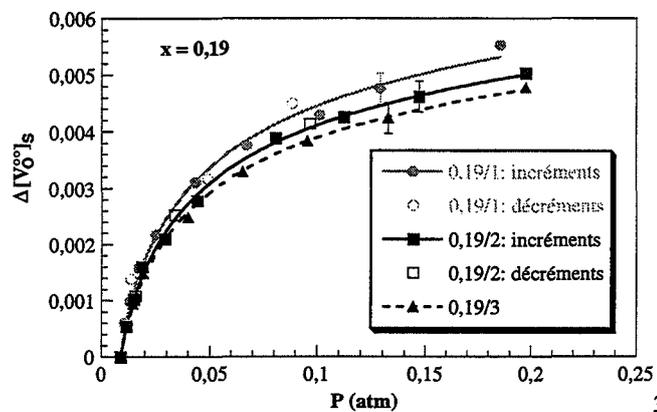
Par la suite, nous proposons une modélisation des solutions solides afin d'expliquer les dépendances observées expérimentalement. Comme seule la contribution de la surface à la fixation de l'oxygène est visible dans nos conditions expérimentales, le modèle proposé sera un modèle de surface.



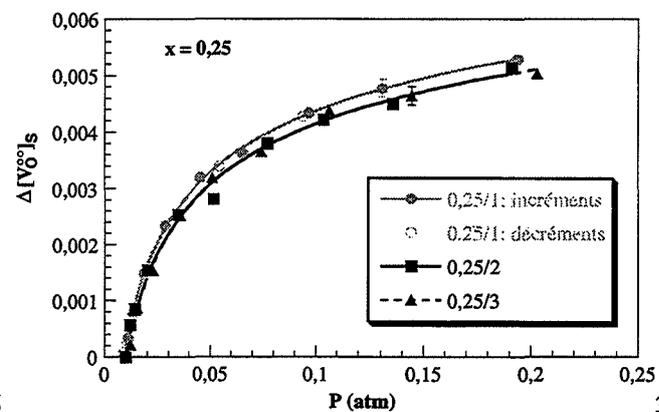
3.4



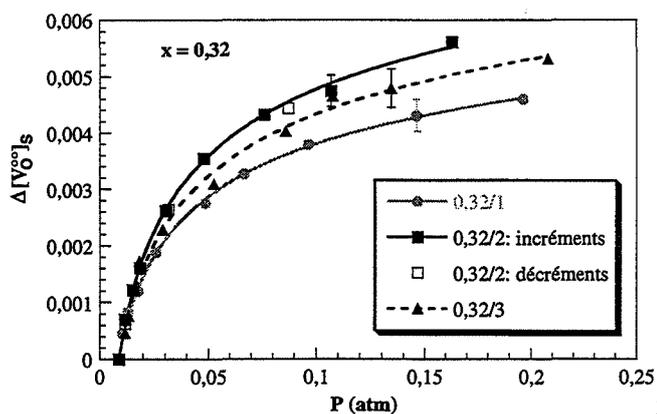
3.5



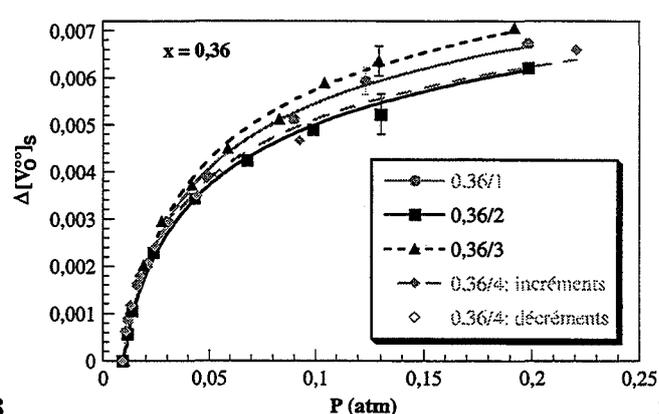
3.6



3.7



3.8



3.9

Figures 3.4 à 3.9 : variation de la concentration en lacunes d'oxygène en fonction de la pression en oxygène, pour plusieurs échantillons des solutions 0,09 (3.4), 0,14 (3.5), 0,19 (3.6), 0,25 (3.7), 0,32 (3.8) et 0,36 (3.9).

	Echantillon 0,09/1	Echantillon 0,09/2	Echantillon 0,09/3
α	0,00581	0,00565	0,00579
β	5,84	5,90	5,94
R	0,9961	0,9996	0,9987
α_{moyen}	0,00575 ($\pm 1,7 \%$)		

Tableau 3.2

	Echantillon 0,14/1	Echantillon 0,14/2	Echantillon 0,14/3
α	0,00621	0,00585	0,00586
β	5,82	5,88	5,80
R	0,9999	0,9967	0,9984
α_{moyen}	0,00597 ($\pm 3,7 \%$)		

Tableau 3.3

	Echantillon 0,19/1	Echantillon 0,19/2	Echantillon 0,19/3
α	0,00552	0,00548	0,00513
β	5,65	5,85	5,81
R	0,9979	0,9990	0,9995
α_{moyen}	0,00538 ($\pm 4,6 \%$)		

Tableau 3.4

	Echantillon 0,25/1	Echantillon 0,25/2	Echantillon 0,25/3
α	0,00591	0,00580	0,00578
β	5,91	5,88	5,84
R	0,9995	0,9970	0,9986
α_{moyen}	0,00583 ($\pm 1,3 \%$)		

Tableau 3.5

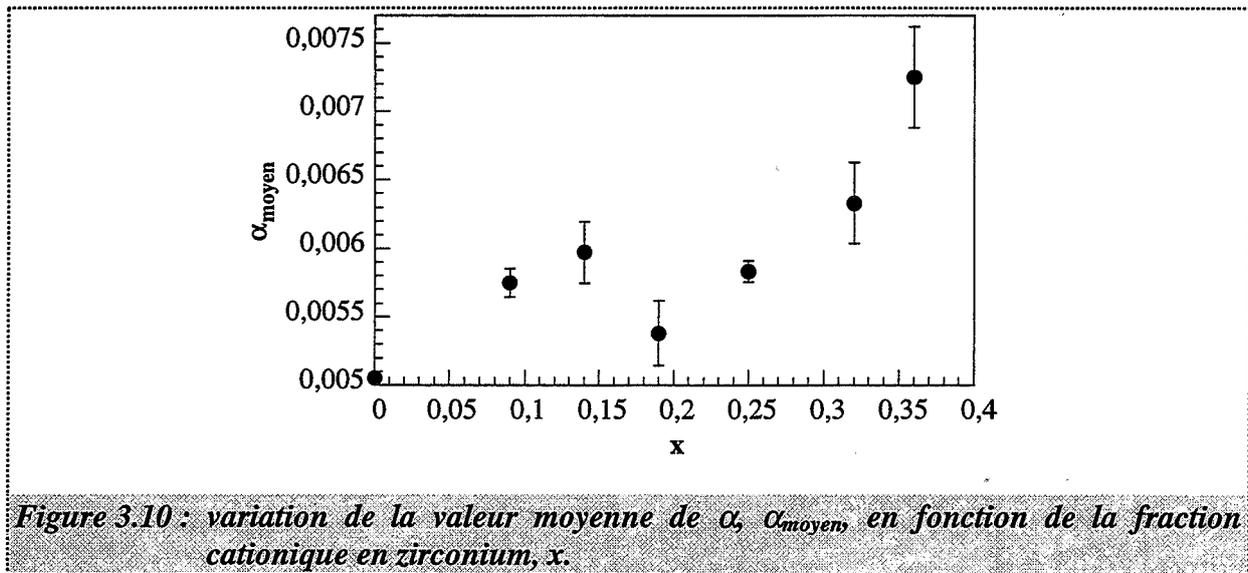
	Echantillon 0,32/1	Echantillon 0,32/2	Echantillon 0,32/3
α	0,00634	0,00664	0,00600
β	6,10	6,01	5,95
R	0,9995	0,9995	0,9971
α_{moyen}	0,00633 ($\pm 4,7 \%$)		

Tableau 3.6

	Echantillon 0,36/1	Echantillon 0,36/2	Echantillon 0,36/3	Echantillon 0,36/4
α	0,00734	0,00767	0,00703	0,00703
β	5,79	5,81	6,00	6,00
R	0,9976	0,9975	0,9955	0,9955
α_{moyen}	0,00725 ($\pm 5,5 \%$)			

Tableau 3.7

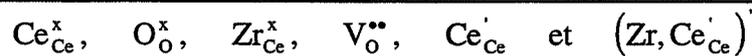
Tableaux 3.2 à 3.7 : valeurs des paramètres d'ajustement α et β , du coefficient de corrélation R et de la valeur moyenne de α pour les échantillons des solutions 0,09 (3.2), 0,14 (3.3), 0,19 (3.4), 0,25 (3.5), 0,32 (3.6) et 0,36 (3.7).



III.B. Modélisation des solutions solides

III.B.1. Description : sous-réseaux anionique et cationique

Suite à l'étude bibliographique du chapitre 1, paragraphe I.B.2., nous avons choisi de décrire les solutions solides de zirconium dans la cérine à l'aide des éléments de structure suivants :



Nous avons montré par diffraction des rayons X (chapitre 2, paragraphe II.A.) que les ions zirconium se placent en substitution des ions cérium dans les solutions solides (pas d'ion zirconium interstitiel). Le défaut associé $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ (ion zirconium associé à un ion cérium trivalent) introduit lors de la thèse de Prin [7-10] pour décrire la cérine dopée faiblement en zirconium afin d'expliquer sa plus grande stabilité thermique par rapport à la cérine non dopée, est de nouveau pris en considération afin d'expliquer les différences de comportement dues à l'incorporation du zirconium en sites cérium. Les autres éléments de structure utilisés sont ceux qui constituent le dioxyde de cérium.

Parmi les éléments de structure des solutions de zirconium dans la cérine, deux sous-réseaux peuvent être distingués [48] :

- le sous-réseau anionique, constitué des ions oxygène O_O^x et des lacunes d'oxygène V_O^{**} ,
- le sous-réseau cationique, constitué des ions cérium tétravalents Ce_{Ce}^x et trivalents Ce_{Ce}' , des ions zirconium Zr_{Ce}^x , répartis aléatoirement, certains étant associés à des ions cérium trivalents et des lacunes de cérium V_{Ce}''' .

Dans une solution, toutes les grandeurs molaires partielles relatives à une grandeur extensive ne sont pas indépendantes. C'est la relation de Gibbs-Duhem [63].

III.B.2. Relation de Gibbs-Duhem

Nous numérotons de 1 à 2 les éléments du sous-réseau anionique et de 3 à 7 les éléments du sous-réseau cationique.

