

Thermodynamique Chimique

Ecole SELF

Aussois

Juin 2008

Michel Allibert

Sommaire

- OBJET et OUTILS
- MELANGES
- Représentation des Equilibres
- TERNAIRES et Interchange
- MESURES

AVERTISSEMENT

- **La thermodynamique est une chose étrange:**
- *La première fois que vous l'abordez vous ne comprenez absolument rien.*
- *La seconde fois, vous la comprenez, à part quelques petits détails.*
- *La troisième fois, vous êtes conscient de ne pas comprendre, mais vous êtes maintenant assez familier du sujet pour que ça ne vous inquiète plus.*

OBJET et OUTILS

- Système
- Enthalpie libre G
- Activité
- Etats de référence
- Variance
- Potentiel électrochimique

Systeme

- Volume V
- Température (uniforme) T
- Contenu: n_i (nombre de mole de chaque constituant i)
- **Etat** du système défini par les variables:

P

T

n_i

Enthalpie libre

- Système isobare, isotherme, fermé

$$dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i$$

fonction d'état

$$G = V.P - T.S + U \text{ (non calculable)}$$

- G caractérise la stabilité du système

Grandeur molaire

Dans un système la matière se distribue entre des « phases ».
A chacune correspond une enthalpie libre molaire.

$$G^{\varphi}(T, x_i, \varphi)$$

*

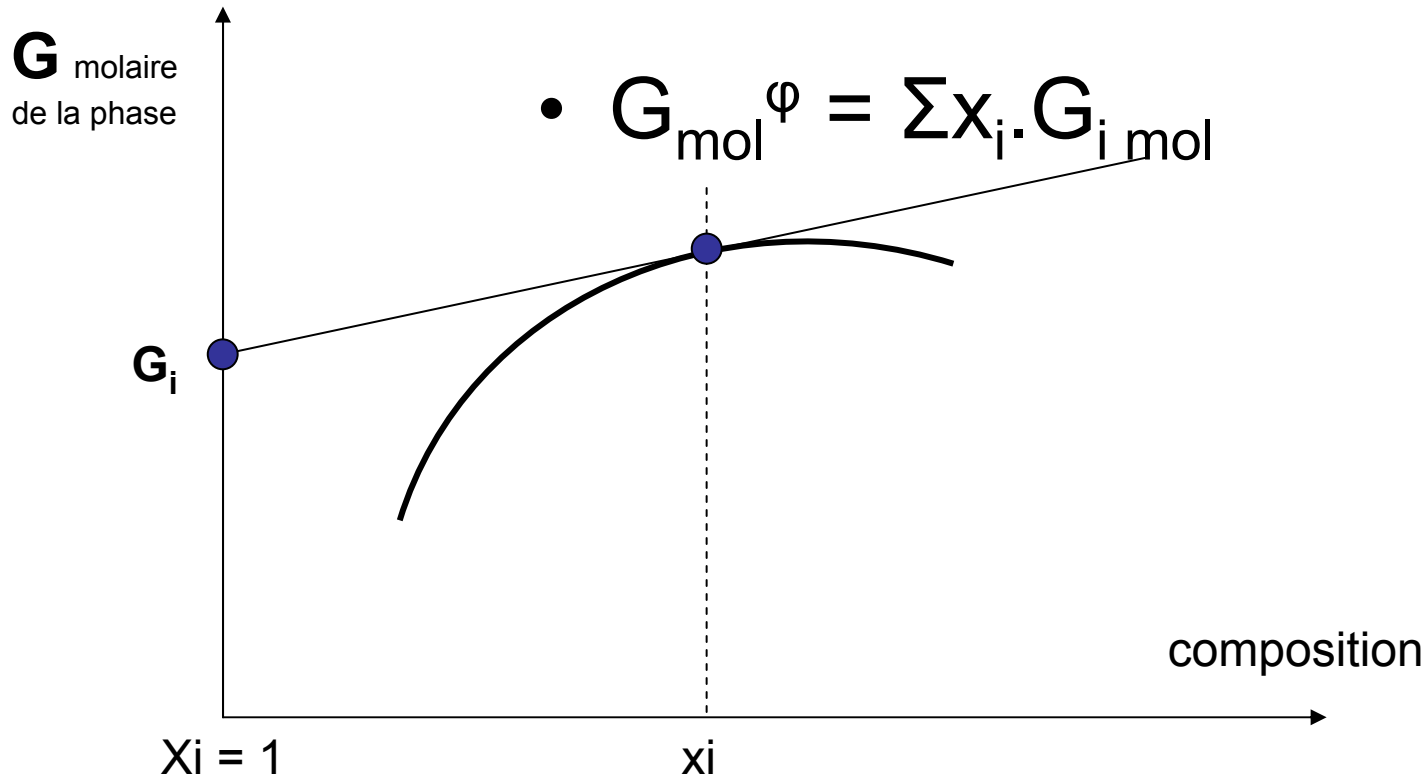
La quantité a disparu au profit de la composition.
La nature de la phase fait son apparition.
La notation G n'a pas changé!

$$G_{\text{système}} = \sum N^{\varphi} . G^{\varphi}(T, x_i^{\varphi}, \varphi)$$

Grandeur partielle

- Enthalpie libre partielle d'un constituant i =
dérivée partielle par rapport à n_i

$$G = \sum n_i \cdot G_i$$



Activité d'un constituant i

- Par définition:

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln a_i$$

$a_i = 1$ dans l'état de référence

*

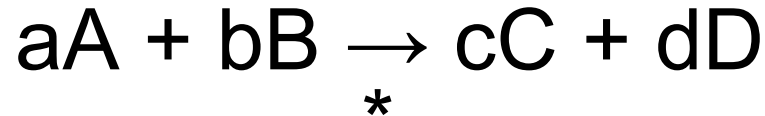
- → l'activité est un terme de comparaison adimensionnel (P, %, molalité)

*

$RT \ln[C/(C^\circ=1)]$ devient $RT \ln C$ par commodité

Equilibre

- Transformation conservant la matière:



- Variation d'enthalpie libre à la transformation
$$\Delta G = c G^{\circ}_c + d G^{\circ}_d - a G^{\circ}_a - b G^{\circ}_b + RT \ln(a_c^c \cdot a_d^d / a_a^a / a_b^b)$$
- A l'équilibre la variation de G est nulle
(état d'avancement de la transformation conduisant à un **minimum** de G du système)

Etats de Référence

- ΔG° d'une transformation = différence des G° qui servent à définir les activités
- Etat de référence des activités
=
Etat de référence pour les transformations

Transformations

- On ne peut pas connaître le G d'un état donné mais on peut connaître le ΔG associé à une transformation.

*

- Solide \rightarrow Liquide fusion
- Liquide \rightarrow Vapeur vaporisation
- Corps pur \rightarrow Corps dissous mélange

Variance

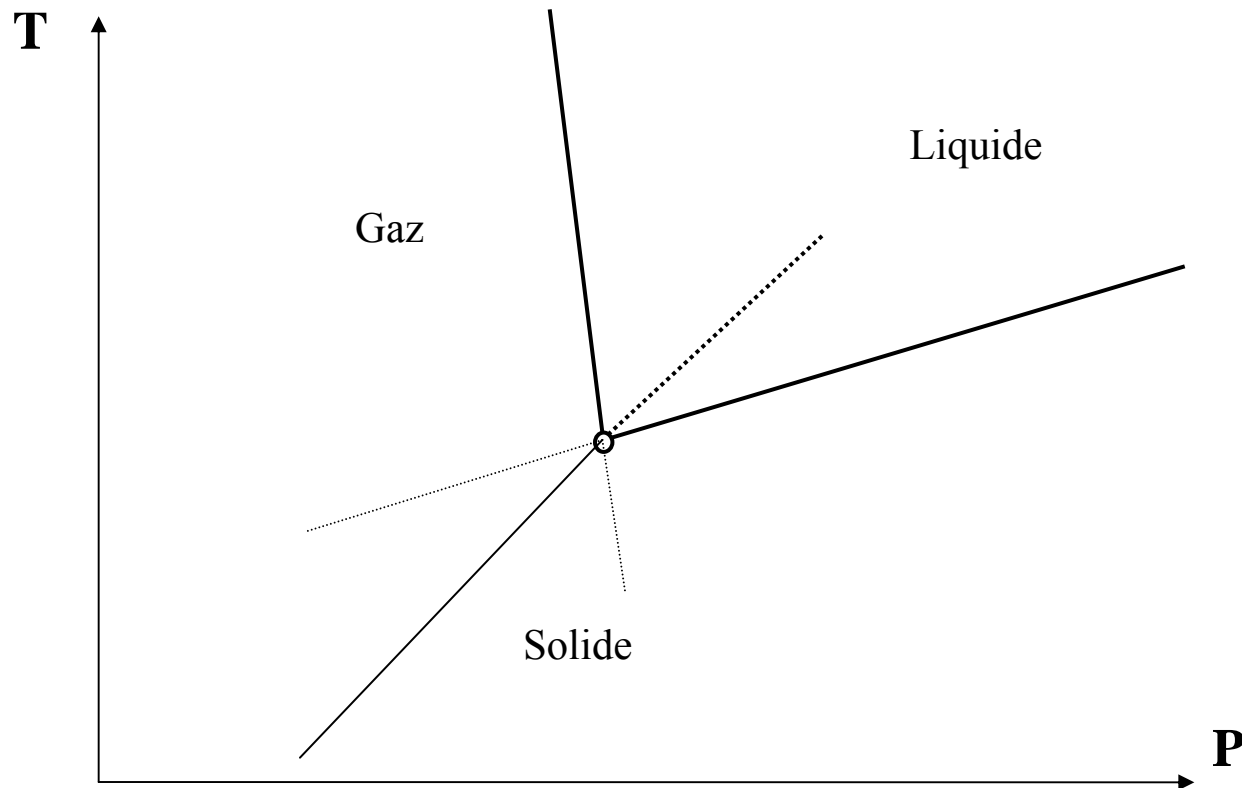
- Nombre de variables d'état définissant un équilibre.

$$\bullet V = C + 2 - \varphi$$

- C = nombre de constituants indépendants
- 2 = variables d'état (P,T) valeurs non imposées
- Φ = nombre de phases