La relation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques μ_i des éléments de structure de fraction molaire y_i des solutions, à pression et température constantes, donne [63] :

$$\sum_{i=1}^7 y_i d\mu_i = 0 \quad (3.11)$$

le potentiel chimique du constituant i s'écrivant :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i y_i \quad (3.12)$$

- avec :
- γ_i : son coefficient d'activité,
 - μ_i° : son potentiel chimique dans l'état de référence ($J \cdot mol^{-1}$),
 - T : la température (K),
 - R : la constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Différencions l'expression du potentiel chimique (3.12) :

$$\begin{aligned} d\mu_i &= RTd \ln \gamma_i + RTd \ln y_i \\ &= RTd \ln \gamma_i + RT \frac{dy_i}{y_i} \end{aligned} \quad (3.13)$$

La relation de Gibbs-Duhem appliquée aux potentiels chimiques (3.11) peut alors se réécrire en :

$$RT \sum_{i=1}^7 (y_i d \ln \gamma_i + dy_i) = 0 \quad (3.14)$$

Cette somme peut se séparer en trois termes distincts :

$$\sum_{i=1}^7 dy_i + \sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.15)$$

afin de faire apparaître, pour les termes contenant les coefficients d'activité des éléments, les deux sous-réseaux des solutions solides.

Par définition, le terme $\sum_{i=1}^7 dy_i$ est nul. Afin que la règle de Gibbs-Duhem soit respectée dans les solutions solides de zirconium dans la cérine, à partir de (3.15), il est nécessaire que les termes $\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i$ et $\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i$ soient simultanément nuls. Nous devons donc choisir un modèle thermodynamique tel que chacun des deux termes $\sum y_i d \ln \gamma_i$ soit nul.

D'après ces résultats, nous allons étudier séparément les deux sous-réseaux composant les solutions, d'abord le sous-réseau anionique puis le sous-réseau cationique. Cette méthode est souvent appliquée lors d'études thermodynamiques d'oxydes [64-66].

La démarche que nous adopterons est la suivante :

- ☛ montrer que les solutions ont un comportement idéal sur le sous-réseau anionique mais pas sur le sous-réseau cationique,
- ☛ proposer un ensemble de modèles thermodynamiques pour décrire le sous-réseau cationique. Après avoir vérifié si la règle de Gibbs-Duhem est satisfaite, chaque modèle est confronté aux résultats expérimentaux, c'est-à-dire à la variation de α_{moyen} en fonction de x (figure 3.10).

III.C. Etude du sous-réseau anionique

La modélisation du sous-réseau anionique doit permettre de retrouver la dépendance entre les lacunes d'oxygène et la pression en oxygène.

III.C.1. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

Sous une pression d'oxygène donnée, l'équilibre entre les solutions solides et l'oxygène gazeux s'écrit de la même façon que dans le cas de la cérine :



La réaction de formation du défaut associé $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})'$ est :



Si nous supposons que les solutions solides ont un comportement idéal vis-à-vis de l'oxygène, c'est-à-dire que le réseau anionique peut être décrit par un modèle de solution idéale, les coefficients d'activité des éléments qui le composent étant, par définition, égaux à l'unité

(convention I : référence corps purs) [63], la somme $\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i$ sur le sous-réseau anionique (3.15) est alors donc nulle.

Nous rappelons qu'une espèce entre crochets, par exemple $[Ce_{Ce}^x]$, signifie la fraction de sites de cette espèce. Dans notre cas, nous avons (cf. notations) :

$$[Ce_{Ce}^x] = \frac{n_{Ce_{Ce}^x}}{n_{Ce_{Ce}^x} + n_{Zr_{Ce}^x} + n_{Ce_{Ce}'} + n_{(Zr, Ce_{Ce}')'} + n_{V_{Ce}''}} \quad (3.18)$$

Nous voyons donc que cette fraction de sites est égale à la fraction molaire cationique de l'espèce Ce_{Ce}^x , désignée par $x_{Ce_{Ce}^x}$, par opposition à la fraction molaire de Ce_{Ce}^x , $y_{Ce_{Ce}^x}$, qui prend en compte les deux sous-réseaux :

$$y_{Ce_{Ce}^x} = \frac{n_{Ce_{Ce}^x}}{\sum_{i=1}^7 n_i} \quad (3.19)$$

Dans ces conditions, et sans préciser le modèle thermodynamique choisi pour décrire le sous-réseau cationique, la loi d'action des masses appliquée aux équilibres (3.16) et (3.17), en supposant que l'activité de l'ion oxygène en position normale du réseau soit égale à 1, conduit à :

$$K_e = \frac{[V_O^{**}] \gamma_{Ce'}^2 [Ce_{Ce}']^2 P_{O_2}^{1/2}}{\gamma_{Ce}^2 [Ce_{Ce}^x]^2} \quad (3.20)$$

$$K_{A_e} = \frac{[(Zr, Ce_{Ce}')'] \gamma_{A_e}}{\gamma_{Zr} [Zr_{Ce}^x] \gamma_{Ce'} [Ce_{Ce}']} \quad (3.21)$$

γ_{Ce} , $\gamma_{Ce'}$, γ_{Zr} et γ_{A_e} sont les coefficients d'activité associés aux éléments de structure du sous-réseau cationique Ce_{Ce}^x , Ce_{Ce}' , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce_{Ce}')'$ respectivement.

Dans les solutions étudiées, $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, les équations de conservation du zirconium, d'électroneutralité et de conservation des sites cérium s'écrivent respectivement :

$$x = [Zr_{Ce}^x] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.22)$$

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] + 4[V_{Ce}^{''''}] \quad (3.23)$$

$$1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})'] + [Ce'_{Ce}] + [V_{Ce}^{''''}] \quad (3.24)$$

La détermination de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène, $[V_O^{**}]$, en fonction de la pression en oxygène, P_{O_2} , de la concentration en zirconium, x , des constantes d'équilibres K_i et des coefficients d'activité γ_i passe par la résolution d'un système, constitué des équations (3.20) à (3.24).

La résolution de ce système est compliquée, d'où la nécessité d'envisager les approximations suivantes :

- La concentration en lacunes de cérium, défaut minoritaire, est toujours négligée devant les autres concentrations, ce qui permet de remplacer les équations (3.23) et (3.24) par, respectivement :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.25)$$

$$1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})'] + [Ce'_{Ce}] \quad (3.26)$$

- Dans l'équation de conservation du zirconium (3.22), deux approximations sont possibles selon que les ions zirconium sont majoritairement non associés aux électrons :

↘ cas 1 :

$$x = [Zr_{Ce}^x]$$

➤ ou majoritairement associés, cas 2 :

$$x = [(Zr, Ce'_{Ce})']$$

☛ Dans l'équation d'électroneutralité (3.25), deux approximations (cas de Brouwer) sont possibles selon que les ions zirconium sont majoritairement non associés aux électrons :

➤ cas a :

$$2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}]$$

➤ ou majoritairement associés, cas b :

$$2[V_O^{**}] = [(Zr, Ce'_{Ce})']$$

L'équation de conservation des sites cérium se simplifie en fonction des approximations déjà réalisées, selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer choisis, de façon à ne conserver que deux termes prédominants.

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer est indiquée dans le tableau 3.8.

Le cas 2.a n'est pas possible dans le cadre de notre étude. En effet, afin de pouvoir négliger la concentration en ions zirconium associés face à la concentration en ions cérium trivalents dans l'équation d'électroneutralité (3.25), tout en étant dans le cas où les ions zirconium associés sont majoritaires face aux ions zirconium libres dans l'équation de conservation du zirconium (3.22), il faut que la concentration en zirconium dans les solutions solides étudiées soit très faible, ce qui n'est pas notre cas.

Cas	$[V_{O}^{\bullet\bullet}] =$	
1.a	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (\gamma_{Ce} \gamma_{Ce}^{-1})^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	(3.27)
1.b	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} (\gamma_{Ce} \gamma_{Zr} \gamma_{A_e}^{-1})^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$	(3.28)
2.a	Impossible	
2.b	$x/2$	(3.29)

Tableau 3.8 : *expression de la concentration en lacunes d'oxygène selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer.*

Dans le cas 2.b, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène est indépendante de la pression en oxygène (tableau 3.8).

Dans les cas 1.a et 1.b, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène peut se mettre sous la forme :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \alpha(x, T) P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.30)$$

Dans ces deux cas, l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène peut donc se mettre sous la forme d'un produit de deux fonctions. L'une, $\alpha(x, T)$, a pour variables la concentration en zirconium et la température (par l'intermédiaire des constantes d'équilibre et des coefficients d'activité), et l'autre, la pression en oxygène, en $P_{O_2}^{-1/6}$.

L'expression littérale de la fonction α dépend du modèle thermodynamique choisi pour décrire le sous-réseau cationique.

III.C.2. Confrontation avec l'expérience

Expérimentalement, nous avons mis en évidence une variation de la concentration en lacunes d'oxygène avec la pression en oxygène en $P_{O_2}^{-1/6}$, quelle que soit la concentration en zirconium des solutions solides (paragraphe III.A. de ce chapitre).

La séparation en deux sous-réseaux, avec le choix d'un comportement idéal du sous-réseau anionique est en accord avec ces résultats expérimentaux (cf. (3.30)) lorsque nous nous plaçons dans les cas 1.a et 1.b de conservation des ions zirconium et d'électroneutralité.

Les solutions solides peuvent donc être décrites sur le sous-réseau anionique par un modèle de solution idéale.

III.C.3. Conclusion

En considérant que les équilibres entre les solutions et l'oxygène gazeux sont représentés par la même réaction (3.16) que dans le cas du système cérine-oxygène, les solutions solides de zirconium dans la cérine ont un comportement idéal vis-à-vis de l'oxygène.

Il reste donc à proposer un modèle de solution pour le sous-réseau cationique afin de rendre compte des variations de α_{moyen} en fonction de x .

III.D. Etude du sous-réseau cationique

Bien que nous pensions que le modèle de solution idéale ne convienne pas avec les valeurs élevées de la concentration en zirconium dans nos échantillons, il est tout de même nécessaire de faire les calculs correspondant et de les confronter aux résultats expérimentaux.

Le modèle de solution non idéale le plus simple à envisager est celui des solutions solides strictement régulières. Nous verrons comment il est possible de l'adapter au sous-réseau cationique seul. Deux types de modèle de solution solide partiellement strictement régulière seront alors envisagés : d'abord des « pseudo-binaires » puis des « pseudo-ternaires ».

III.D.1. Cas du comportement idéal

Dans le cas d'une solution idéale, les coefficients d'activité des éléments de structure du sous-réseau cationique Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x , Ce'_{Ce} , $(Zr, Ce'_{Ce})'$ et V_{Ce}'''' sont, par définition, égaux à l'unité (convention I : référence corps purs).

Avec cette hypothèse, sachant que le sous-réseau anionique a également un comportement idéal, la règle de Gibbs-Duhem est bien respectée.

III.D.1.a. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

L'expression de la concentration en lacunes d'oxygène, $[V_O^{**}]$, en fonction de la température, de la pression en oxygène, P_{O_2} , et de la concentration en zirconium, x , a déjà été déterminée au paragraphe III.C. (3.30). Un modèle thermodynamique ayant été choisi dans cette partie pour décrire le sous-réseau cationique (modèle idéal), nous obtenons immédiatement, à partir des relations (3.27) et (3.28), l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène dans les cas 1.a et 1.b respectivement. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.9.

Nous rappelons que le cas 2.a n'est pas possible dans le cadre de notre étude. Quant au cas 2.b, il n'est pas traité pour le sous-réseau cationique puisqu'il a été éliminé suite à l'étude du sous-réseau anionique car il conduisait à une expression de la concentration en lacunes d'oxygène indépendante de la pression en oxygène (3.29), ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Dans la notation des cas, la lettre I signifie modèle de solution idéale.

Expression de la concentration en lacunes d'oxygène : $[V_O^{**}] = \alpha(x, T)P_{O_2}^{-1/6}$		
Concentration du zirconium : $x = [Zr_{Ce}^x] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$		
	Electroneutralité : $2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$	Electroneutralité : $2[V_O^{**}] = [Ce'_{Ce}] + [(Zr, Ce'_{Ce})']$
Modèle de solution pour le sous-réseau cationique	Conservation des sites cérium : $1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + [Ce'_{Ce}] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})']$	Conservation des sites cérium : $1 = [Ce_{Ce}^x] + [Zr_{Ce}^x] + [Ce_{Ce}] + 2[(Zr, Ce'_{Ce})']$
Solution idéale	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ Cas I.1.a	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} P_{O_2}^{-1/6}$ Cas I.1.b

Tableau 3.9 : expression de la concentration en lacunes d'oxygène dans l'hypothèse du sous-réseau cationique idéal.

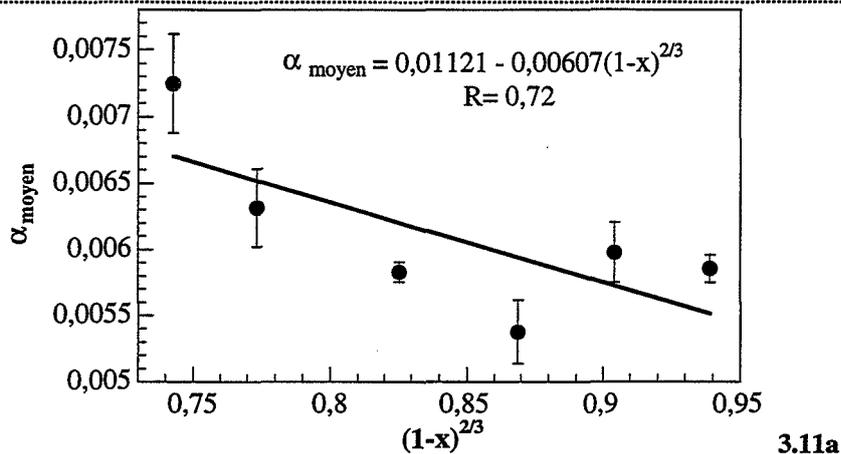
III.D.1.b. Confrontation à l'expérience

Il s'agit de tester si les variations de α_{moyen} avec x (cf. figure 3.10) sont en accord avec l'une des deux expressions du tableau 3.9 : I.1.a et I.1.b. Pour cela, le moyen le plus simple consiste à « linéariser » les expressions des fonctions $\alpha(x, T)$: le modèle sera validé si les points expérimentaux s'alignent selon une droite passant par l'origine.

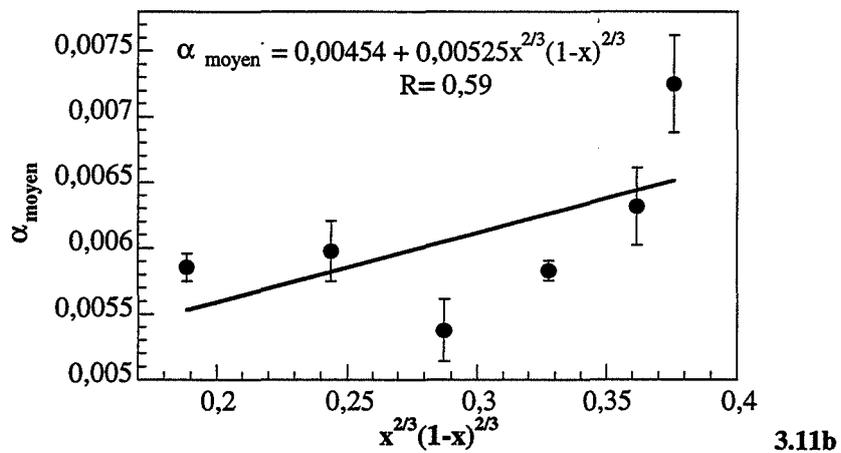
Les résultats des tests dans les cas I.1.a et I.1.b sont présentés sur les figures 3.11a et 3.11b respectivement. Nous remarquons que la valeur de α_{moyen} pour la cérine n'est pas prise en compte. Ce point sera expliqué ultérieurement au paragraphe III.D.2.d.iii. et au chapitre 4.

D'après les figures 3.11a et 3.11b, nous voyons que les points expérimentaux ne s'alignent jamais dans les cas I.1.a et I.1.b. La droite sur les figures correspond à la droite des moindres carrés et le coefficient de corrélation correspondant, R , est indiqué dans chacun des cas.

Les expressions de la concentration en lacunes d'oxygène obtenues dans l'hypothèse du sous-réseau idéal, quel que soit le cas considéré, ne peuvent donc pas rendre compte des résultats expérimentaux. L'hypothèse du comportement idéal du sous-réseau cationique est donc à rejeter.



3.11a



3.11b

Figure 3.11 : test idéal : cas I.1.a (a) et cas I.1.b (b).

III.D.1.c. Conclusion

Comme nous l'avions prévu (paragraphe I.B.2.), les solutions solides de zirconium dans la cérine n'ont pas un comportement de solutions idéales vis-à-vis du sous-réseau cationique.

III.D.2. Modèle des solutions « partiellement strictement régulières »

Après quelques rappels sur le modèle des solutions strictement régulières, nous verrons comment l'appliquer au cas particulier des solutions solides de zirconium dans la cérine.

Comme précédemment, les expressions théoriques de $\alpha(x,T)$ qui en seront déduites seront confrontées aux résultats expérimentaux.

III.D.2.a. Rappels sur les solutions strictement régulières

Une solution est strictement régulière si [63, 67-68] :

- son entropie d'excès est nulle. Son entropie de mélange est donc la même que celle d'une solution idéale ;
- les atomes qui la constituent sont répartis au hasard (comme dans une solution idéale) mais la moyenne des énergies d'interaction entre deux constituants de même type (i - i) et (j - j) est différente de l'énergie d'interaction entre deux constituants différents (i - j). L'enthalpie libre molaire d'excès d'une solution strictement régulière à N constituants est donnée par l'expression suivante :

$$G_{xs}^m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \lambda_{ij} y_i y_j \quad (3.31)$$

où : y_i, y_j : sont les fractions molaires des constituants de la solution,

λ_{ij} : sont les paramètres représentant l'énergie d'interaction entre les constituants i et j, en $J \cdot mol^{-1}$.

Les paramètres λ_{ij} sont indépendants de la température et de la composition mais peuvent dépendre, dans une très faible mesure, de la pression totale [67, 68]. Cette dépendance est toutefois négligeable dans le cas des solutions étudiées.

Les solutions strictement régulières forment donc une classe particulière des solutions régulières définies par Hildebrand [69, 70]. Ce sont celles pour lesquelles l'enthalpie libre molaire d'excès est connue sous la forme (3.31).

Les coefficients d'activité, γ_i , des constituants de la solution strictement régulière s'expriment en fonction des fractions molaires y_i et des paramètres λ_{ij} , à partir de l'enthalpie libre molaire d'excès de la solution (3.31).

D'après la définition de l'enthalpie libre molaire d'excès, nous avons :

$$G_{xs}^m = G^m - G_{idéal}^m \quad (3.32)$$

avec : G^m : enthalpie libre molaire de la solution,

$G_{idéal}^m$: enthalpie libre molaire de la solution idéale.

Comme :

$$G^m = \sum_{i=1}^N y_i \mu_i = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i^\circ + RT \ln y_i + RT \ln \gamma_i) \quad (3.33)$$

et que :

$$G_{idéal}^m = \sum_{i=1}^N y_i (\mu_i^\circ + RT \ln y_i) \quad (3.34)$$

l'enthalpie libre molaire d'excès s'écrit :

$$G_{xs}^m = RT \sum_{i=1}^N y_i \ln \gamma_i \quad (3.35)$$

A partir de (3.35), nous déduisons l'enthalpie libre molaire partielle d'excès :

$$\bar{G}_{i_{xs}} = \left(\frac{\partial G_{xs}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (3.36)$$

du constituant i , qui est fonction de son coefficient d'activité. Afin d'avoir l'expression de ce dernier dans le cas particulier de la solution strictement régulière, il suffit de recalculer l'enthalpie libre molaire partielle d'excès à partir de la relation (3.31) et d'égaliser l'expression trouvée avec (3.36).

Les paramètres λ_{ij} se définissent à partir des énergies potentielles des couples d'atomes $i - i$ et $i - j$ [63, 67-68] par :

$$\lambda_{ij} = \frac{z}{2} N (2W_{ij} - W_{ii} - W_{jj}) \quad (3.37)$$

où : z : est le nombre de plus proches voisins pour un atome donné,
 N : est le nombre d'Avogadro,
 W_{ii}, W_{ij} : représentent l'augmentation de l'énergie potentielle lorsqu'une paire de constituants $i - i$ ou $i - j$ est formée par rapprochement, d'une position infinie, des deux constituants (W_{ii} et W_{ij} sont donc négatifs), en supposant que seules les interactions entre plus proches voisins sont appréciables.

Dans les solutions idéales, nous avons évidemment :

$$2W_{ij} = W_{ii} + W_{jj} \quad (3.38)$$

Dans les solutions strictement régulières, d'après leur définition, la relation (3.38) n'est plus vérifiée ; d'où la valeur non nulle des paramètres λ_{ij} définis par (3.37).

Rigoureusement, l'hypothèse de la distribution au hasard des constituants dans les solutions solides n'est donc pas remplie. Cependant, si la quantité définie par l'équation (3.37), c'est-à-dire λ_{ij} , est faible par rapport aux énergies de liaison des constituants du réseau étudié (dans le cas des oxydes étudiés, nous prendrons les énergies de liaison des ions cérium tétravalents entre eux, E_{Ce-Ce}) nous pouvons supposer que l'écart à la distribution au hasard est petit et donc raisonner, dans les calculs menant à l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès de la solution (3.31), avec l'hypothèse d'une distribution au hasard des constituants [68, 71].

Le signe du paramètre λ_{ij} renseigne sur le type de liaisons prépondérantes dans la solution et donc sur les tendances de son comportement. Si λ_{ij} est négatif ($|W_{ij}|$ très grande face à W_{ii} et W_{jj}) alors les liaisons de type $i - j$ sont très fortes par rapport aux liaisons de type $i - i$ ou $j - j$. Il y a plus de liaisons $i - j$ dans la solution qu'attendues dans le cas d'une distribution au hasard : nous observons une tendance à l'association entre les deux constituants de la solution. Si le paramètre λ_{ij} est positif ($|W_{ij}|$ très petite devant W_{ii} et W_{jj}), les liaisons $i - j$ sont au contraire très faibles face aux liaisons $i - i$ et $j - j$. Il y a plus de liaisons $i - i$ et $j - j$ qu'attendues dans le cas d'une distribution au hasard. Il y a tendance à la ségrégation des paires $i - i$ d'une part et $j - j$ d'autre part, c'est-à-dire à la démixtion [68, 72].