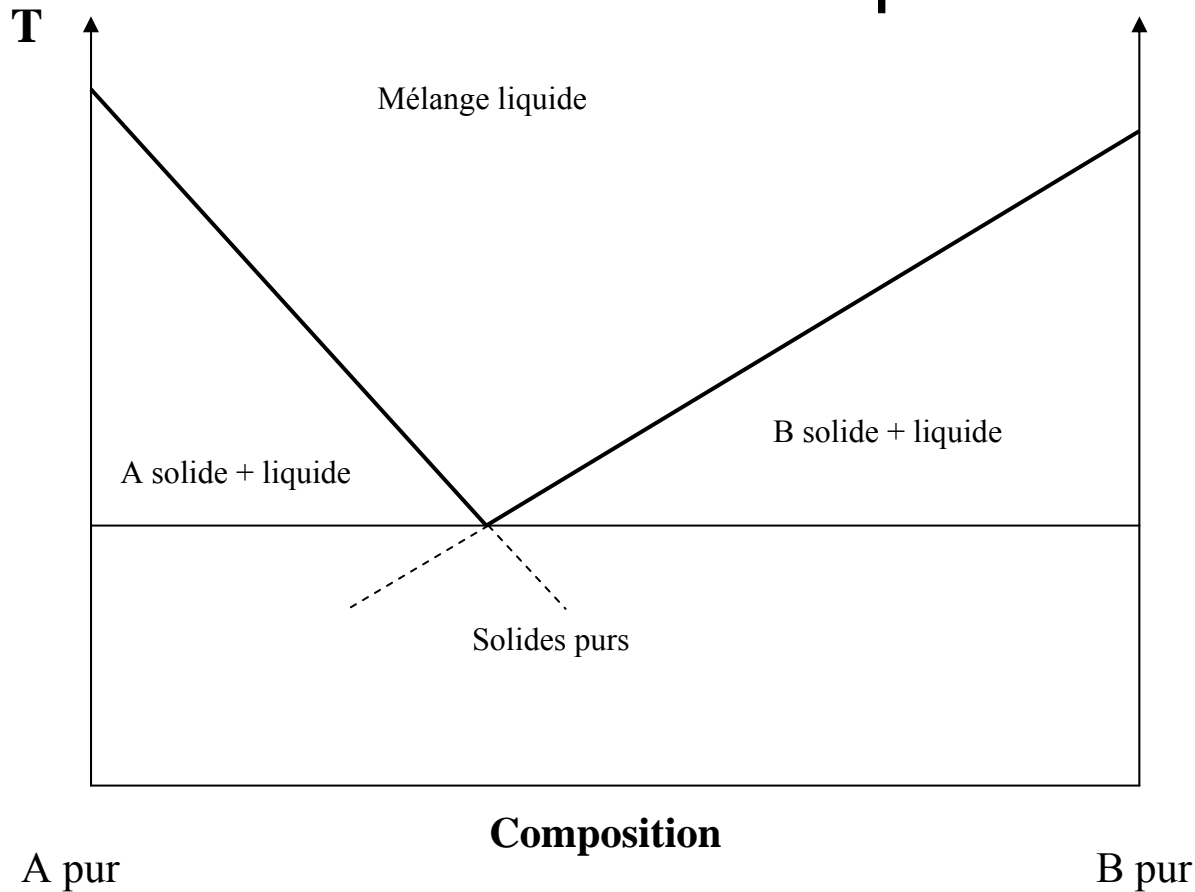
Système unaire

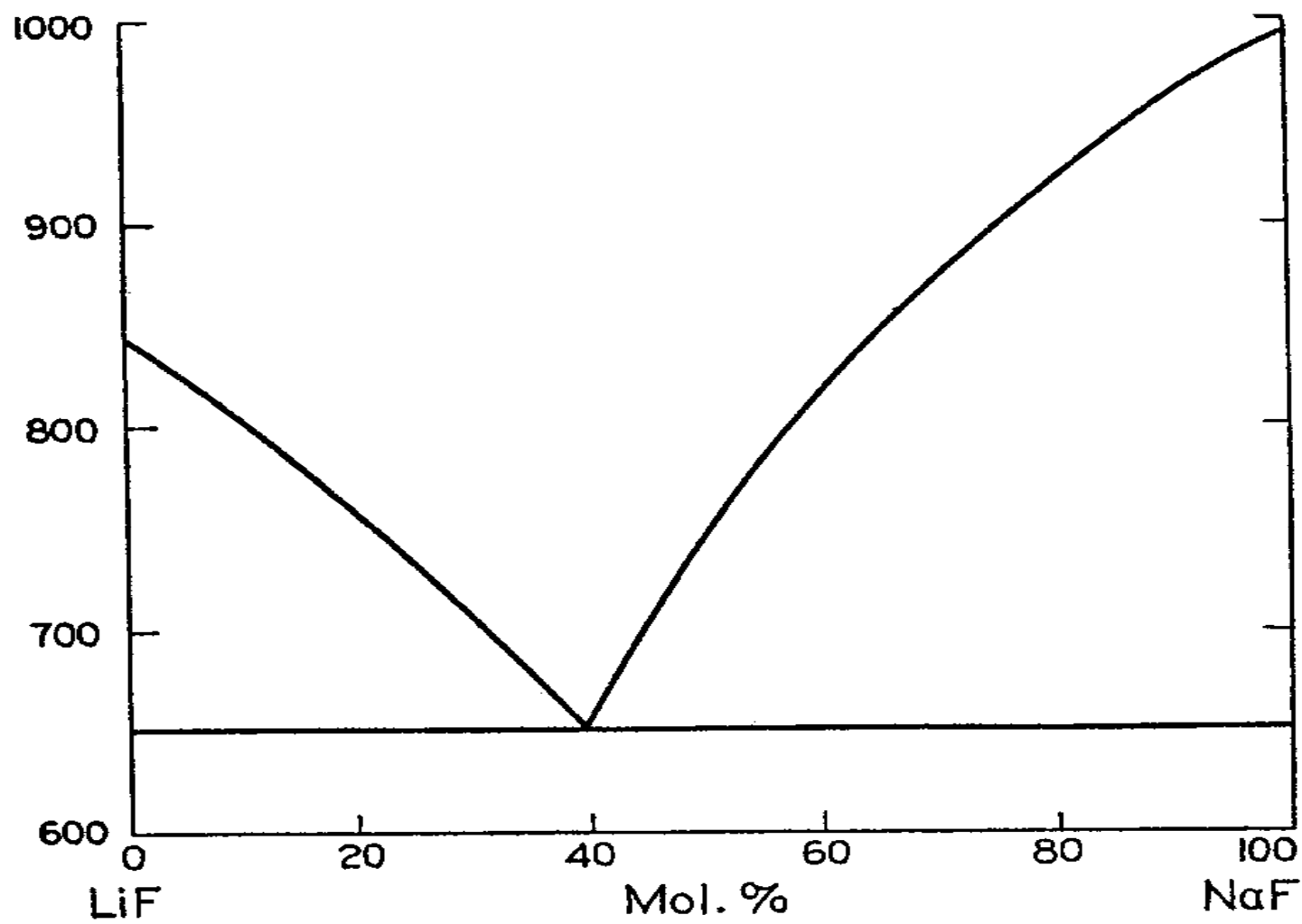
- $V = 1 + 2 - \varphi$



Systeme binaire

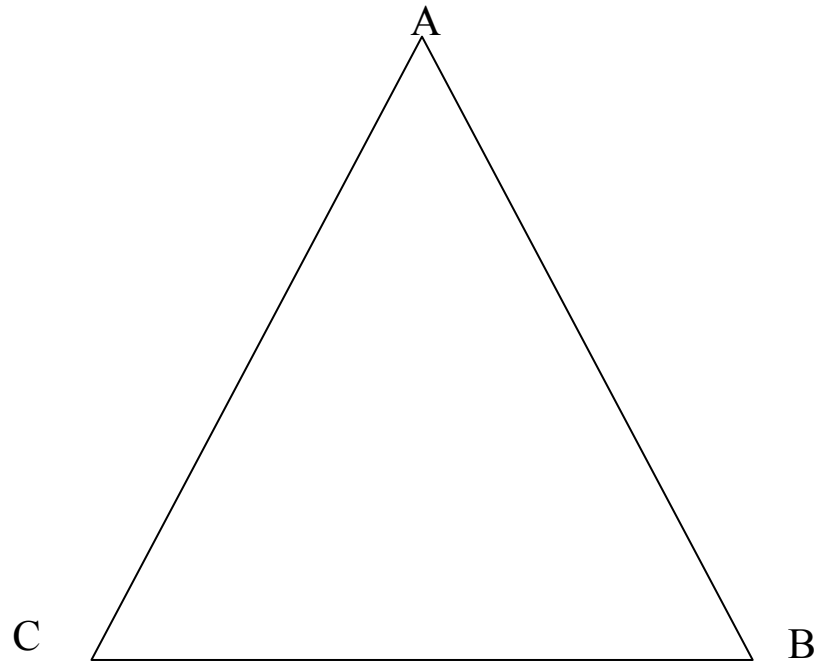
- $V = 2 + 2 - \varphi$





Système ternaire

- $V = 3 + 2 - \varphi$



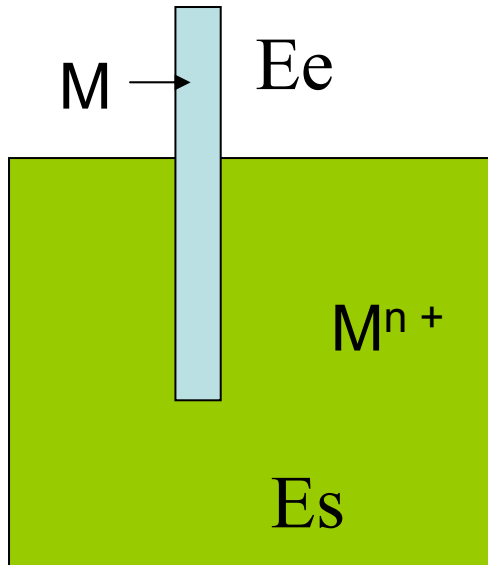
Potentiel électrochimique

- L'énergie d'un ion dépend du potentiel auquel il est porté.

$$\tilde{G}_i = G_i + z_i F E$$

G_i est l'enthalpie libre partielle de l'ion i à potentiel nul mais tenant compte du milieu dans lequel il se trouve

Tension d'électrode



Équilibre interfacial

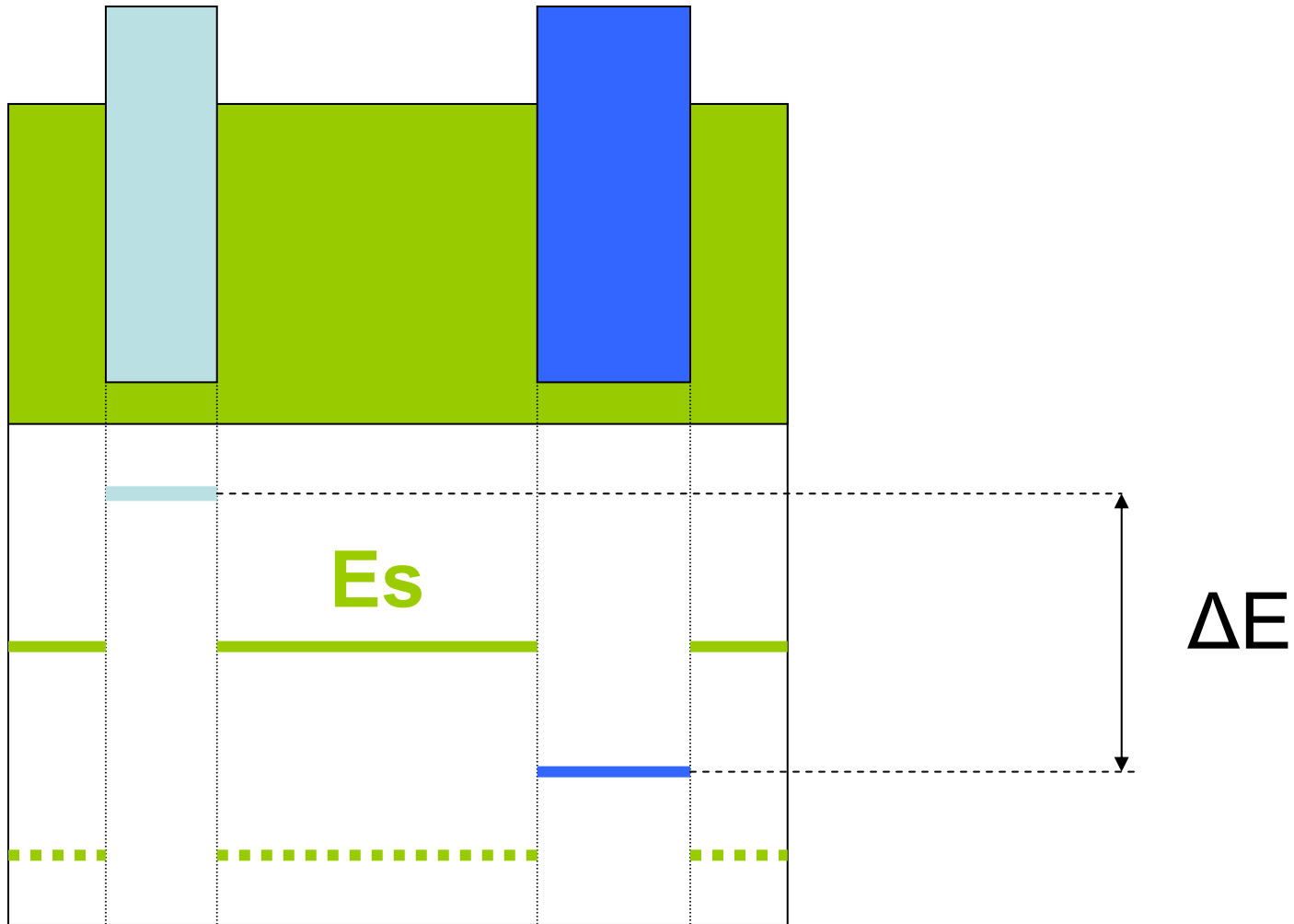


$$\tilde{G}M^{n+} + n\tilde{G}e^- - \tilde{G}M = 0$$

$$\tilde{G}_i = G_i + z_i F E_\varphi \quad *$$

$$G M^{n+} + n G e^- - G M + n F E_s - n F E_e = 0$$

Tension de pile

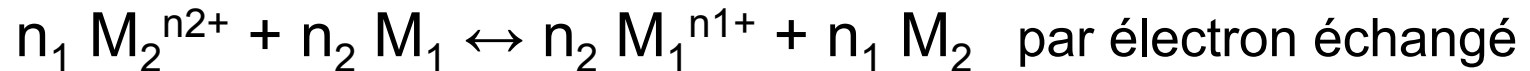


Seule la tension de pile est calculable

- $E_e - E_s = (G_{M^{n+}} + nG_e - G_M)/nF$
- différence entre les tensions de deux électrodes:

$$E_1 - E_2 = (G_{1+} - G_1)/n_1F - (G_{2+} - G_2)/n_2F$$

*



ou

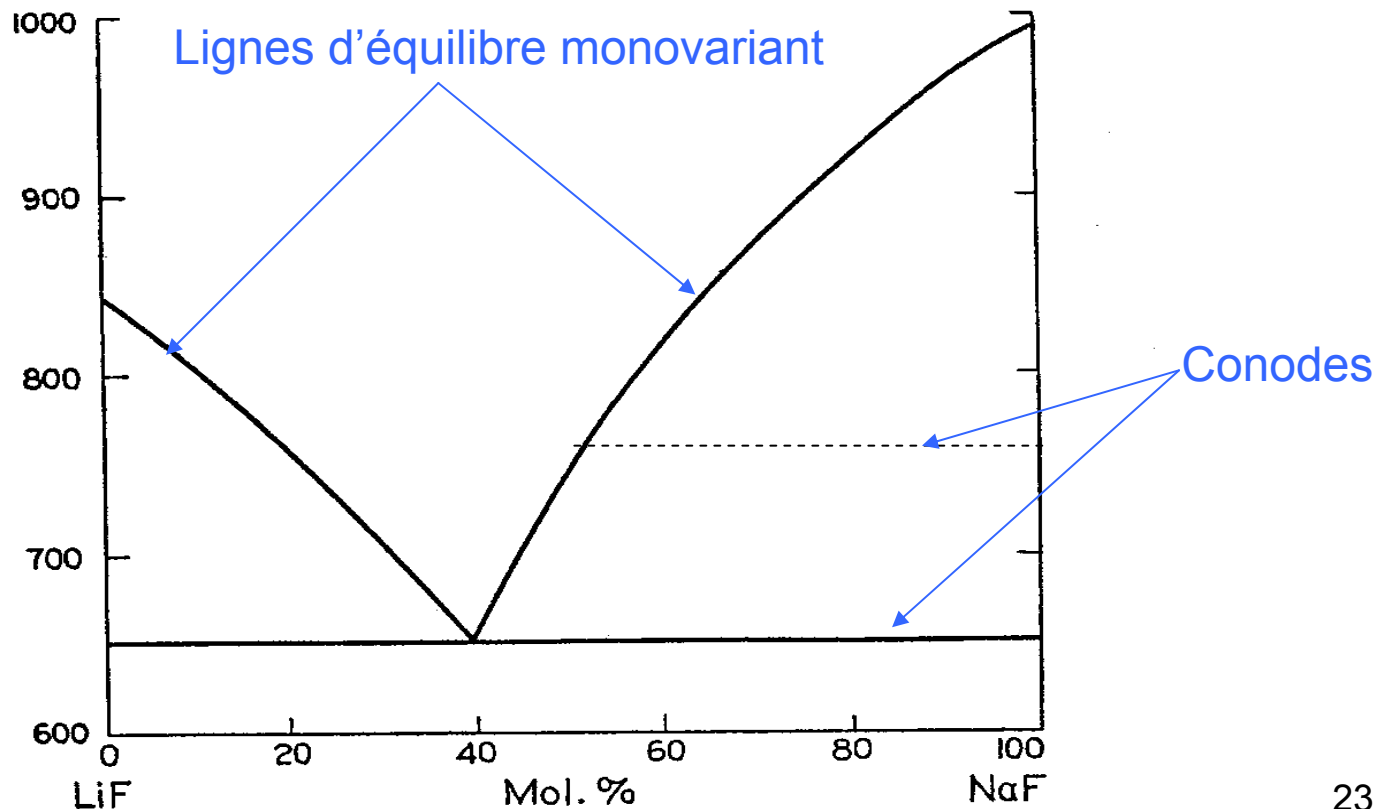


MELANGES

- Diagrammes de stabilité binaires
- Abaissement cryoscopique
- Coefficients d'activité
- Stabilité et ordre à courte distance
- Activités dans un binaire
- Description quasi-chimique