Après ces rappels sur les solutions strictement régulières, nous allons appliquer ce modèle au cas particulier du sous-réseau cationique des solutions solides de zirconium dans la cérine.

III.D.2.b. Approximation des solutions « partiellement strictement régulières »

Le sous-réseau cationique des solutions est constitué de cinq éléments de structure : Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x , Ce'_{Ce} , $(Zr, Ce'_{Ce})'$ et V_{Ce}'''' . Nous avons vu que pour valider un modèle thermodynamique, nous comparons l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène théorique, obtenue par ce modèle, avec les variations expérimentales. Si nous appliquons au sous-réseau cationique le modèle des solutions strictement régulières du fait des cinq éléments de structure, le calcul de $[V_O^{**}]$ est très compliqué. Afin de le simplifier, nous procédons à des approximations.

III.D.2.b.i. Types de modèles envisagés

Nous supposons que :

- le défaut lacune de cérium étant minoritaire, le coefficient d'activité de ce défaut est toujours égal à l'unité,

- ☛ au moins l'un des quatre éléments de structure restant possède un coefficient d'activité égal à l'unité,
- ☛ les deux ou trois éléments de structure dont les coefficients d'activité ne sont pas pris égaux à l'unité suivent un modèle de solution strictement régulière.

Le modèle de solution ainsi défini est appelé modèle de solution « partiellement strictement régulière ».

Les solutions « partiellement strictement régulières » ont les mêmes propriétés que les solutions strictement régulières. En particulier, cela signifie que les éléments de structure se répartissent au hasard sur le sous-réseau cationique ; il n'y a pas de différence, de ce point de vue, avec le modèle des solutions idéales. Ceci s'accorde avec les résultats du chapitre 2, paragraphe II.A., relatifs au respect de la loi de Végard.

Six pseudo-binaires et quatre pseudo-ternaires sont envisageables pour décrire le sous-réseau cationique :

☛ Pseudo-binaires :	Ce_{Ce}^x	et	Zr_{Ce}^x	Cas B_{Ce-Zr}
	Ce_{Ce}^x	et	Ce'_{Ce}	Cas $B_{Ce-Ce'}$
	Ce_{Ce}^x	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas B_{Ce-A_e}
	Zr_{Ce}^x	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas B_{Zr-A_e}
	Zr_{Ce}^x	et	Ce'_{Ce}	Cas $B_{Zr-Ce'}$
	Ce'_{Ce}	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $B_{Ce'-A_e}$
☛ Pseudo-ternaires :	Ce_{Ce}^x, Zr_{Ce}^x	et	Ce'_{Ce}	Cas $T_{Ce-Zr-Ce'}$
	Ce_{Ce}^x, Zr_{Ce}^x	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Ce-Zr-A_e}$
	Ce_{Ce}^x, Ce'_{Ce}	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Ce-Ce'-A_e}$
	Zr_{Ce}^x, Ce'_{Ce}	et	$(Zr, Ce'_{Ce})'$	Cas $T_{Zr-Ce'-A_e}$

Après avoir calculé l'expression générale du coefficient d'activité des constituants du pseudo-binaire ou pseudo-ternaire envisagé, nous devons nous assurer que la règle de Gibbs-Duhem est respectée.

III.D.2.b.ii. Calcul du coefficient d'activité

Nous reprenons la numérotation de 3 à 7 des éléments de structure constituant le sous-réseau cationique. Le principe du calcul du coefficient d'activité dans le cas d'un pseudo-binaire ou pseudo-ternaire est le même, et s'effectue à partir de l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès du pseudo-binaire ou ternaire (3.31) et de la relation (3.36).

En exemple, nous calculons le coefficient d'activité γ_3 du constituant 3 du sous-réseau cationique, dans le cas du pseudo-ternaire 3-4-5 : les éléments de structure 3, 4 et 5 suivent donc un modèle de solution strictement régulière tandis que les coefficients d'activité des éléments 6 et 7 sont égaux à l'unité.

D'après (3.31), l'enthalpie libre molaire d'excès du pseudo-ternaire 3-4-5 sur le sous-réseau cationique s'écrit :

$$G_{xs}^m = \lambda_{34} x_3 x_4 + \lambda_{35} x_3 x_5 + \lambda_{45} x_4 x_5 \quad (3.39)$$

où : x_i est la fraction molaire cationique du constituant i .

En considérant que les éléments de structure 6 et 7 sont minoritaires devant les éléments 3, 4 et 5 (d'où la dénomination de pseudo-ternaire), l'expression de l'enthalpie libre d'excès, en passant aux nombres de moles n_i des constituants, est :

$$G_{xs} = \lambda_{34} \frac{n_3 n_4}{n_3 + n_4 + n_5} + \lambda_{35} \frac{n_3 n_5}{n_3 + n_4 + n_5} + \lambda_{45} \frac{n_4 n_5}{n_4 + n_3 + n_5} \quad (3.40)$$

L'enthalpie libre molaire partielle d'excès du constituant 3 est alors :

$$\overline{G}_{3,xs} = \left(\frac{\partial G_{xs}}{\partial n_3} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \lambda_{34} \frac{n_4^2 + n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} + \lambda_{35} \frac{n_5^2 + n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} - \lambda_{45} \frac{n_4 n_5}{(n_3 + n_4 + n_5)^2} \quad (3.41)$$

En égalant les expressions (3.36) et (3.41), nous obtenons l'expression du coefficient d'activité γ_3 du constituant 3 en fonction des fractions molaires cationiques x_i et des paramètres d'interaction λ_{ij} des éléments du pseudo-ternaire 3, 4, 5 :

$$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} (x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35} (x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5 \quad (3.42)$$

Par permutation circulaire sur les x_i et les λ_{ij} , nous déduisons de (3.42) les expressions des coefficients d'activité des constituants 4 et 5 du pseudo-ternaire envisagé.

Le tableau 3.10 regroupe l'expression générale des coefficients d'activité dans le cas d'un pseudo-binaire et d'un pseudo-ternaire.

Modèle de solution	Coefficient d'activité du constituant 3 de la solution
Pseudo-binaire 3, 4	$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} x_4^2$
Pseudo-ternaire 3, 4, 5	$RT \ln \gamma_3 = \lambda_{34} (x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35} (x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5$

Tableau 3.10 : expression du coefficient d'activité γ_3 dans le cas d'un pseudo-binaire 3, 4 ou d'un pseudo-ternaire 3, 4, 5.

III.D.2.b.iii. Règle de Gibbs-Duhem

Nous avons vu au paragraphe III.B.2. que la règle de Gibbs-Duhem est respectée si les deux égalités ci-dessous sont satisfaites :

$$\sum_{i=1}^2 y_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.43)$$

$$\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (3.44)$$

D'après les résultats du paragraphe III.C., le sous-réseau anionique peut être décrit par un modèle de solution idéale. L'égalité (3.43) est donc satisfaite.

Afin de savoir si l'égalité (3.44) est satisfaite, nous allons évaluer $\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i$. Le principe du calcul est le même avec un pseudo-binaire ou pseudo-ternaire et consiste à remplacer les coefficients d'activité γ_i par leurs expressions littérales (tableau 3.10).

Traisons en exemple le pseudo-ternaire 3, 4, 5. En séparant les constituants dont les coefficients d'activité ne sont pas égaux à l'unité (3, 4, 5) de ceux dont les coefficients le sont, nous avons :

$$\sum_{i=3}^7 y_i d \ln \gamma_i = \sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=6}^7 y_i d \ln \gamma_i \quad (3.45)$$

D'après les hypothèses faites sur les constituants 6 et 7 ($\gamma_i = 1$), le deuxième terme du membre de droite de l'équation (3.45) est nul. Remplaçons, dans le premier terme, les coefficients d'activité par leurs expressions :

$$\begin{aligned} \sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = RT & \left[y_3 d(\lambda_{34}(x_4^2 + x_4 x_5) + \lambda_{35}(x_5^2 + x_4 x_5) - \lambda_{45} x_4 x_5) + \right. \\ & y_4 d(\lambda_{45}(x_5^2 + x_3 x_5) + \lambda_{34}(x_3^2 + x_3 x_5) - \lambda_{35} x_3 x_5) + \\ & \left. y_5 d(\lambda_{35}(x_3^2 + x_3 x_4) + \lambda_{45}(x_4^2 + x_3 x_4) - \lambda_{34} x_3 x_4) \right] \quad (3.46) \end{aligned}$$

Par différenciation de (3.46), en remarquant que :

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^7 n_i} = \frac{x_i \sum_{i=3}^7 n_i}{\sum_{i=1}^7 n_i} = fx_i \quad (3.47)$$

nous obtenons :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = RTf \left[\lambda_{34} (2x_3 x_4 dx_3 + 2x_3 x_4 dx_4 + 2x_3 x_4 dx_5) + \right. \\ \left. \lambda_{45} (2x_4 x_5 dx_3 + 2x_4 x_5 dx_4 + 2x_4 x_5 dx_5) + \right. \\ \left. \lambda_{35} (2x_3 x_5 dx_3 + 2x_3 x_5 dx_4 + 2x_3 x_5 dx_5) \right] \quad (3.48)$$

que nous pouvons arranger en :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = 2RTfx_3 x_4 \lambda_{34} (dx_3 + dx_4 + dx_5) + \\ 2RTfx_4 x_5 \lambda_{45} (dx_3 + dx_4 + dx_5) + \\ 2RTfx_3 x_5 \lambda_{35} (dx_3 + dx_4 + dx_5) \quad (3.49)$$

ou encore :

$$\sum_{i=3}^5 y_i d \ln \gamma_i = 2RTf \underbrace{(dx_3 + dx_4 + dx_5)}_{\sum_{i=3}^5 dx_i} \underbrace{(\lambda_{34} x_3 x_4 + \lambda_{45} x_4 x_5 + \lambda_{35} x_3 x_5)}_{G_{xs}^m} \quad (3.50)$$

Nous arrivons bien sûr à un résultat similaire en travaillant sur un pseudo-binaire.

D'après (3.50), la règle de Gibbs-Duhem est respectée si et seulement si la somme des fractions molaires cationiques des constituants du pseudo-binaire ou ternaire (c'est-à-dire des éléments dont le coefficient d'activité est pris différent de l'unité) est une constante.

Or, nous avons, par définition, la relation suivante entre les fractions molaires cationiques des constituants du sous-réseau cationique :

$$\sum_{i=3}^7 x_i = 1 \quad (3.51)$$

De plus, il ne faut pas oublier qu'en calculant l'expression des coefficients d'activité, nous avons été conduit à faire l'approximation suivante : les éléments du sous-réseau cationique dont nous considérons qu'ils ont un coefficient d'activité constant et égal à l'unité sont minoritaires devant les autres constituants du réseau, soit dans l'exemple précédent du pseudo-ternaire, en passant aux fractions molaires cationiques :

$$x_6 \ll x_3, x_4 \text{ et } x_5$$

$$x_7 \ll x_3, x_4 \text{ et } x_5$$

En tenant compte de cette approximation, la relation (3.51), dans cet exemple, se réécrit en :

$$\sum_{i=3}^5 x_i = 1 \quad (3.52)$$

En conséquence, nous avons démontré que la loi de Gibbs-Duhem est respectée lorsque les solutions solides de zirconium dans la cérine sont décrites par :

- un modèle de solution idéale sur le sous-réseau cationique,
- un modèle de solution « partiellement strictement régulière », pseudo-binaire ou ternaire sur le sous-réseau cationique.

Dans les calculs de la concentration en lacunes d'oxygène, d'autres approximations sont nécessaires : cas de conservation du zirconium et cas de Brouwer (cf. paragraphe III.C.1.). Toutes ces approximations doivent impérativement être compatibles entre elles. Ceci va restreindre le nombre de pseudo-binaires et de pseudo-ternaires possibles pour décrire le sous-

réseau cationique des solutions solides, selon le cas de conservation du zirconium et le cas de Brouwer.

Dans un premier temps, nous examinons le cas des six pseudo-binaires envisageables.

III.D.2.c. Etude des modèles pseudo-binaires

Pour chaque pseudo-binaire, après s'être assuré de la compatibilité entre les approximations, dans chaque cas possible nous obtenons l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène, que nous comparons aux résultats expérimentaux (variation de α_{moyen} avec x , la fraction cationique en zirconium).

III.D.2.c.i. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

Le tableau A.6.1 rassemble les six pseudo-binaires envisageables conduisant à douze cas, selon les termes prédominants dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. La notation des cas est toujours la même, $B_{i,j}$, désignant le modèle pseudo-binaire étudié.

Sur ces douze cas, dix ne sont pas possibles du fait de l'incompatibilité entre les différentes approximations. Par exemple, si nous envisageons un pseudo-binaire composé des constituants Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ pour décrire le sous-réseau cationique, il est nécessaire de pouvoir considérer les constituants Ce_{Ce}^x , Ce'_{Ce} et $V_{Ce}^{''''}$ minoritaires devant Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. Or, quels que soient les cas choisis, il n'est pas possible de respecter cette approximation. En effet, les ions cérium tétravalents sont (avec les ions oxygène), les constituants de base des solutions solides : leur concentration ne peut donc être négligée devant aucune autre. Pour des raisons similaires, les modèles pseudo-binaires $Ce_{Ce}^x - (Zr, Ce'_{Ce})'$, $Zr_{Ce}^x - Ce'_{Ce}$, $Ce'_{Ce} - (Zr, Ce'_{Ce})'$ et $Ce_{Ce}^x - Ce'_{Ce}$ ne sont pas possibles.

Remarque : Si la concentration en zirconium dans les solutions solides était très faible, le modèle pseudo-binaire $Ce_{Ce}^x - Ce_{Ce}^1$, dans le cas 1.a et 2.a serait alors possible car il équivaut dans ces conditions au modèle des solutions idéales.

Il reste finalement un seul pseudo-binaire, $Ce_{Ce}^x - Zr_{Ce}^x$, possible dans les deux cas étudiés, pour essayer de décrire le sous-réseau cationique. Le tableau 3.11 rassemble les résultats des calculs de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène effectués pour les deux cas possibles. Ces expressions étant de la forme (3.30), elles sont obtenues dans chacun des cas 1.a et 1.b à partir des relations (3.27) et (3.28) respectivement. L'expression des coefficients d'activité des constituants du pseudo-binaire est obtenue à partir de l'expression générale, présentée dans le tableau 3.10. Un exemple de calcul, cas B_{Ce-Zr} 1.b est reporté en annexe 7.

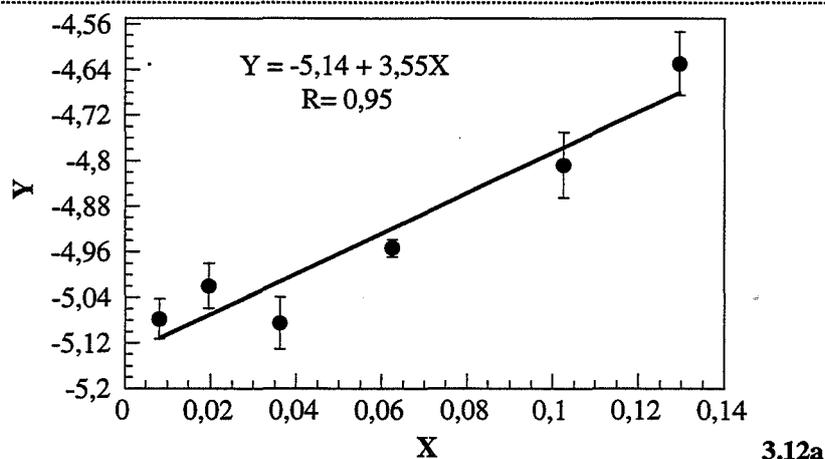
	Cas B_{Ce-Zr} 1.a	Cas B_{Ce-Zr} 1.b
$[V_{O}^{\bullet\bullet}] =$	$\underbrace{2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[\frac{2 \lambda_{Ce/Zr}}{3 RT} x^2\right]}_{\alpha(x, T)} P_{O_2}^{-1/6}$	$\underbrace{2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[\frac{2 \lambda_{Ce/Zr}}{3 RT} (2x^2 - 2x + 1)\right]}_{\alpha(x, T)} P_{O_2}^{-1/6}$
Représentation graphique	Abscisse : $X = x^2$ Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{(1-x)^{2/3}}$ Relation attendue : $Y = q_1 X + q_0$	Abscisse : $X = 2x^2 - 2x + 1$ Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{x^{2/3} (1-x)^{2/3}}$ Relation attendue : $Y = q_1 X + q_0$

Tableau 3.11 : expression de la concentration en lacunes d'oxygène et changements de variables effectués pour les représentations graphiques dans les cas possibles des modèles pseudo-binaires.

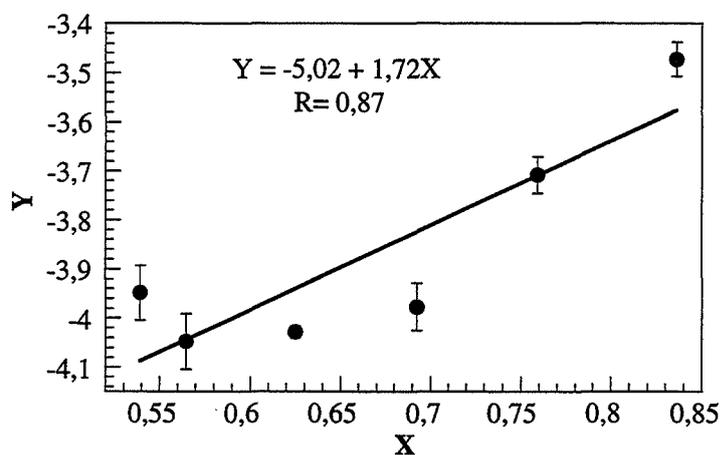
III.D.2.c.ii. Confrontation avec l'expérience

Afin de tester la validité du modèle thermodynamique pseudo-binaire B_{Ce-Zr} , nous ajustons les variations de α_{moyen} en fonction de x trouvées expérimentalement, aux deux expressions de la fonction $\alpha(x, T)$ du tableau 3.11. Pour cela, comme au paragraphe III.D.1.b pour les solutions idéales, nous cherchons à obtenir une droite en portant, en abscisse et en ordonnée, selon le cas, les expressions indiquées dans le tableau 3.11.

Les résultats de ces ajustements sont présentés sur les figures 3.12a et b pour les cas B_{Ce-Zr} 1.a et 1.b respectivement.



3.12a



3.12b

Figure 3.12 : tests du modèle pseudo-binaire Ce^x_{Ce} et Zr^x_{Ce} : cas B_{Ce-Zr} 1.a (a) et cas B_{Ce-Zr} 1.b (b).

La figure 3.12b, qui révèle une grande disparité des points expérimentaux, montre que le modèle pseudo-binaire Ce^x_{Ce} et Zr^x_{Ce} dans le cas 1.b. ne convient pas pour décrire le sous-réseau cationique des solutions solides de zirconium dans la cérine.

D'après la figure 3.12a, le modèle pseudo-binaire Ce^x_{Ce} et Zr^x_{Ce} dans le cas 1.a. pourrait convenir pour décrire le sous-réseau cationique des solutions solides. Il n'est toutefois pas excellent et il est nécessaire de regarder si un autre modèle, pseudo-ternaire par exemple, ne conviendrait pas mieux pour décrire le sous-réseau.

III.D.2.c.iii. Conclusion

Parmi les six modèles de pseudo-binaires envisageables pour décrire le sous-réseau cationique, seul celui basé sur les constituants Ce_{Ce}^x et Zr_{Ce}^x est possible avec deux cas limites de conservation du zirconium et de Brouwer (B_{Ce-Zr} 1.a et 1.b, cf. tableau 3.11).

La confrontation entre les résultats expérimentaux et les deux expressions théoriques de la concentration en lacunes d'oxygène correspondantes montre que ce modèle ne convient pas dans le cas 1.b. et n'est pas excellent dans le cas 1.a.

Le sous-réseau cationique ne semble donc pas pouvoir être décrit de façon satisfaisante par un modèle pseudo-binaire de solution partiellement strictement régulière, aussi nous allons examiner les modèles pseudo-ternaires.

III.D.2.d. Etude des modèles pseudo-ternaires

Quatre pseudo-ternaires sont à envisager (cf. paragraphe III.D.2.b.i.). A partir des approximations, dans chaque cas possible, nous calculons la concentration en lacunes d'oxygène et comparons l'expression théorique de cette concentration avec les résultats expérimentaux.

III.D.2.d.i. Expression de la concentration en lacunes d'oxygène

Le tableau A.6.2 rassemble les quatre pseudo-ternaires envisageables conduisant à huit cas, selon les termes prédominants dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. La notation des cas est toujours la même, T_{i-j-k} désignant le modèle pseudo-ternaire étudié.

Sur ces huit cas, six ne sont pas possibles du fait de l'incompatibilité entre les différentes approximations. Par exemple, dans le cas du pseudo-ternaire Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$, il est nécessaire de pouvoir considérer les constituants Ce'_{Ce} et V_{Ce}'''' comme minoritaires devant

Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$, dans les équations de conservation du zirconium et d'électroneutralité. Seul le cas de conservation du zirconium :

$x = [Zr_{Ce}^x],$	cas 1
--------------------	-------

associé au cas de Brouwer :

$2[V_O^{**}] = [(Zr, Ce'_{Ce})'],$	cas b
------------------------------------	-------

permet de respecter cette approximation. Pour des raisons similaires, les pseudo-ternaires Ce_{Ce}^x , Ce'_{Ce} et $(Zr, Ce'_{Ce})'$, Zr_{Ce}^x , Ce'_{Ce} et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ n'ont aucun cas possible.

Il reste donc deux cas possibles de pseudo-ternaires, pour lesquels nous avons calculé l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène. L'expression des coefficients d'activité des constituants des pseudo-ternaires est obtenue à partir de l'expression générale du tableau 3.10. Les résultats dans chacun des deux cas, $T_{Ce-Zr-Ce}$ 1.a et $T_{Ce-Zr-A_e}$ 1.b, sont regroupés dans le tableau 3.12. Un exemple de calcul de l'expression de la concentration en lacunes d'oxygène est donné en annexe 7, cas $T_{Ce-Zr-A_e}$ 1.b.