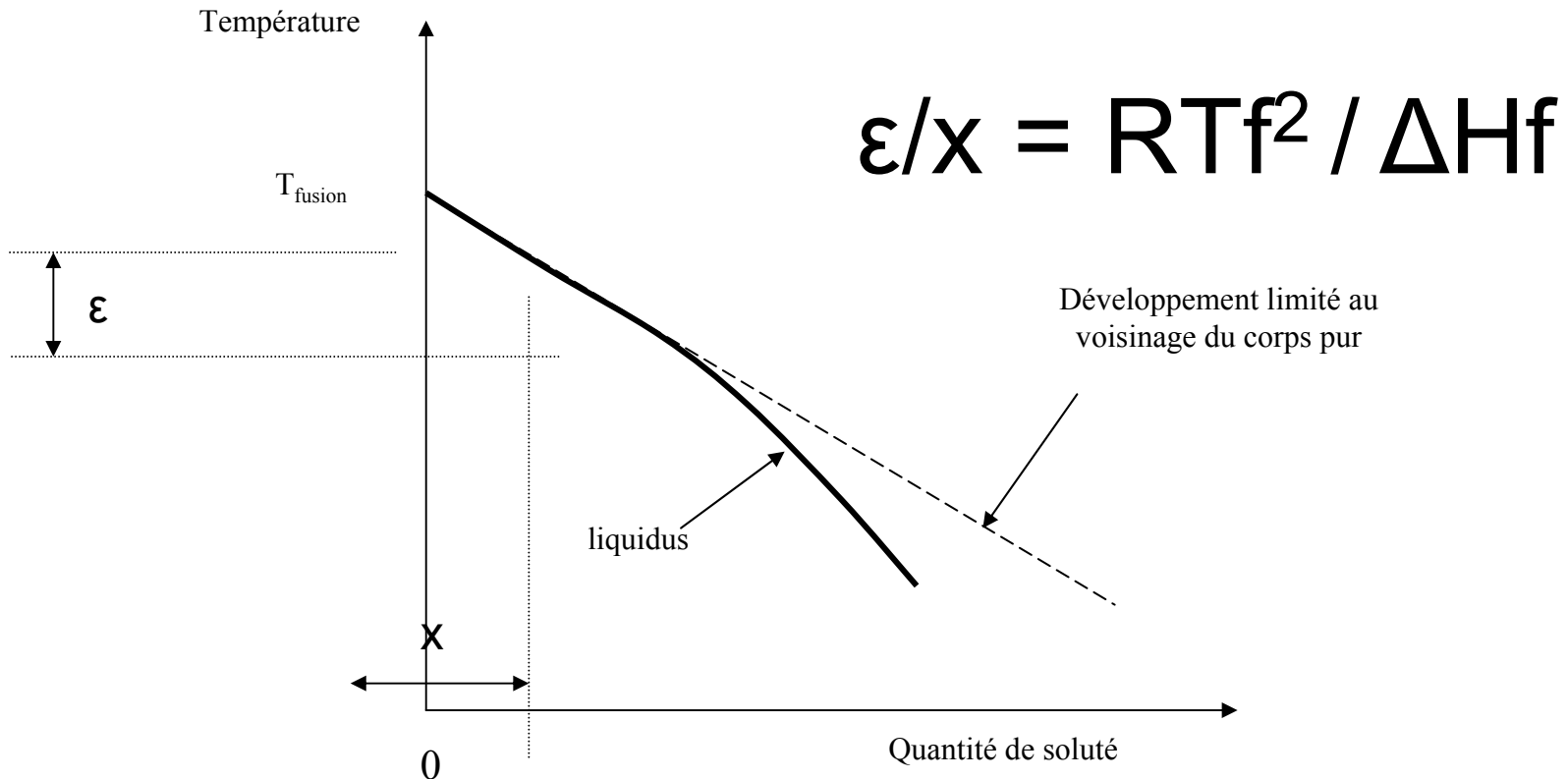
Diagrammes de stabilité des mélanges à deux constituants

- Diagramme de phases binaire



Liquidus près du corps pur

- Comportement idéal du solvant



Equilibre liquide solide

- $A_{\text{pur solide}} \leftrightarrow A_{\text{en solution liquide}}$
- $\Delta G = G_{A \text{ sol liq}} - G^{\circ}_{A \text{ pur sol}} = 0$
- $= G^{\circ}_{A,l} + RT \ln a_A - G^{\circ}_{A,s} = 0$
- $= \Delta G^{\circ}_{\text{fusion}} + RT \ln a_A = 0$

Développement limité

- $RT \ln a_A = RT \ln x_A = RT \ln(1-x) \approx - RT_f x$
*
- $\Delta G^\circ_{\text{fusion}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} - T \Delta S^\circ_{\text{fus}}$
- Au point de fusion du corps pur:
 $\Delta G^\circ_{\text{fusion}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} - T_f \Delta S^\circ_{\text{fus}} = 0$
- Au voisinage de T_f :
 $\Delta G^\circ_{\text{fusion}} = \Delta H^\circ_{\text{fus}} - T \Delta H^\circ_{\text{fus}} / T_f$

Développement limité au voisinage du point de fusion du corps pur

$$\Delta G^\circ_{\text{fusion}} + RT \ln a_A = 0$$

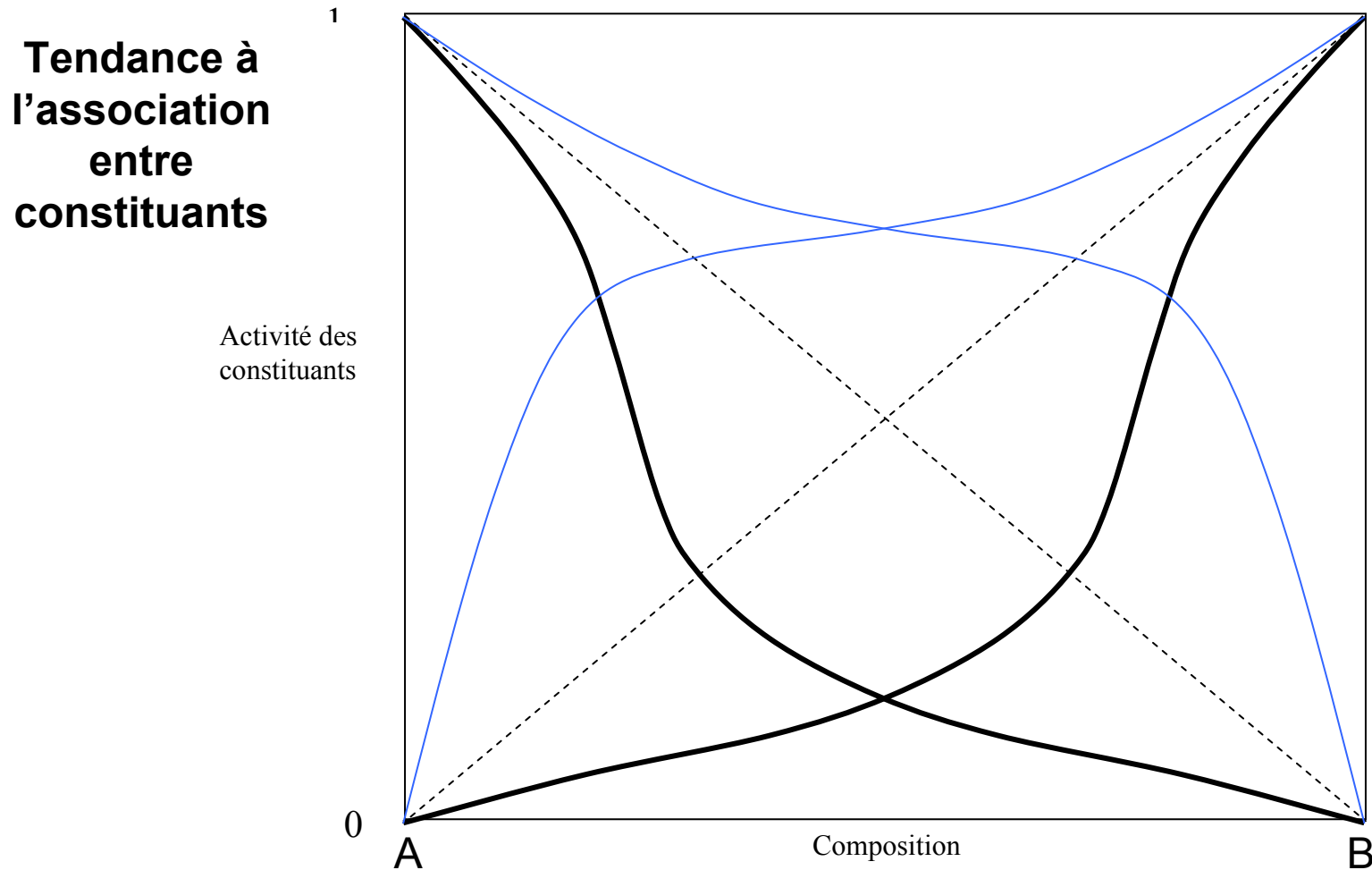
devient:

$$\Delta H^\circ_{\text{fus}} (T_f - T) / T_f - RT_f x = 0$$

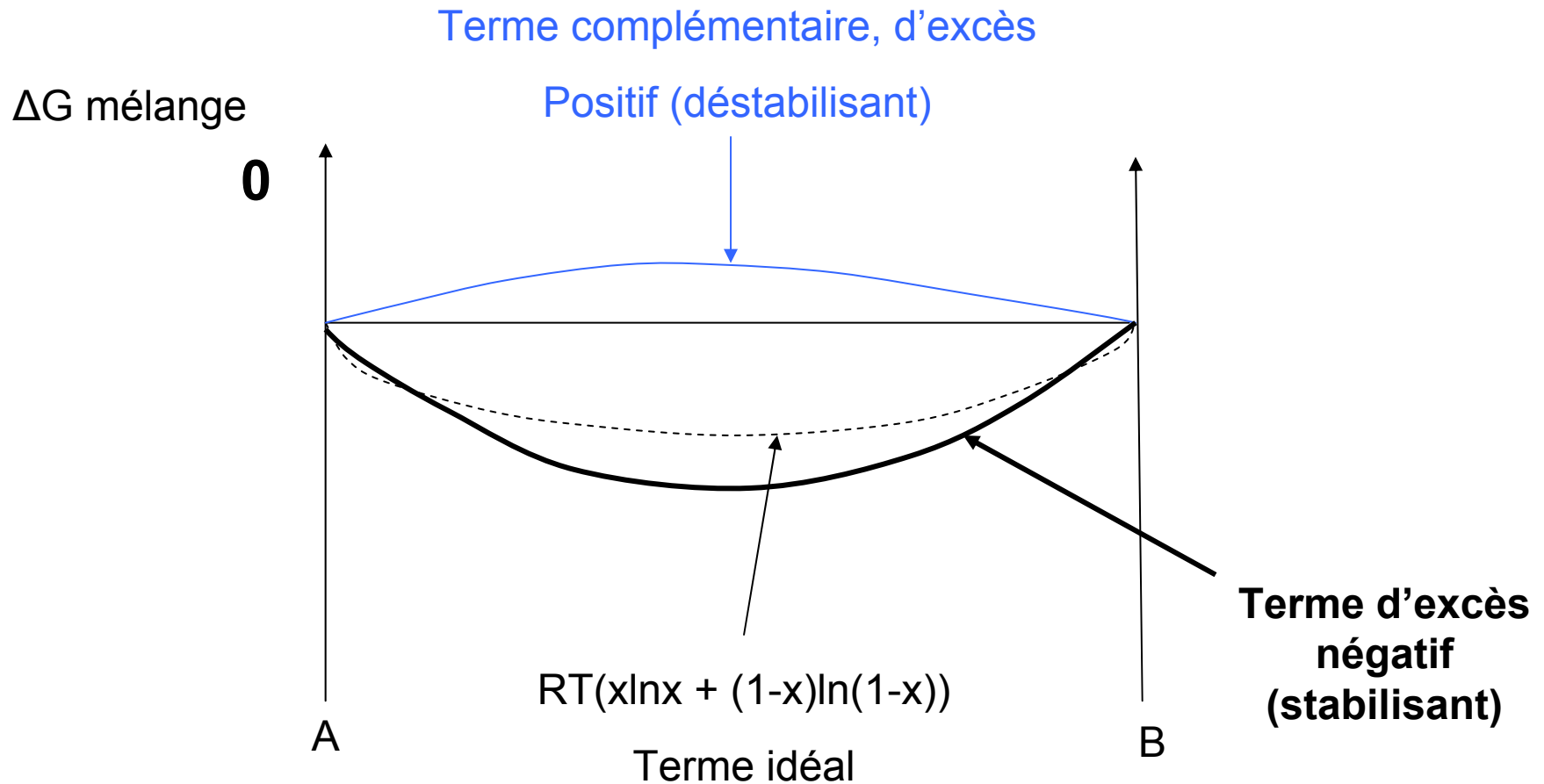
$$\Delta H^\circ_{\text{fus}} \varepsilon = RT_f^2 x$$