Remarque : Avec des solutions solides à très faible concentration en zirconium, le pseudo-ternaire Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$, cas 2.a serait possible car il revient à un modèle de solution idéale.

III.D.2.d.ii. Confrontation à l'expérience

Le résultat des ajustements de α_{moyen} en fonction de x est présenté sur les figures 3.13. La figure 3.13a représente les points expérimentaux dans un système d'axes choisi pour que ces points s'alignent suivant une droite quand le modèle est vérifié. Le tableau 3.12 rassemble les changements de variables effectués pour obtenir la linéarisation recherchée. Nous pouvons

constater sur la figure 3.13a que le pseudo-ternaire $T_{Ce-Zr-Ce}$ dans le cas 1.a n'est pas en très bon accord avec l'expérience (coefficient de corrélation égal à 0,91).

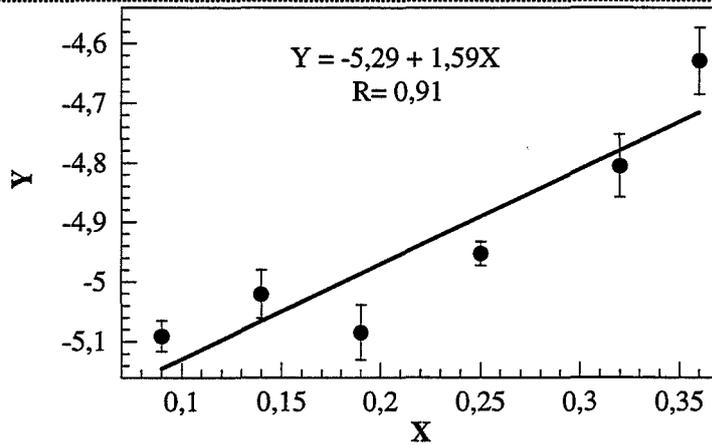
Pour le pseudo-ternaire $T_{Ce-Zr-Ae}$, cas 1.b, une linéarisation analogue n'est pas possible. Dans ce cas, nous sommes donc amenés à ajuster les points expérimentaux à une parabole et non plus à une droite (tableau 3.12). Sur la figure 3.13b, nous voyons que les points expérimentaux s'ajustent avec un très bon accord à une parabole (le coefficient de corrélation, égal à 0,99, est le meilleur que nous ayons obtenu lors des tests des différentes fonctions $\alpha(x, T)$, tous types de modèles confondus). Le modèle pseudo-ternaire de Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ dans le cas 1.b convient donc pour décrire le sous-réseau cationique.

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 3.12, les paramètres d'ajustement q_i de la parabole sont des fonctions des constantes d'équilibres K_e et K_{A_e} ainsi que des paramètres d'interaction $\lambda_{Ce/Zr}$, λ_{Ce/A_e} et λ_{Zr/A_e} du modèle pseudo-ternaire. Les valeurs trouvées pour les paramètres q_i définissant la parabole $Y = q_0 + q_1 X + q_2 X^2$ permettent donc de déterminer les constantes et paramètres du modèle.

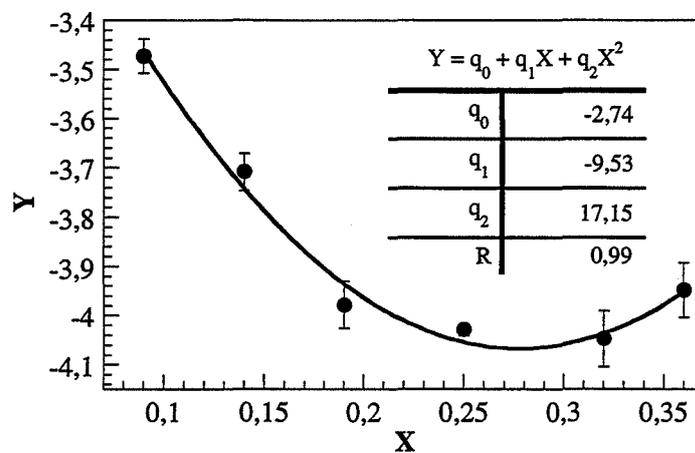
Remarque : A l'origine, ce travail portait sur une poudre de cérine (produit de référence) et trois compositions distinctes de zirconium pour les poudres de solutions solides : 0,09, 0,25 et 0,36. Ces trois concentrations en zirconium permettaient seulement de définir la parabole obtenue lors du test du modèle $T_{Ce-Zr-A_e}$ 1.b, qui ne pouvait pas être rejeté sans validation. Trois nouvelles compositions de solutions solides de zirconium dans la cérine : 0,14, 0,19 et 0,36 ont donc été étudiées dans le but de le valider ou plutôt de trancher entre les modèles. Les points expérimentaux obtenus pour ces solutions se sont placés sur la parabole, permettant ainsi de valider le modèle pseudo-ternaire composé de Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ pour décrire le sous-réseau cationique.

	Cas T _{Ce-Zr-Ce} 1.a	Cas T _{Ce-Zr-Ae} 1.b
$[V_{O_2}^{**}] =$	$2^{-2/3} K_e^{1/3} (1-x)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/Ce} - \lambda_{Zr/Ce}) x - \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Ce} \right] P_{O_2}^{-1/6}$ $\underbrace{\hspace{15em}}_{\alpha(x, T)}$	$2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp \left[\frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr} x^2 + \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e}) x + \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) \right] P_{O_2}^{-1/6}$ $\underbrace{\hspace{15em}}_{\alpha(x, T)}$
Représentation graphique	<p>Abscisse : $X = x$</p> <p>Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{(1-x)^{2/3}}$</p> <p>Relation attendue : $Y = q_1 X + q_0$</p>	<p>Abscisse : $X = x$</p> <p>Ordonnée : $Y = \ln \frac{\alpha_{moyen}}{x^{2/3} (1-x)^{2/3}}$</p> <p>Relation attendue : $Y = q_2 X^2 + q_1 X + q_0$</p>

Tableau 3.12 : expression de la concentration en lacunes d'oxygène et changements de variables effectués pour les représentations graphiques dans les cas possibles des modèles pseudo-ternaires.



3.13a



3.13b

Figure 3.13 : tests du modèle pseudo-ternaire Ce^x_{Ce} , Zr^x_{Ce} et $(Zr, Ce'_{Ce})'$: cas $T_{Ce-Zr-Ce}$ 1.a (a) et cas $T_{Ce-Zr-A}$ 1.b (b).

III.D.2.d.iii. Signification physique des paramètres d'ajustement du modèle Ce^x_{Ce} , Zr^x_{Ce} et $(Zr, Ce'_{Ce})'$. Vérification des approximations

Les paramètres d'ajustement q_i du modèle pseudo-ternaire Ce^x_{Ce} , Zr^x_{Ce} et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ sont reliés aux constantes d'équilibres et paramètres d'interaction du modèle par les relations (tableau 3.12) :

$$q_2 = \frac{2}{3RT} \lambda_{Ce/Zr} \quad (3.53)$$

$$q_1 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/A_e} - \lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Zr/A_e}) \quad (3.54)$$

$$q_0 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) + \ln 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \quad (3.55)$$

Lors de l'étude des équilibres cériine-oxygène à 600°C, nous avons déterminé la valeur de la constante d'équilibre K_e : 5.10^{-7} . D'après les résultats de l'ajustement, figure 3.13b, les paramètres q_i valent respectivement 17,15, -9,53 et -2,74, ce qui conduit avec les équations (3.53) à (3.55) à un système de trois équations à 4 inconnues, K_{A_e} , $\lambda_{Ce/Zr}$, λ_{Ce/A_e} et λ_{Zr/A_e} . L'équation (3.53) permet de déterminer la valeur du paramètre d'interaction $\lambda_{Ce/Zr}$: 186 kJ/mol.

Il est toutefois possible d'avoir accès à la valeur des quatre inconnues en ajustant les variations expérimentales de α_{moyen} en fonction de la concentration en zirconium, directement à la fonction $\alpha(x, T)$ du modèle, qui est alors paramétrée de la façon suivante :

$$\alpha(x, T) = m_1 x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp(q_2 x^2 + q_1 x + q_3) \quad (3.56)$$

Les paramètres q_1 et q_2 sont définis par les relations (3.53) et (3.54) tandis que m_1 et q_3 s'écrivent :

$$m_1 = 2^{-2/3} K_e^{1/3} K_{A_e}^{2/3} \quad (3.57)$$

$$q_3 = \frac{2}{3RT} (\lambda_{Ce/Zr} - \lambda_{Ce/A_e}) = q_0 - \ln m_1 \quad (3.58)$$

Le résultat de cet ajustement est présenté sur la figure 3.14 et les valeurs des paramètres m_1 et q_i trouvées sont regroupées dans le tableau 3.13. Nous avons rappelé dans le même tableau les valeurs trouvées pour les paramètres q_i dans le cas de l'ajustement de la figure 3.13b.

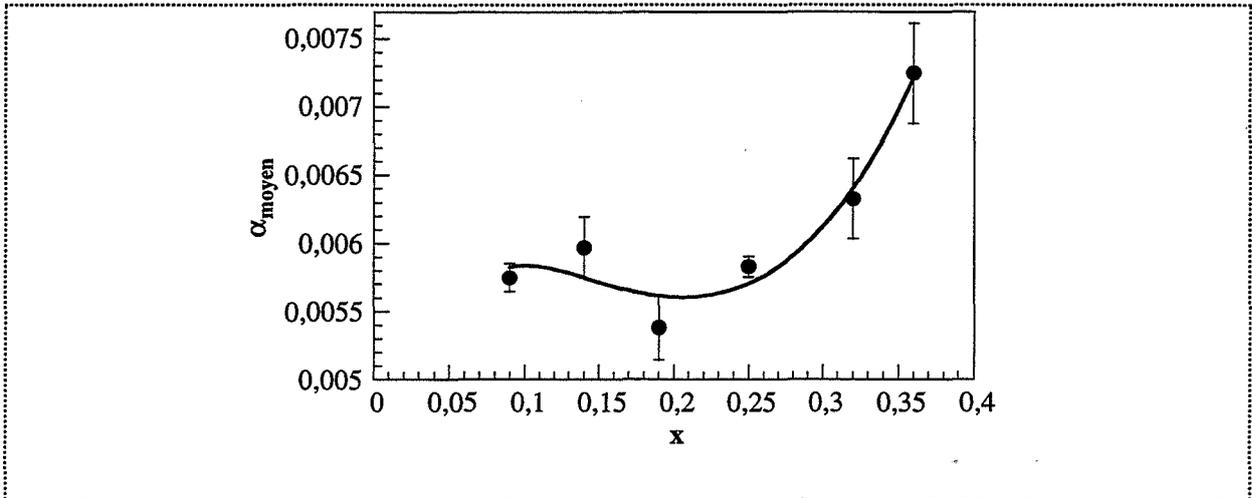


Figure 3.14 : ajustement des variations de α_{moyen} en fonction de x par la fonction $\alpha(x, T)$.