$$\varepsilon / x = RT_f^2 / \Delta H_f$$

Evolution des activités

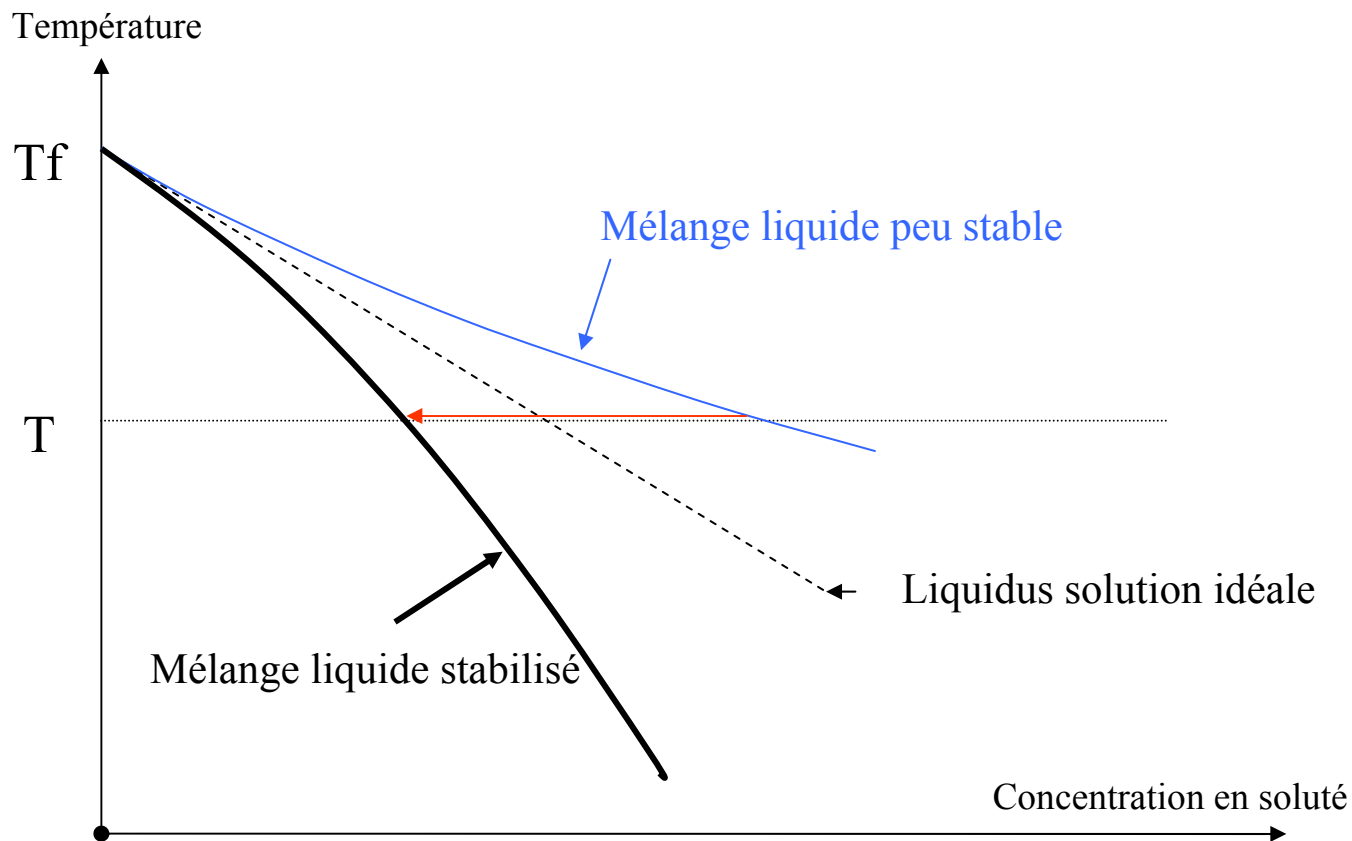


Enthalpie intégrale de mélange

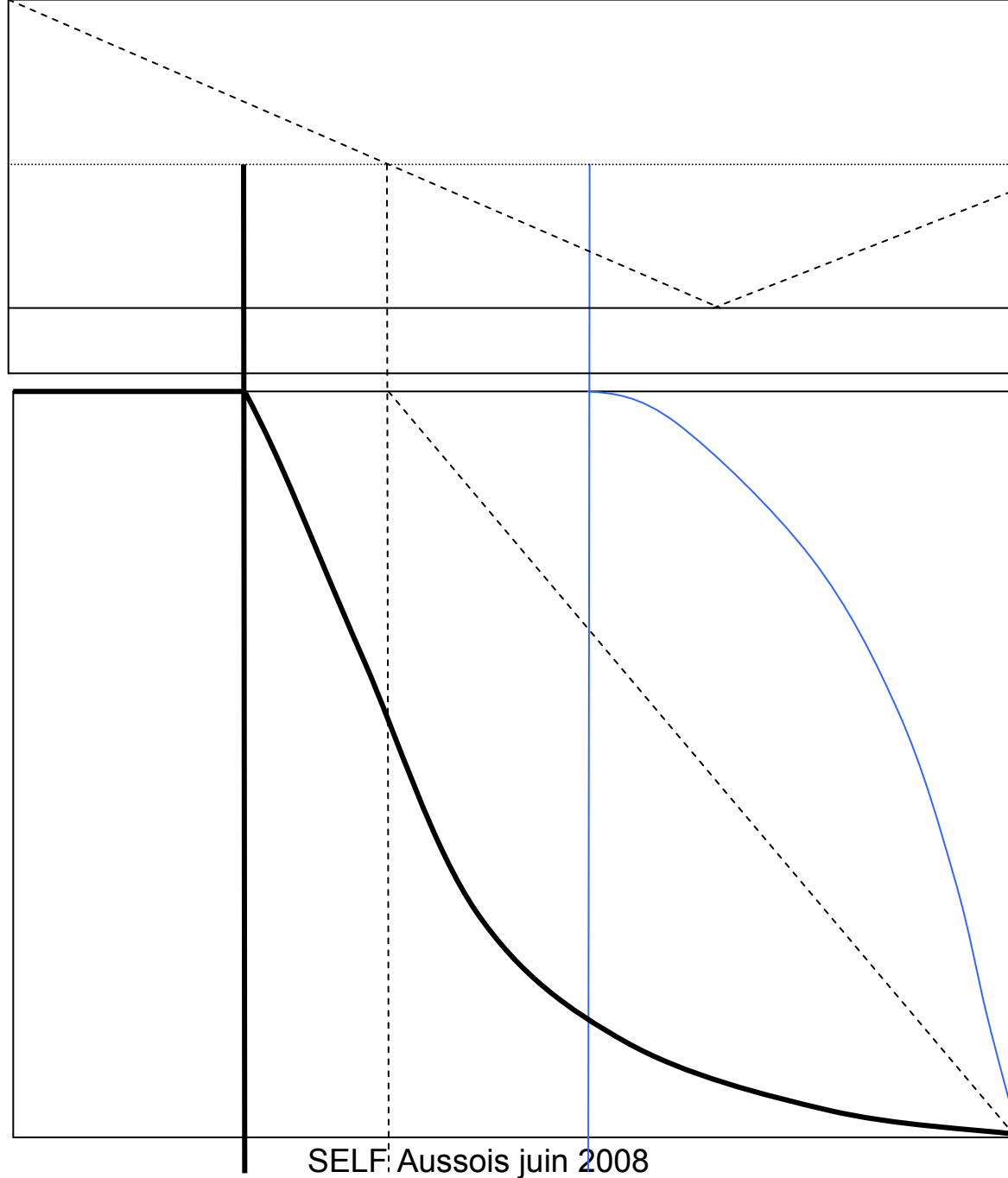


Forme du liquidus

- Activité du solide toujours la même

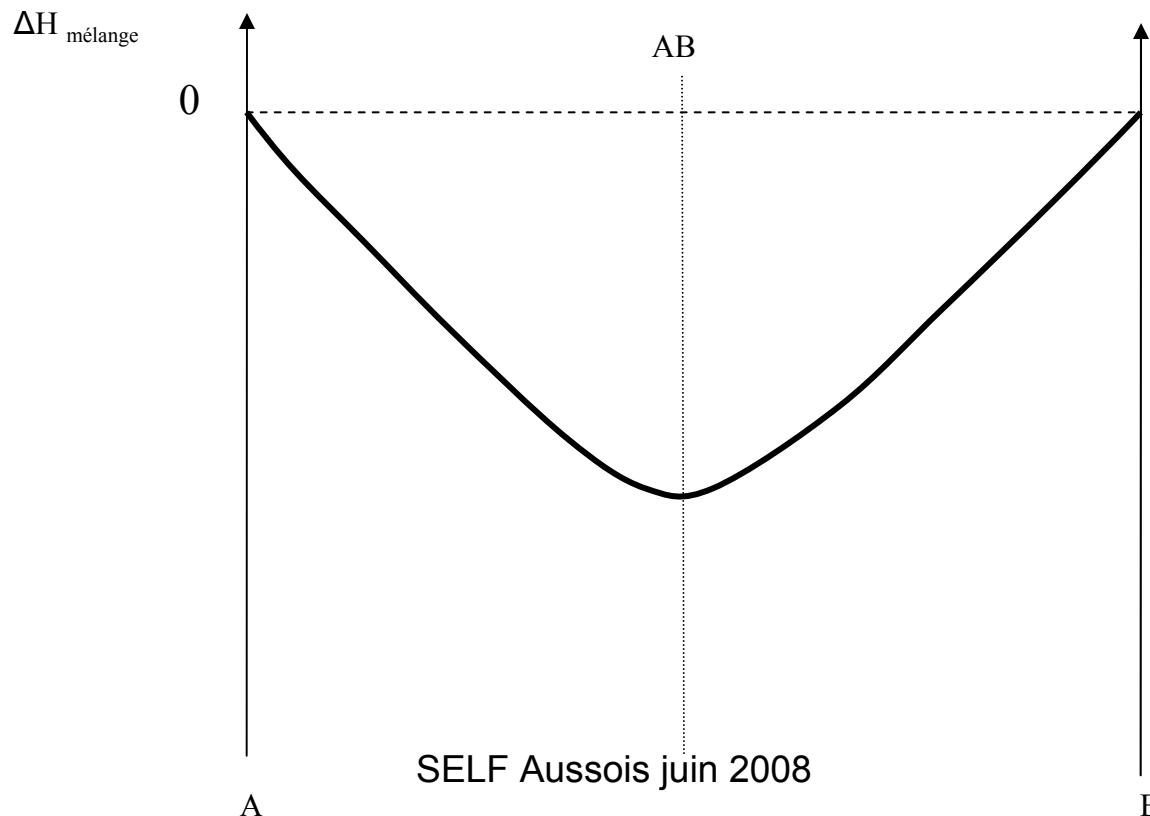


Activité du
solvant référée à
l'état solide



Association (ordre courte distance)

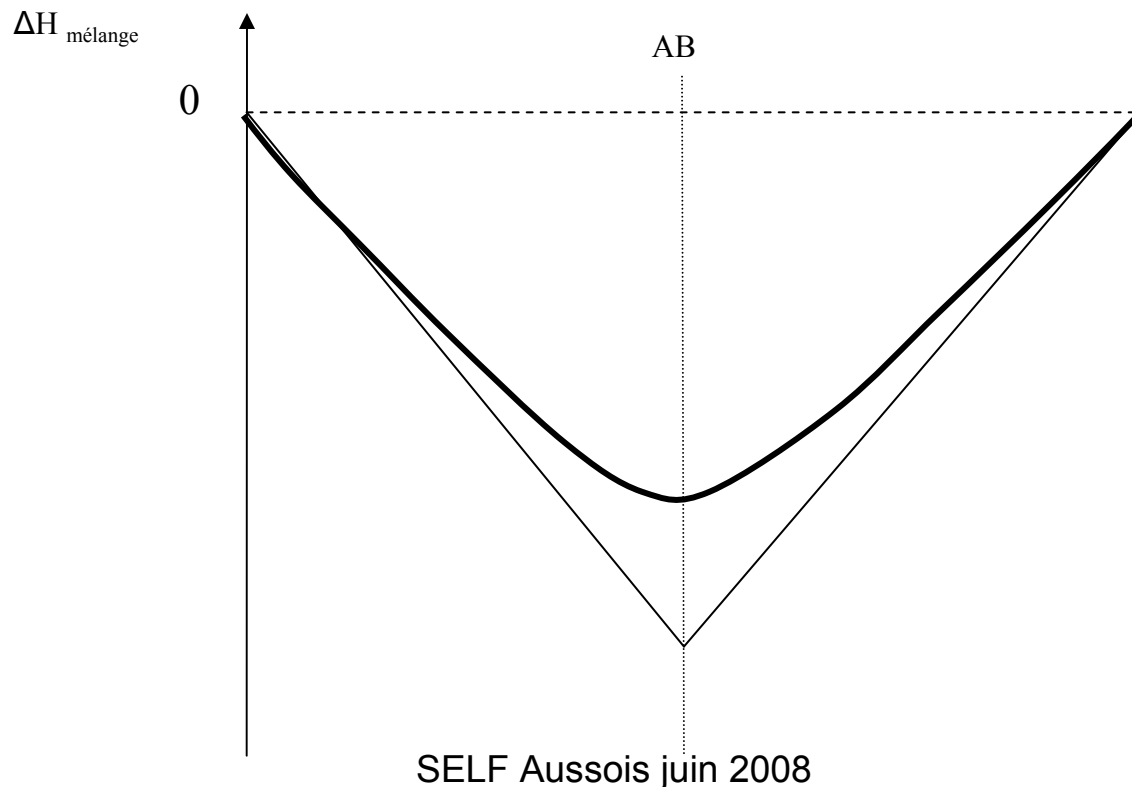
- Stabilité prononcée d'une composition de liquide