Connaissant les valeurs des paramètres d'ajustement, il est alors possible, à partir des relations (3.53), (3.54), (3.57) et (3.58) de déterminer la valeur de K_{A_e} et des paramètres λ_{ij} . Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau 3.13.

	Ajustement direct	Ajustement après linéarisation
m_1	0,02	
q_2	16,56	17,15
q_1	-9,21	-9,53
q_3	1,16	
q_0		-2,74
$\lambda_{Ce/Zr}$	180 kJ/mol	186 kJ/mol
λ_{Ce/A_e}	168 kJ/mol	
λ_{Zr/A_e}	88 kJ/mol	
K_{A_e}	8	

Tableau 3.13 : valeurs des paramètres d'ajustement et d'interaction du modèle selon la méthode d'ajustement.

☛ Paramètres d'interaction λ_{ij} :

Leur définition et signification ont été vues au paragraphe III.D.2.a.

Dans notre cas, les paramètres d'interaction λ_{ij} sont positifs, ce qui indique [68, 72] que les solutions étudiées ont une tendance à la démixtion. Ce résultat s'accorde avec le fait que les solutions solides de zirconium dans la cérine démixtent, pour une température supérieure à 1050°C ou une concentration en zirconium supérieure à 0,8 (figure 1.4), voire même, comme nous l'avons observé dans des travaux récents sur des solutions solides, dès 950°C, pour des concentrations en zirconium égales à 0,4 ou 0,5 [73].

L'hypothèse de la distribution au hasard des constituants des solutions, sur laquelle repose le modèle de solutions strictement régulières est à peu près vérifiée. En effet, l'énergie d'interaction de deux atomes de cérium dans la cérine, E_{Ce-Ce} , est de l'ordre de 460 kJ/mol [74], valeur élevée devant les valeurs des paramètres d'interaction (tableau 3.13), qui sont de l'ordre de 100 à 180 kJ/mol.

☛ Vérification des approximations :

Le modèle pseudo-ternaire des constituants Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(Zr, Ce'_{Ce})'$ dans le cas 1.b de conservation du zirconium et d'électroneutralité décrivant les solutions solides, il est possible, à partir du système d'équations (3.20) à (3.26), connaissant les expressions des coefficients d'activité des éléments du pseudo-ternaire (tableau 3.10), d'exprimer :

- ✎ les concentrations en lacunes d'oxygène (tableau 3.12),
- ✎ les concentrations en ions cérium trivalents et ions zirconium associés.

Ces expressions sont données ci-après en fonction de la concentration en zirconium, x , de la pression en oxygène, P_{O_2} , de la constante d'équilibre K_{A_e} et des paramètres m_1 , q_1 , q_2 et q_3 définis respectivement par les relations (3.57), (3.54), (3.53) et (3.58) :

$$[Zr_{Ce}^x] = x \quad (3.59)$$

$$[Ce_{Ce}^x] = 1 - x \quad (3.60)$$

$$[V_{O_2}^{**}] = m_1 x^{2/3} (1-x)^{2/3} \exp[q_2 x^2 + q_1 x + q_3] P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.61)$$

$$[(Zr, Ce'_{Ce})'] = 2[V_{O_2}^{**}] \quad (3.62)$$

$$[Ce'_{Ce}] = 2m_1 K_{A_c}^{-1} x^{-1/3} (1-x)^{2/3} \exp\left[q_2 x^2 - \frac{1}{2} q_1 x - \frac{1}{2} q_3\right] P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.63)$$

Le cas 1.b de conservation du zirconium et d'électroneutralité implique les approximations suivantes :

$$[(Zr, Ce'_{Ce})'] \ll [Zr_{Ce}^x] \quad (3.64)$$

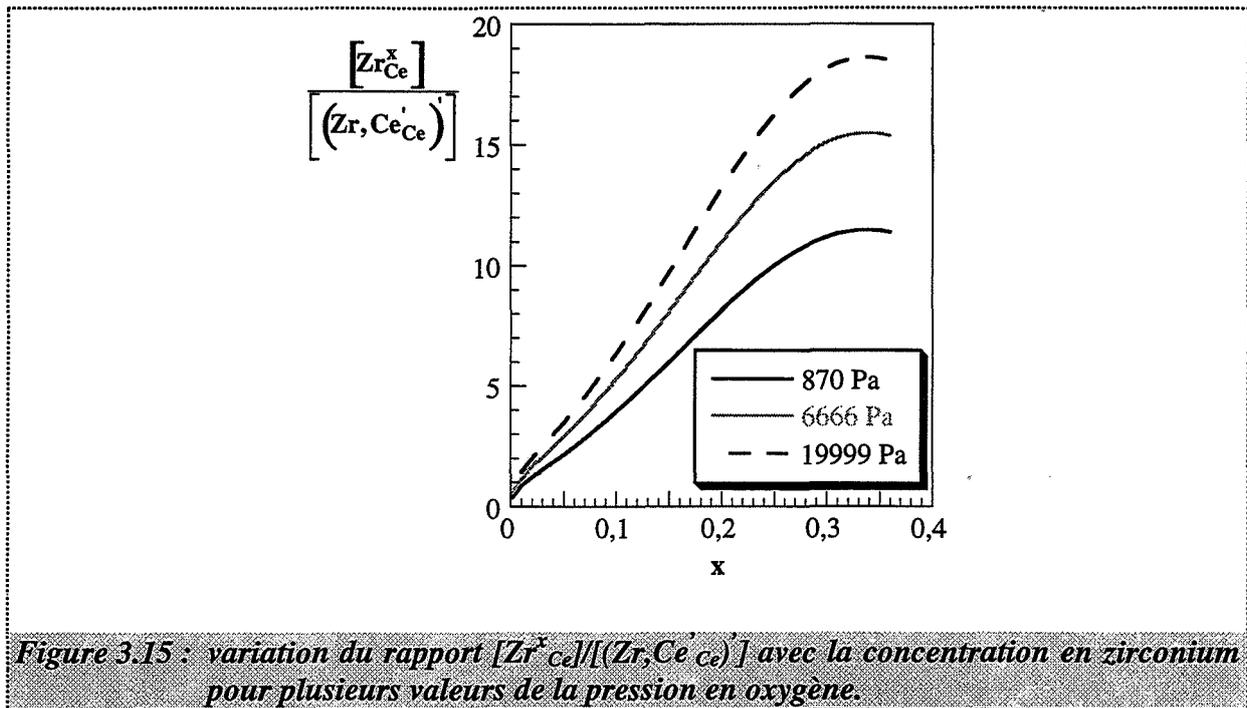
$$[Ce'_{Ce}] \ll [(Zr, Ce'_{Ce})'] \quad (3.65)$$

Nous considérons que nous pouvons négliger la concentration de l'espèce i devant celle de l'espèce j si nous avons : $5 [i] \leq [j]$.

Intéressons nous à l'approximation définie par la relation (3.64). Il est possible de tracer, en fonction de la concentration en zirconium, le rapport :

$$\frac{[Zr_{Ce}^x]}{[(Zr, Ce'_{Ce})']} = 2^{-1} m_1^{-1} x^{1/3} (1-x)^{-2/3} \exp[-q_2 x^2 - q_1 x - q_3] P_{O_2}^{1/6} \quad (3.66)$$

pour différentes valeurs de la pression en oxygène, les valeurs de m_1 , q_1 , q_2 et q_3 étant connues (tableau 3.13). Les résultats sont présentés sur la figure 3.15, pour une pression en oxygène égale à 870, 6666 et 19999 Pa d'oxygène (ce qui correspond aux limites d'étude en pression d'oxygène des équilibres oxydes-dioxygène).



D'après la figure 3.15, nous voyons que l'approximation définie par (3.64) est à peu près respectée pour les pressions en oxygène et les concentrations en zirconium étudiées.

Intéressons nous maintenant à l'approximation définie par la relation (3.65). Nous allons tracer, en fonction de la concentration en zirconium le rapport suivant :

$$\frac{[(Zr, Ce)_{Ce}]}{[Ce_{Ce}]} = K_{A_e} \times \exp\left[\frac{3}{2}q_1x + \frac{3}{2}q_3\right] \quad (3.67)$$

pour différentes valeurs de la constante d'équilibre K_{A_e} , les valeurs des paramètres q_1 et q_3 étant connues (tableau 3.13). Les résultats sont reportés sur la figure 3.16, la constante K_{A_e} étant prise successivement égale à 8, 100, 300 et 500.

La valeur de la constante K_{A_e} , déduite des ajustements de α_{moyen} , est d'environ 8 (tableau 3.13). D'après la figure 3.16, cette valeur ne permet pas de vérifier l'approximation $[Ce_{Ce}] \ll [(Zr, Ce)_{Ce}]'$. Afin qu'elle soit vérifiée sur tout le domaine de variation de x , il est nécessaire que K_{A_e} soit égale au minimum à 300.

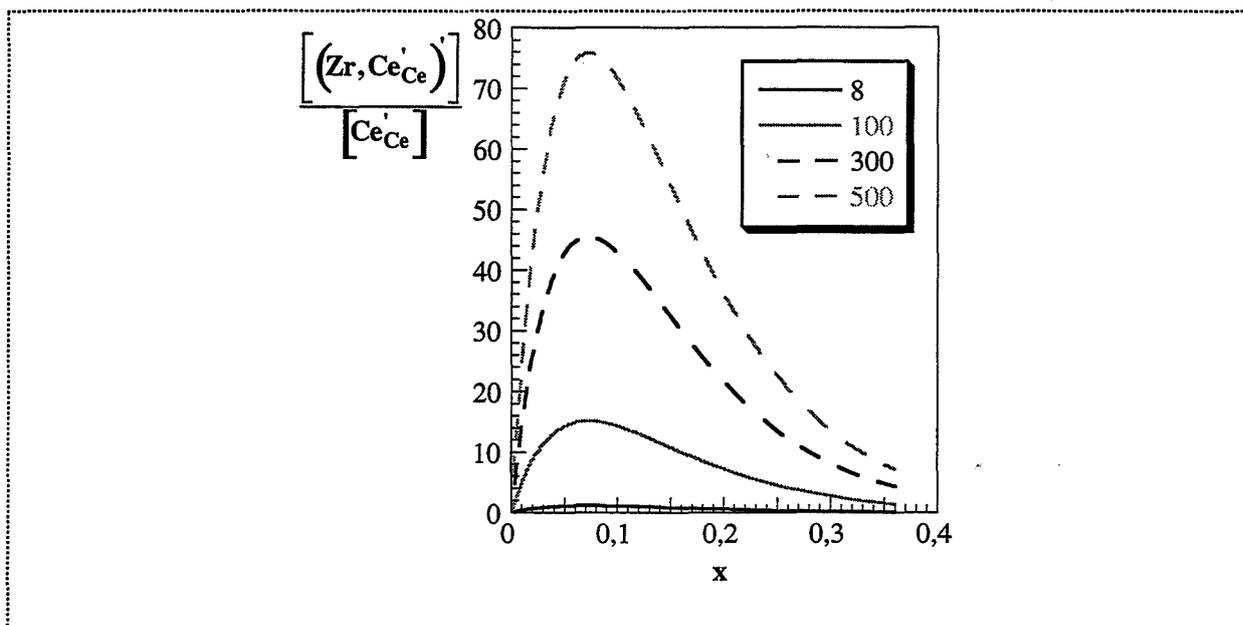


Figure 3.16 : variation du rapport $[(Zr, Ce)_{Ce}]/[Ce_{Ce}]$ avec la concentration en zirconium pour plusieurs valeurs de la constante K_{A_e} .