Equilibre entre espèces

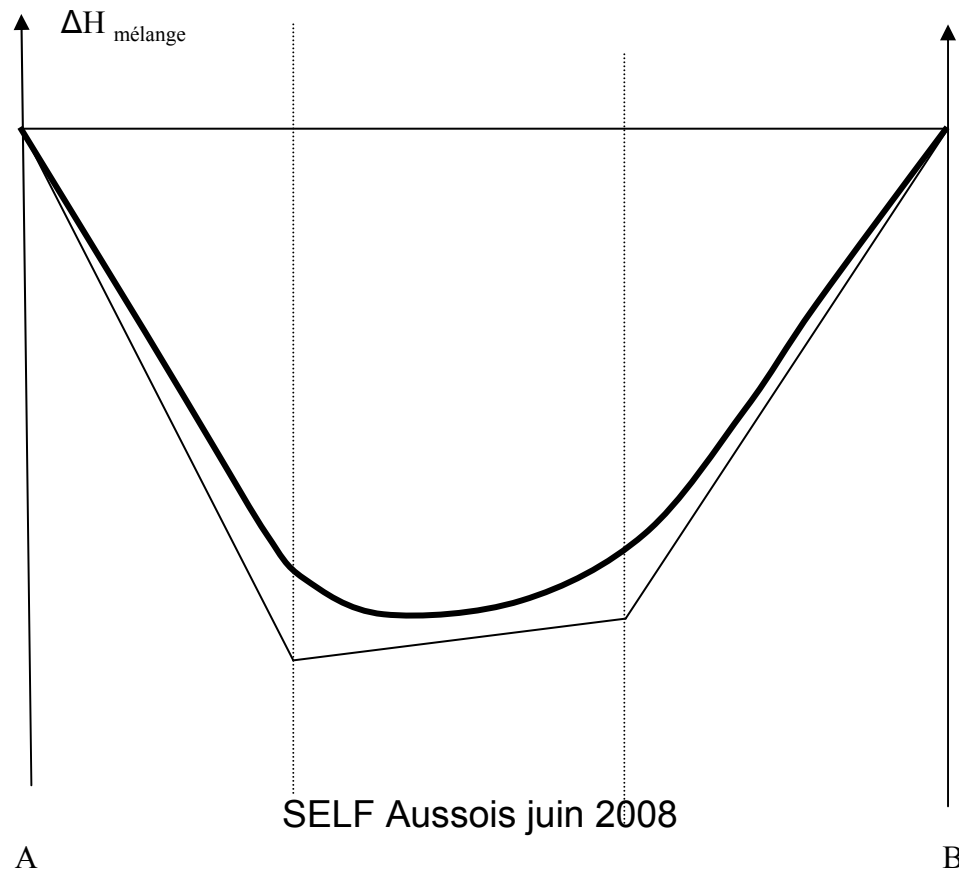
$$A + B \leftrightarrow AB$$

Equilibre quasi chimique



Associations

- Equilibre quasi chimique à deux associations



REFERENCES

- Exigez des références de la part des grandeurs thermodynamiques

ou

- Utilisez des ensembles logiciels+banque de données

Expression de l'activité

- Définition de l'activité:

$$G_i = G^\circ_i + RT \ln a_i \quad \text{état de référence}$$

↑
Indépendant de
la composition

↑
Effet de la
composition

- Dans l'état de référence $a_i = 1$

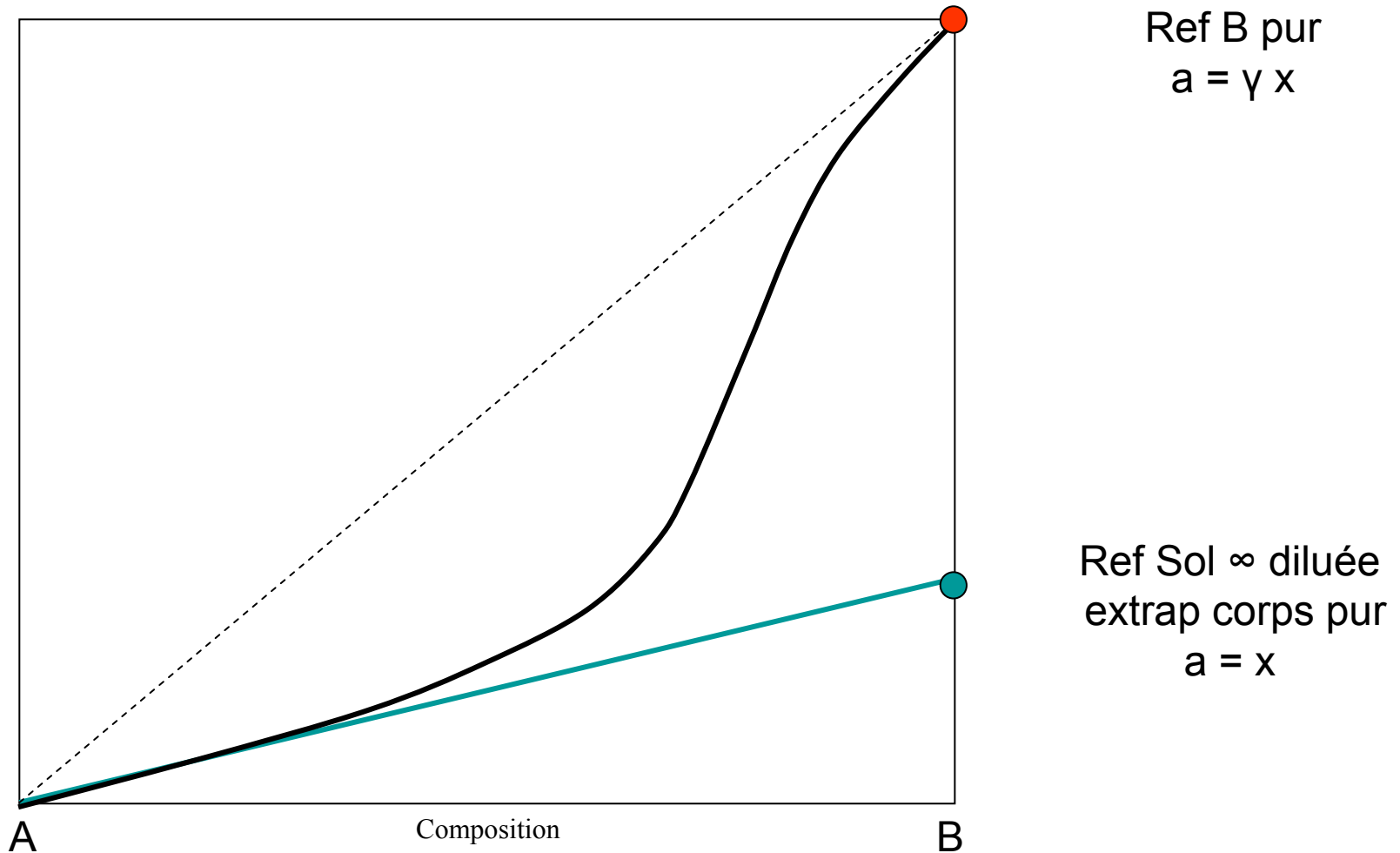
Définition du coefficient d'activité

- $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ variable de composition

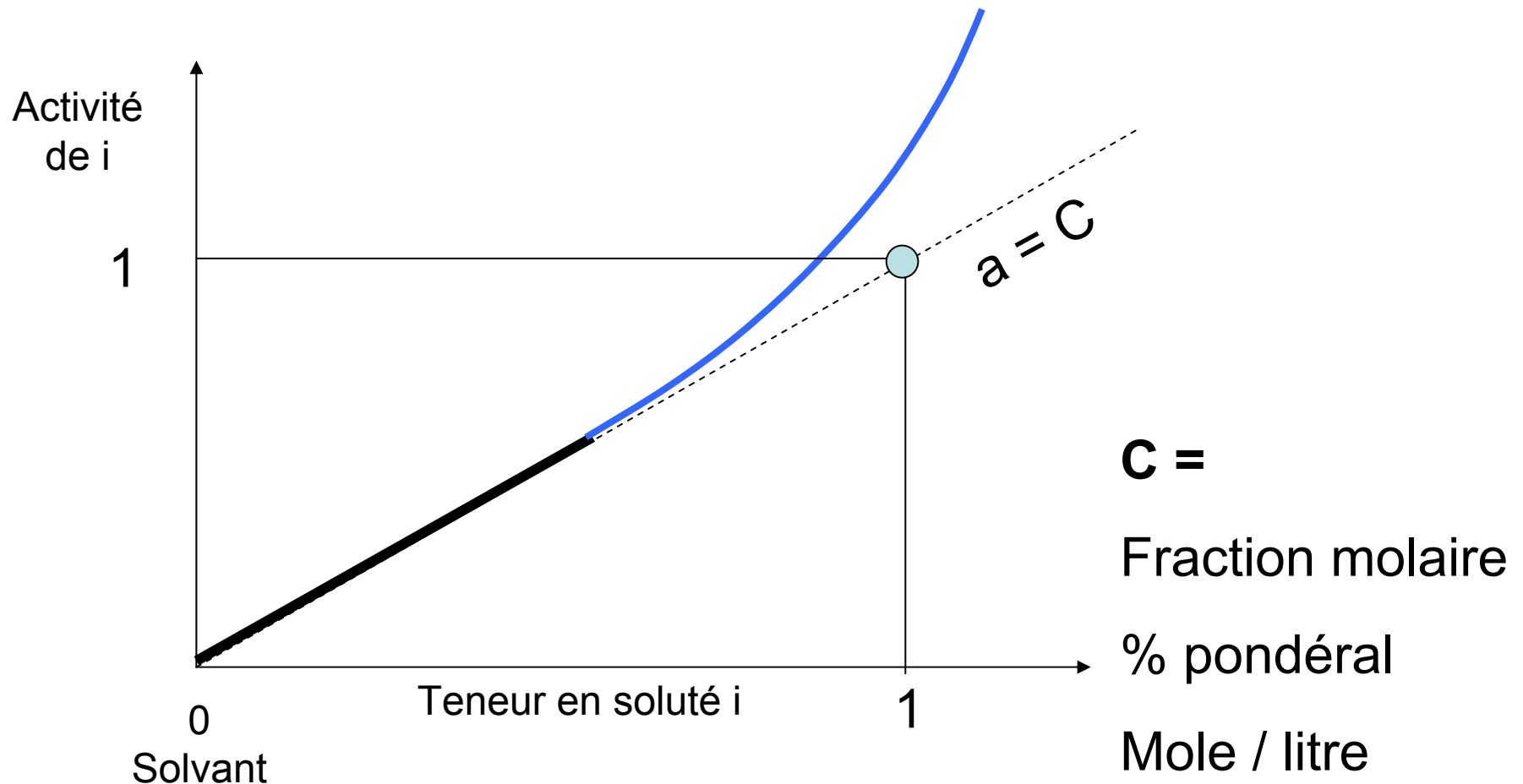
$\gamma \rightarrow 1$ $x_i \rightarrow$ corps pur, si ref corps pur

$\gamma \rightarrow \text{Cste}$ $x_i \rightarrow 0$, tte réf

$a = 1$ dans l'état de référence



$a = 1$ état référence + sol diluées



Changement d'état de référence

- Fraction molaire – corps pur / solution diluée

- $G_{i(\text{en solution})} = G^{\circ}i_{(i \text{ pur, m\^e \^et}at)} + RT \ln a_{i_p}$
- $G_{i(\text{en solution})} = G^{\circ}i_{(i \text{ dil } \infty \text{ ds } j)}^{\infty} + RT \ln a_{i_d} \quad (a_{i_d} = x_i)$

*

- $RT \ln a_{i_p} - RT \ln a_{i_d} = G^{\circ}i_{(i \text{ dil } \infty \text{ ds } j)}^{\infty} - G^{\circ}i_{(i \text{ pur, m \^e t}at)}$

$$i \text{ pur} \rightarrow i \text{ sol. } \infty \text{ dil. ds } j \quad \Delta G^{\circ}_{\text{dissolution}}$$

Changement d'état de référence

- Fraction molaire/pourcentage pondéral
Solutions diluées

Activité s'exprimant en % $G_i = G^{\circ 1\%i} + RT \ln(\%i)$

Activité s'exprimant en fraction molaire $G_i = G^{\circ \infty i} + RT \ln x_i$
*

$$G^{\circ \infty i} - G^{\circ 1\%i} = RT \ln(100M_i/M_j)$$

Electrodes de référence

Electrode Ag / AgCl / Cl⁻

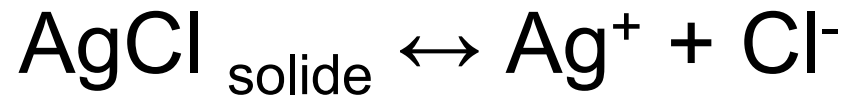


$$G_{\text{Ag}^+} + G_{\text{e}^-} - G_{\text{Ag}} + F E_{\text{s}} - F E_{\text{e}} = 0$$



$$G^\circ_{\text{Ag}^+} + RT \ln a_{\text{Ag}^+}$$

Stabilisation de l'électrode



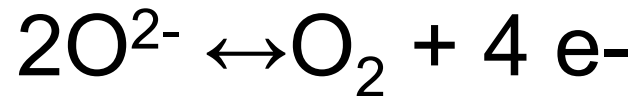
a_{Ag^+} stable si a_{Cl^-} stable mais pont ionique

Electrode de référence

- $\text{Ni} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{NiO} + 2 \text{e}^-$
- $2 (\text{G}_\text{e} - 2 F \text{E}_\text{e}) + \text{G}_{\text{NiO}} - \text{G}_{\text{Ni}} - (\text{G}_{\text{O}^{2-}} - 2 F \text{E}_\text{s}) = 0$
- $\text{E}_\text{e} - \text{E}_\text{s} = (2 \text{G}_\text{e} + \text{G}_{\text{NiO}} - \text{G}_{\text{Ni}} - \text{G}_{\text{O}^{2-}})/2F$

\downarrow
stable si $a_{\text{O}^{2-}}$ stable

Electrode à gaz



- $4 (\text{Ge} - F \text{Ee}) + G_{\text{O}_2} - 2 (G_{\text{O}_2^-} - 2 F \text{Es}) = 0$
- $\text{Ee} - \text{Es} = (4 \text{Ge} + G_{\text{O}_2} - 2 G_{\text{O}_2^-})/4F$
- $= \text{Cste} + RT/4F \ln P_{\text{O}_2} - RT/2F \ln a_{\text{O}_2^-}$

Présentation des calculs d'Equilibre

- Diagrammes de coefficients de partage à l'équilibre
- Diagrammes de prédominance
- Diagrammes tension- potentiel
- Approche CALPHAD

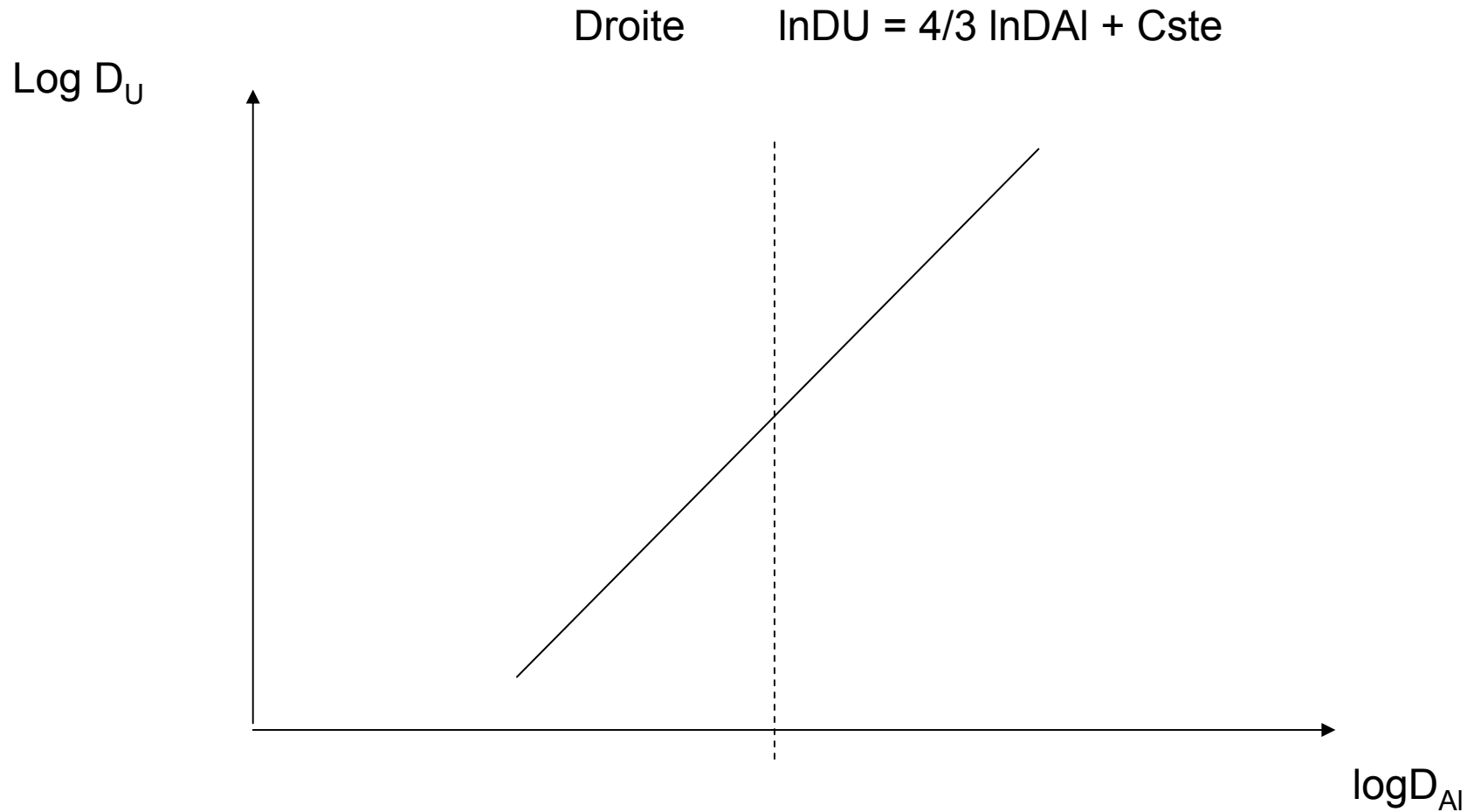
Coefficients de partage

- $3\text{UF}_4 + 4\text{Al} \rightarrow 4\text{AlF}_3 + 3\text{U}$
- $\Delta G^\circ + 3RT \ln a_{\text{U}} + 4RT \ln a_{\text{AlF}_3} - 3RT \ln a_{\text{UF}_4} - 4RT \ln a_{\text{Al}} = 0$
- On exprime les activités en fraction molaire (par exemple) et on prend pour état de référence:
les solutions ∞ diluées pour U et UF₄,
les solutions voisines pour Al et AlF₃
- $3 \ln x_{\text{U}} + 4 \ln x_{\text{AlF}_3} - 3 \ln x_{\text{UF}_4} - 4 \ln x_{\text{Al}} = \text{Cste}$

Equilibre

- $3\ln x_U + 4\ln x_{AlF_3} - 3\ln x_{UF_4} - 4\ln x_{Al} = \text{Cste}$
- $D_U = x_U / x_{UF_4}$ et $D_{Al} = x_{Al} / x_{AlF_3}$
- Droite: $3 \ln D_U - 4 \ln D_{Al} = \text{Cste}$

Potentiel tamponné



Les fortes concentrations de Al et AlF₃ tamponnent l'équilibre

Coefficient de séparation

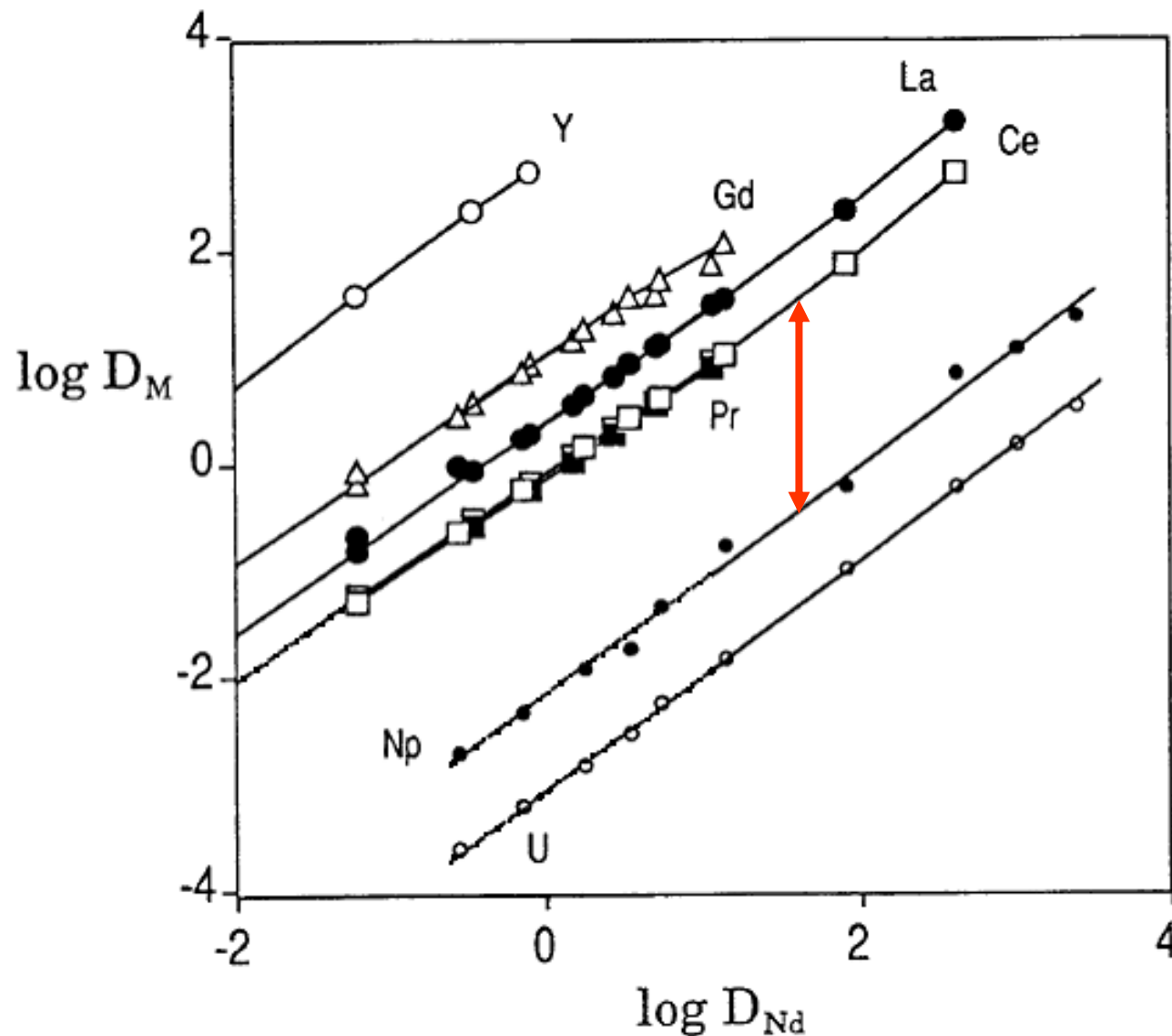
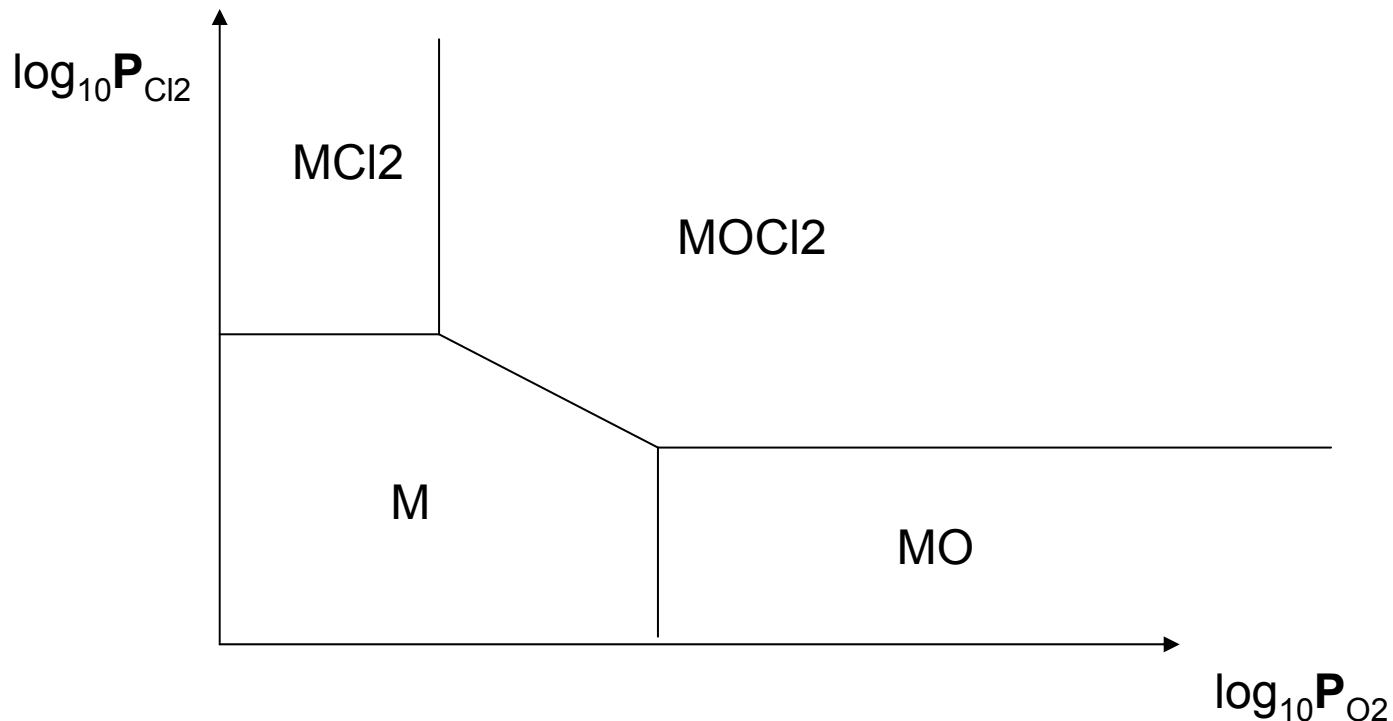


Diagramme d'équilibre des phases

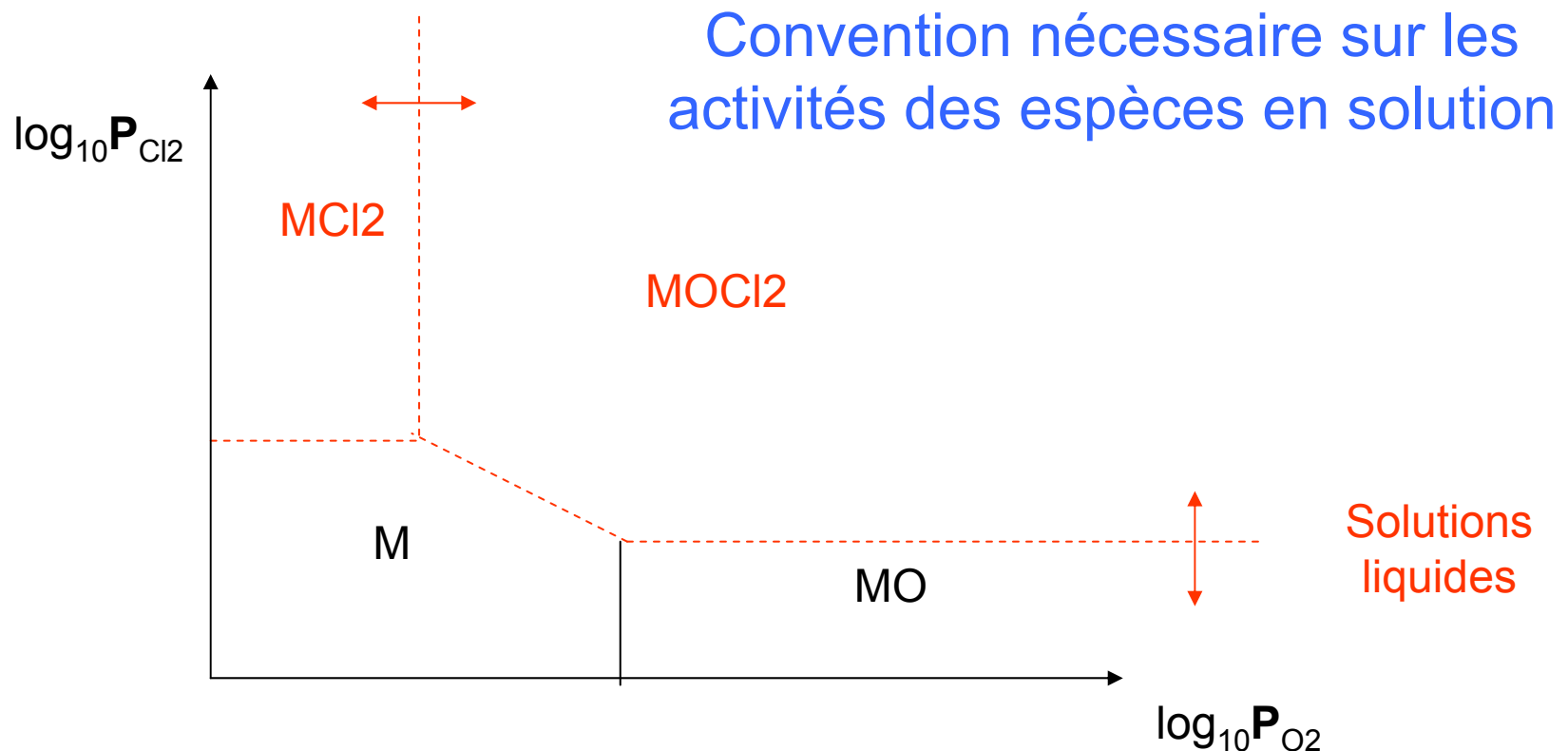
- Diagrammes potentiel-potentiel de stabilité de phases.