Les valeurs des constantes K_e et K_{A_e} sont reliées entre elles par le paramètre m_1 (3.57). Une modification de l'une des valeurs des constantes entraîne donc une modification de l'autre sans pour autant que les valeurs des paramètres λ_{ij} ne soient modifiées. De même les variations du rapport (3.66) en fonction de la concentration en zirconium sont inchangées. La valeur de la constante K_{A_e} étant fixée à 300 afin de vérifier l'approximation (3.65), nous obtenons comme nouvelle valeur pour K_e :

$$K_e = 2^2 m_1^3 K_{A_e}^{-2} \approx 10^{-10} \quad (3.68)$$

La valeur de la constante K_{A_e} ($K_{A_e} \approx 300$) est du même ordre de grandeur que celle déjà utilisée dans les travaux sur la cérine dopée par les ions zirconium en faible concentration [10].

La valeur de la constante K_e ($K_e \approx 10^{-10}$) est différente de celle déterminée expérimentalement par l'étude des équilibres cérine-oxygène gazeux qui est d'environ $5 \cdot 10^{-7}$. K_e étant la constante d'équilibre de la réaction (3.16), il est possible d'obtenir la variation de l'enthalpie libre standard ΔG° de cette réaction à partir de la valeur de K_e :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (3.69)$$

Nous avons calculé ΔG° dans les trois cas suivants :

- ☛ à partir de la valeur de K_e trouvée expérimentalement sur la cérine,
- ☛ à partir de la valeur de K_e déduite de la vérification des approximations,
- ☛ à partir de la littérature, par extrapolation à 600°C [21, 23].

Dans le dernier cas, la détermination de ΔG° prend en compte le volume de la cérine. Les valeurs obtenues pour ΔG° sont reportées dans le tableau 3.14.

K_e	ΔG° (kJ / mol)
$5 \cdot 10^{-7}$	105 (3.70)
10^{-10}	167 (3.71)
$4 \cdot 10^{-20}$	324 (3.72)

Tableau 3.14 : variation de l'enthalpie standard de la réaction (3.16).

Nous pouvons remarquer que les valeurs de la variation de l'enthalpie libre standard expérimentale et déduite de la vérification des approximations sont proches l'une de l'autre tandis que, la valeur de la variation de l'enthalpie libre standard déduite de la littérature est bien plus élevée (tableau 3.14). Ceci n'est pas surprenant compte tenu des différences déjà constatées entre la littérature et nos résultats sur la cérine (cf. paragraphe II. de ce chapitre), et, également du fait des différences de morphologie existant entre la cérine et les solutions solides [73]. En effet, la cérine est composée de petits cristaux en plaquette tandis que les solutions solides sont constituées de petits cristaux facettés aux bords arrondis. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 4.

En résumé, le modèle pseudo-ternaire des constituants Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et (Zr, Ce_{Ce}') , avec les valeurs des constantes et paramètres précédemment discutées, est dans l'ensemble cohérent avec les hypothèses et approximations sur lesquelles il repose.

III.D.2.d.iv. Conclusion

Les deux seuls modèles pseudo-ternaires possibles pour décrire le sous-réseau cationique sont $T_{\text{Ce-Zr-Ce}}$ et $T_{\text{Ce-Zr-A}_e}$.

La confrontation entre les résultats expérimentaux et l'expression théorique de la concentration en lacunes d'oxygène dans l'unique cas possible (cas 1.a) du pseudo-ternaire Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et Ce'_{Ce} montre que celui-ci ne convient pas pour décrire le sous-réseau cationique.

Par contre, cette même confrontation dans l'unique cas possible (cas 1.b) du pseudo-ternaire Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$ montre que celui-ci convient très bien pour décrire le sous-réseau cationique. Elle permet d'accéder aux valeurs des paramètres d'interaction λ_{ij} du modèle (tableau 3.13) ainsi qu'à celles des constantes d'équilibre K_{A_e} (≈ 300) et K_e ($\approx 10^{-10}$) dans le cas des équilibres oxygène-solutions solides à 600°C.

Cependant, du fait des approximations utilisées pour les calculs, nous avons noté que les constantes d'équilibres K_e et K_{A_e} doivent être adaptées pour être acceptables, ce qu'il est difficile de vérifier en pratique.

Ainsi, à partir de l'étude des deux sous-réseaux des solutions, nous avons développé un modèle thermodynamique pour décrire leur comportement. Ce modèle suppose que le sous-réseau anionique est idéal et que le sous-réseau cationique suit le modèle pseudo-ternaire que nous venons de présenter.

IV. Conclusion du chapitre

Les solutions solides de zirconium dans la cérite contiennent sept éléments de structure distincts, répartis en deux sous-réseaux : anionique (O_O^x et V_O^{**}) et cationique (Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x , Ce'_{Ce} , $\text{V}_{\text{Ce}}^{''''}$ et $(\text{Zr}, \text{Ce}'_{\text{Ce}})$).

L'étude des équilibres à 600°C entre le dioxygène gazeux et les solutions solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, où x n'excède pas 0,4, a montré qu'elles n'ont pas un comportement thermodynamique idéal. Nous avons élaboré un modèle thermodynamique, différent du modèle idéal, pour les décrire. Ce modèle suppose que :

- le sous-réseau anionique suit un modèle de solution idéale,
- le sous-réseau cationique suit un modèle de solution partiellement strictement régulière pseudo-ternaire des constituants Ce_{Ce}^x , Zr_{Ce}^x et $(\text{Zr}, \text{Ce}_{\text{Ce}}')$.

Connaissant les coefficients d'activité des constituants des solutions, il est alors possible d'obtenir les expressions, en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène, des concentrations en défauts ponctuels.

Nous avons reporté sur les figures 3.17a, 3.17b, 3.17c, les variations des concentrations en lacunes d'oxygène, ions zirconium associés et cérium trivalents en fonction de ces deux variables. Les domaines de variation en concentration en zirconium et pression en oxygène ont été élargis par rapport aux domaines d'étude (qui étaient x compris entre 0,09 et 0,36 et P_{O_2} entre 10^{-2} et 0,2 atm).

Nous pouvons remarquer que le modèle prédit une brusque augmentation des concentrations en défauts lorsque la concentration en zirconium dépasse 0,4 ou que la pression en oxygène est très faible ($P_{\text{O}_2} < 10^{-3}$). Dans ces conditions cependant les approximations du modèle ne seraient plus vérifiées.

Le modèle thermodynamique ainsi établi devrait permettre d'expliquer le comportement des solutions solides vis-à-vis de l'oxygène comme par exemple la conductivité électrique et la capacité de stockage de l'oxygène.

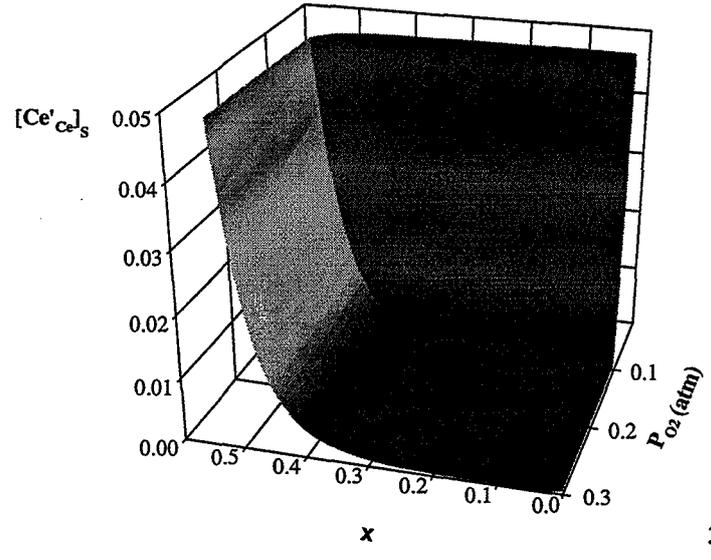
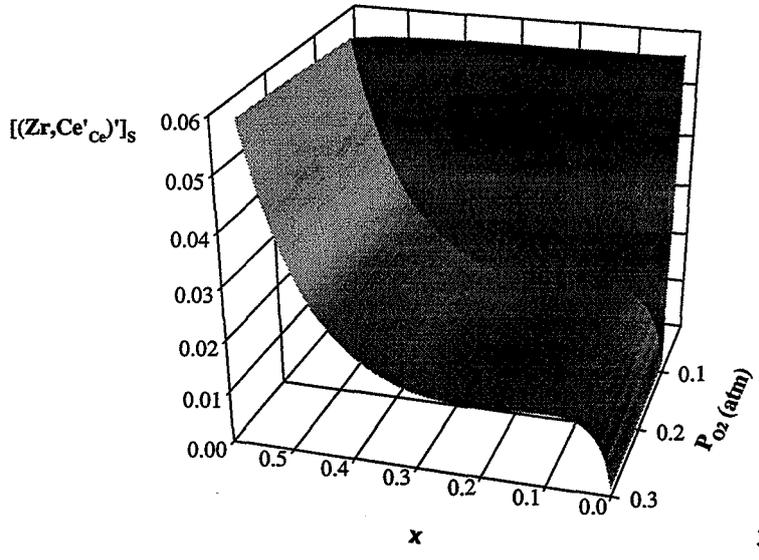
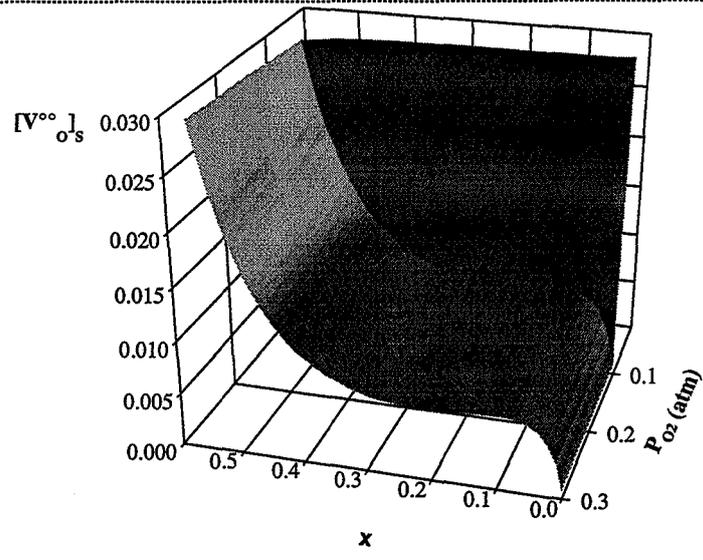


Figure 3.17 : variation de la concentration en lacunes d'oxygène (a), en ions zirconium associés (b) et en électrons (c) en fonction de la concentration en zirconium et de la pression en oxygène.