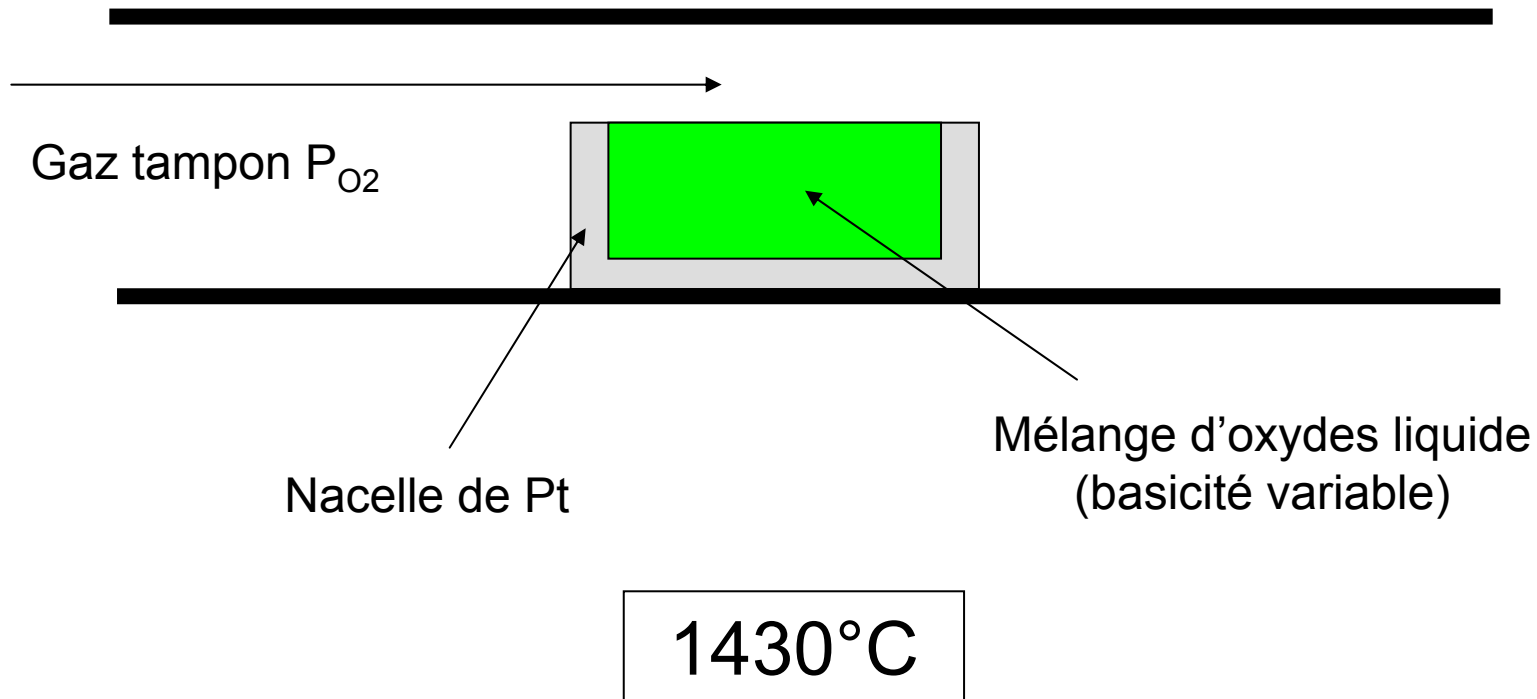
Ternaire M-O₂-Cl₂

- On fixe T et P
- $V = 3 - \varphi$
 - 1 phase = surface
 - 2 phases = ligne
 - 3 phases = point
- En potentiel les relations d'équilibre sont linéaires

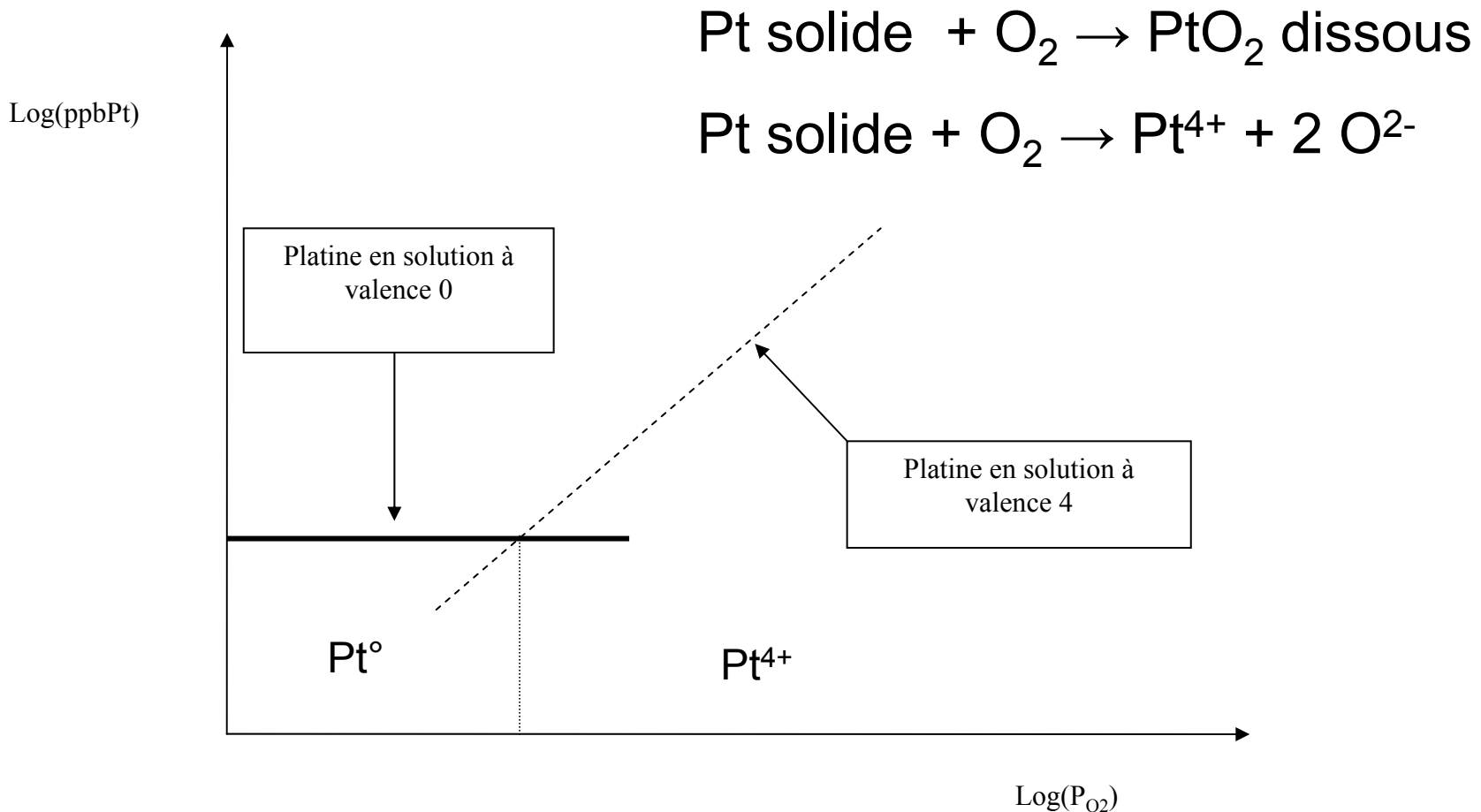
Diagramme de prédominance d'espèces en solution



Solubilité du Pt dans un magma

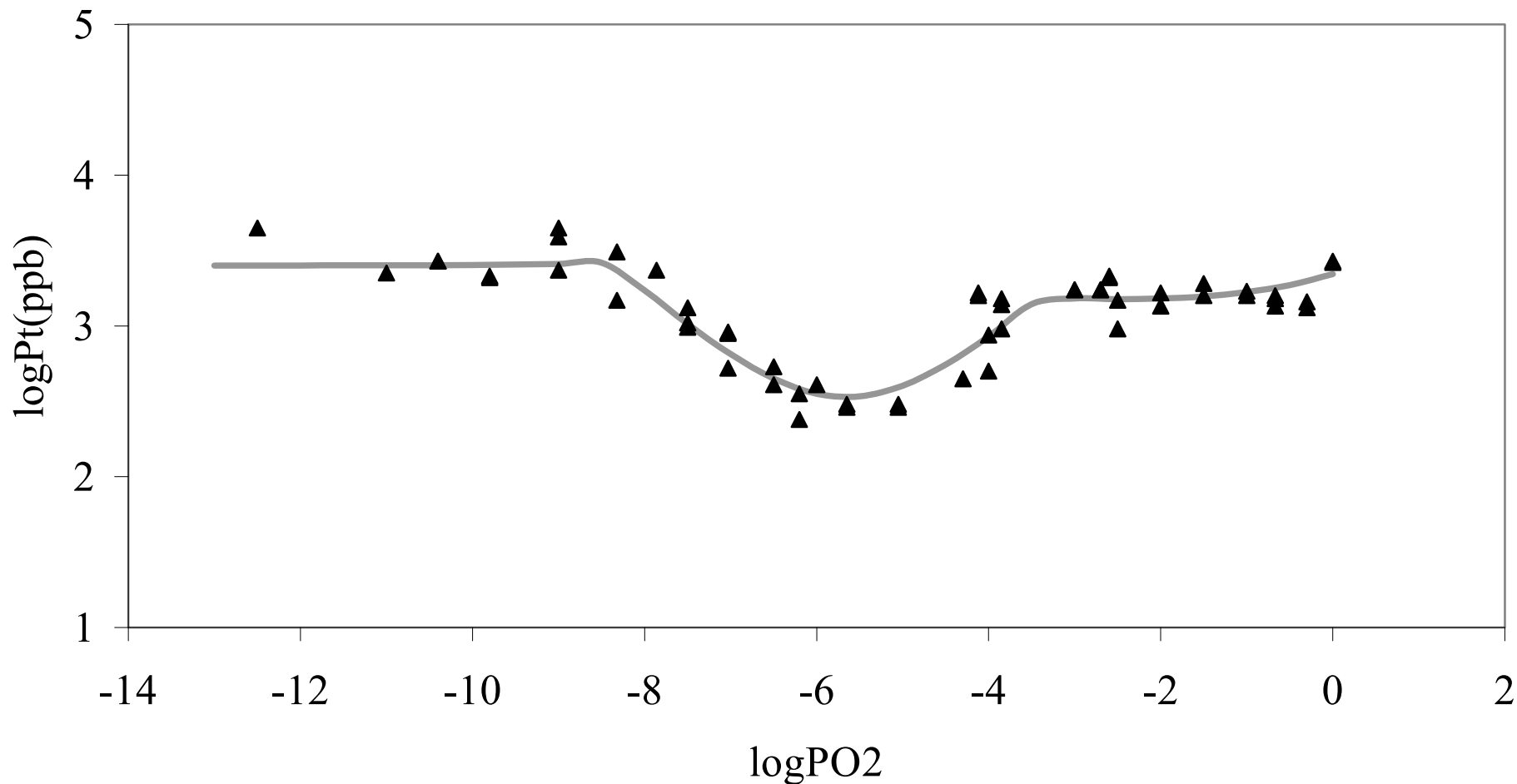


Solubilité du Pt dans CaO-Al₂O₃-SiO₂ liquide à 1430°C



Résultats expérimentaux

Pt-C10



SELF Aussois juin 2008

Interprétation

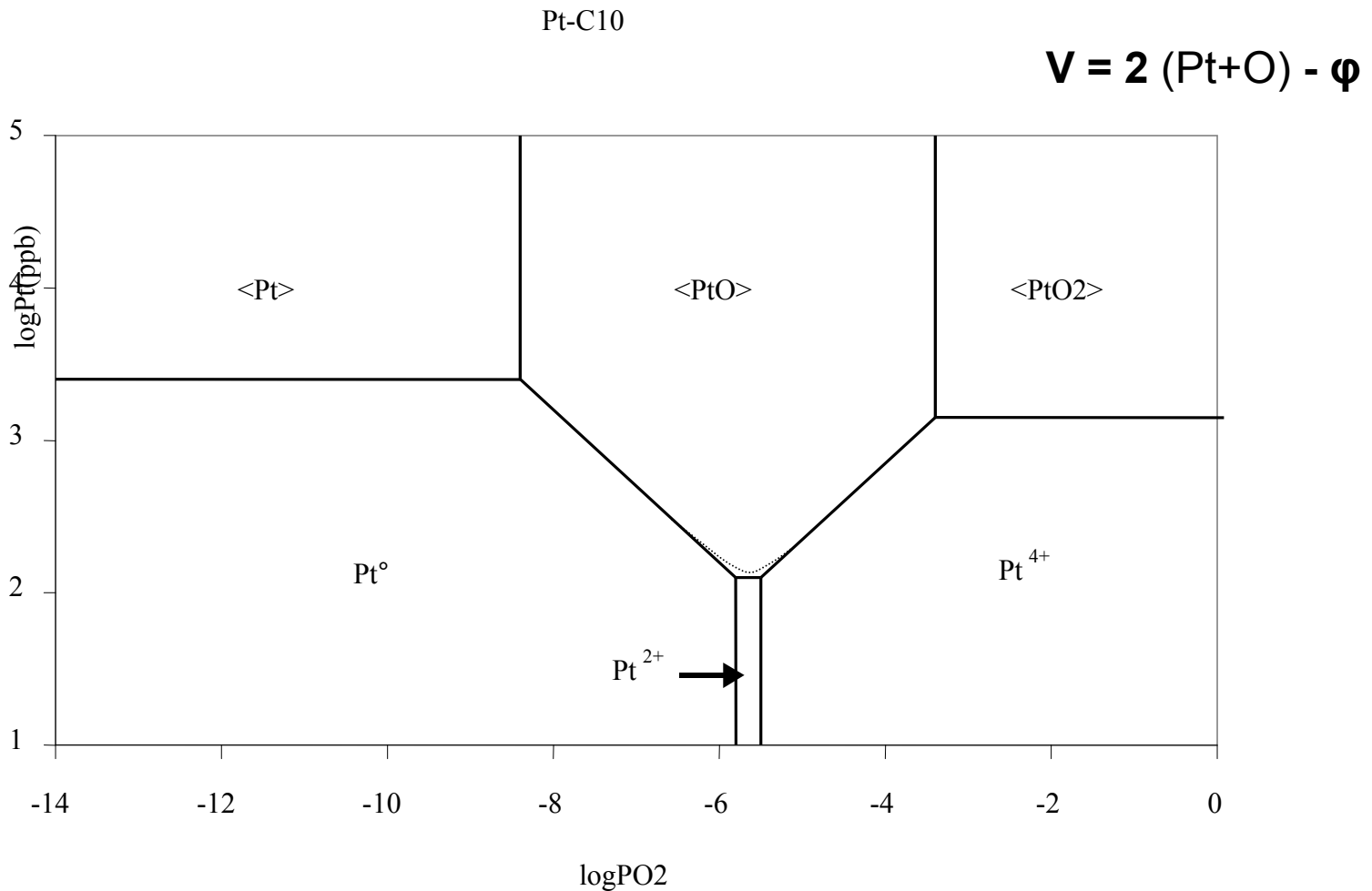
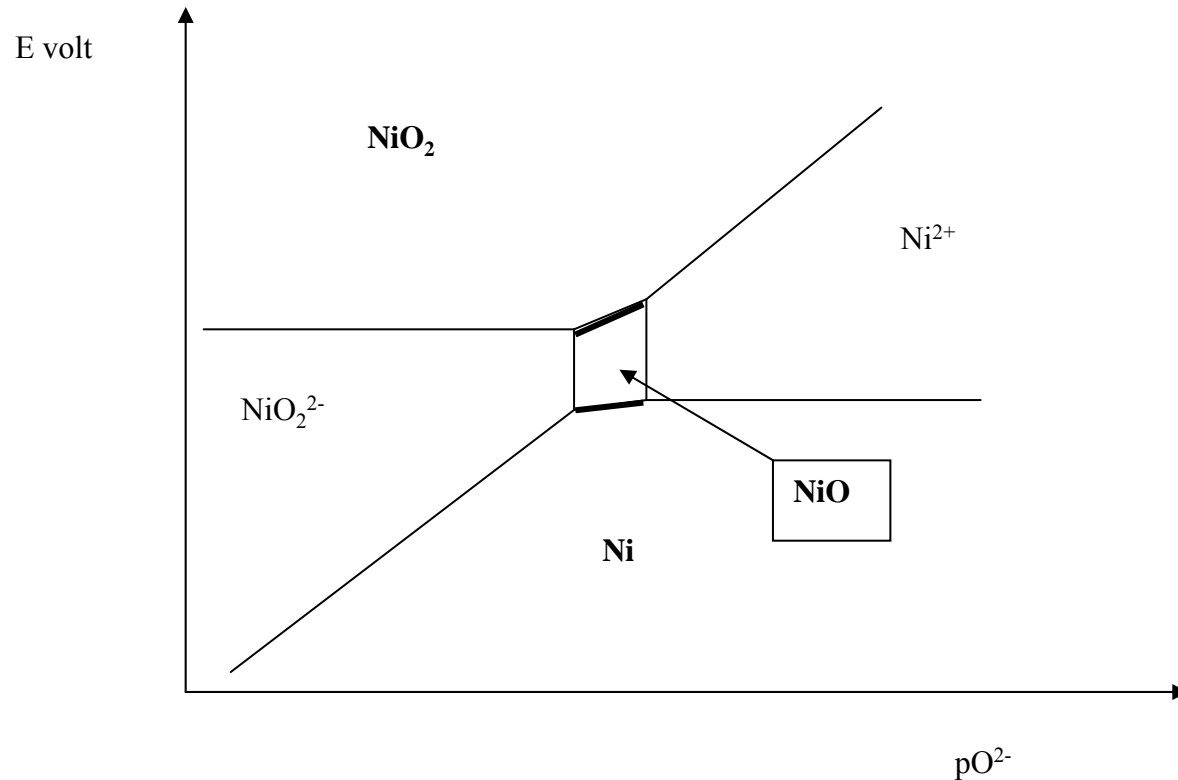


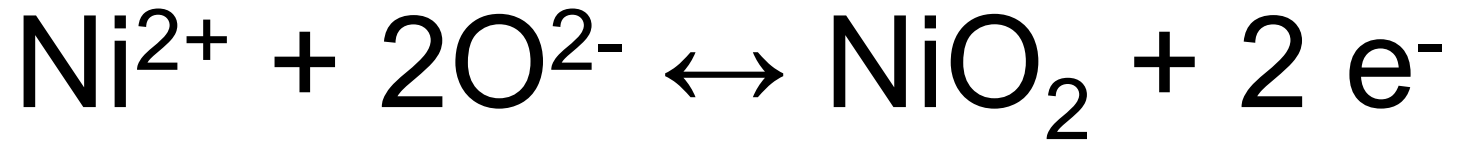
Diagramme tension potentiel

- Electrode de Ni dans un bain NaOH-KOH

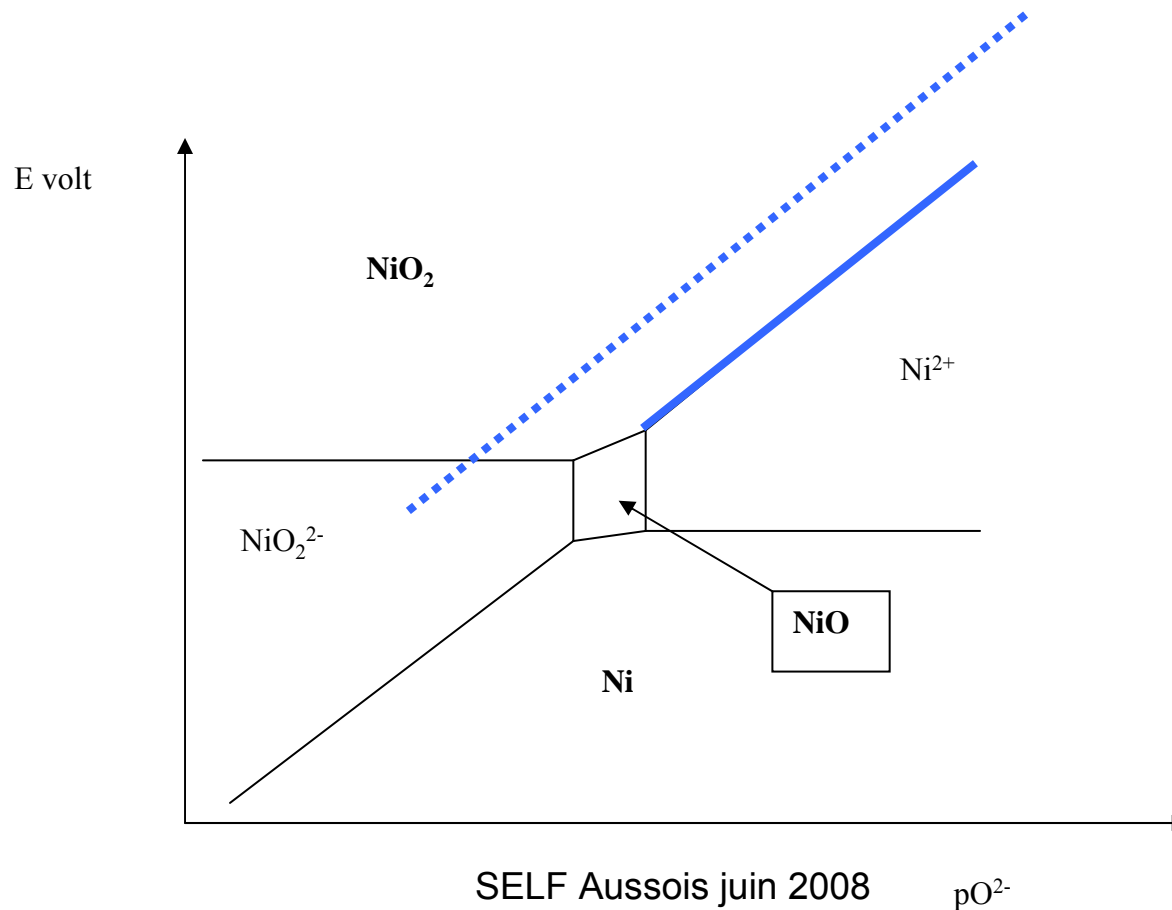


Tension électrode - bain de sel

- $\text{Ni}^{2+} + 2\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{NiO}_2 + 2\text{e}^-$
- $2 \tilde{G}\text{e}^- + G\text{NiO}_2 - 2 \tilde{G}\text{O}^{2-} - \tilde{G}\text{Ni}^{2+} = 0$
- $2 G\text{e} + G\text{NiO}_2 - 2 G\text{O}^{2-} - G\text{Ni}^{2+} = 2 F (E\text{e} - E\text{s})$
- $G\text{Ni}^{2+} = G^\circ\text{Ni}^{2+} + RT\log(\text{Ni}^{2+}) \rightarrow$ concentration standard
- $G\text{O}^{2-} = G^\circ\text{O}^{2-} + RT\log(\text{O}^{2-}) = G^\circ\text{O}^{2-} - RTp\text{O}^{2-}$



- $2 F (E_e - E_s) = \Delta G^\circ - RT \log (\text{Ni}^{2+}) + 2RT \text{pO}^{2-}$



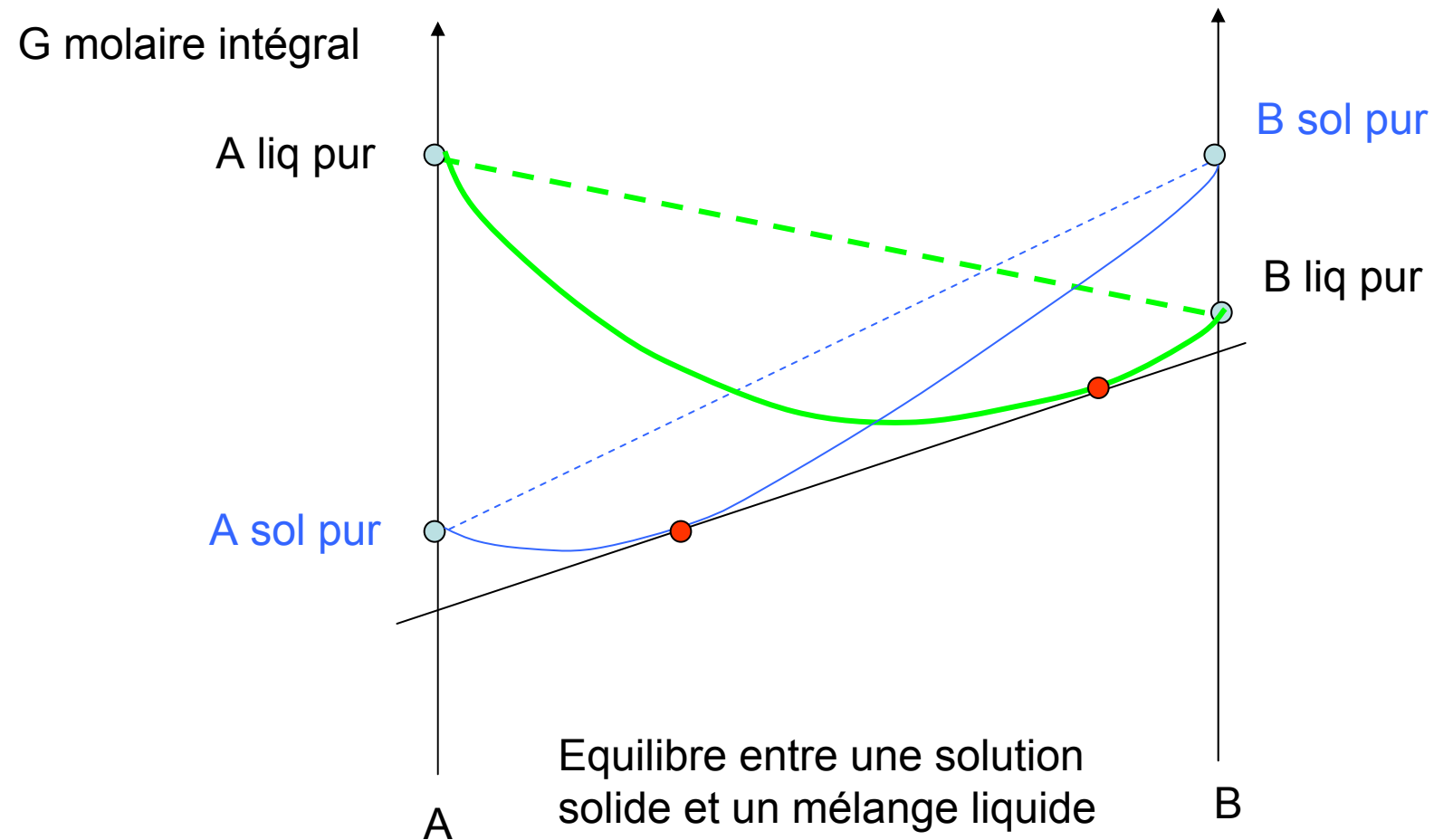
Approche CALPHAD

- Calculs de diagrammes de phases.
CALculation of PHAse Diagrams
- Représentation polynomiale des grandeurs de mélange.
- Constitution de banques de données cohérentes.

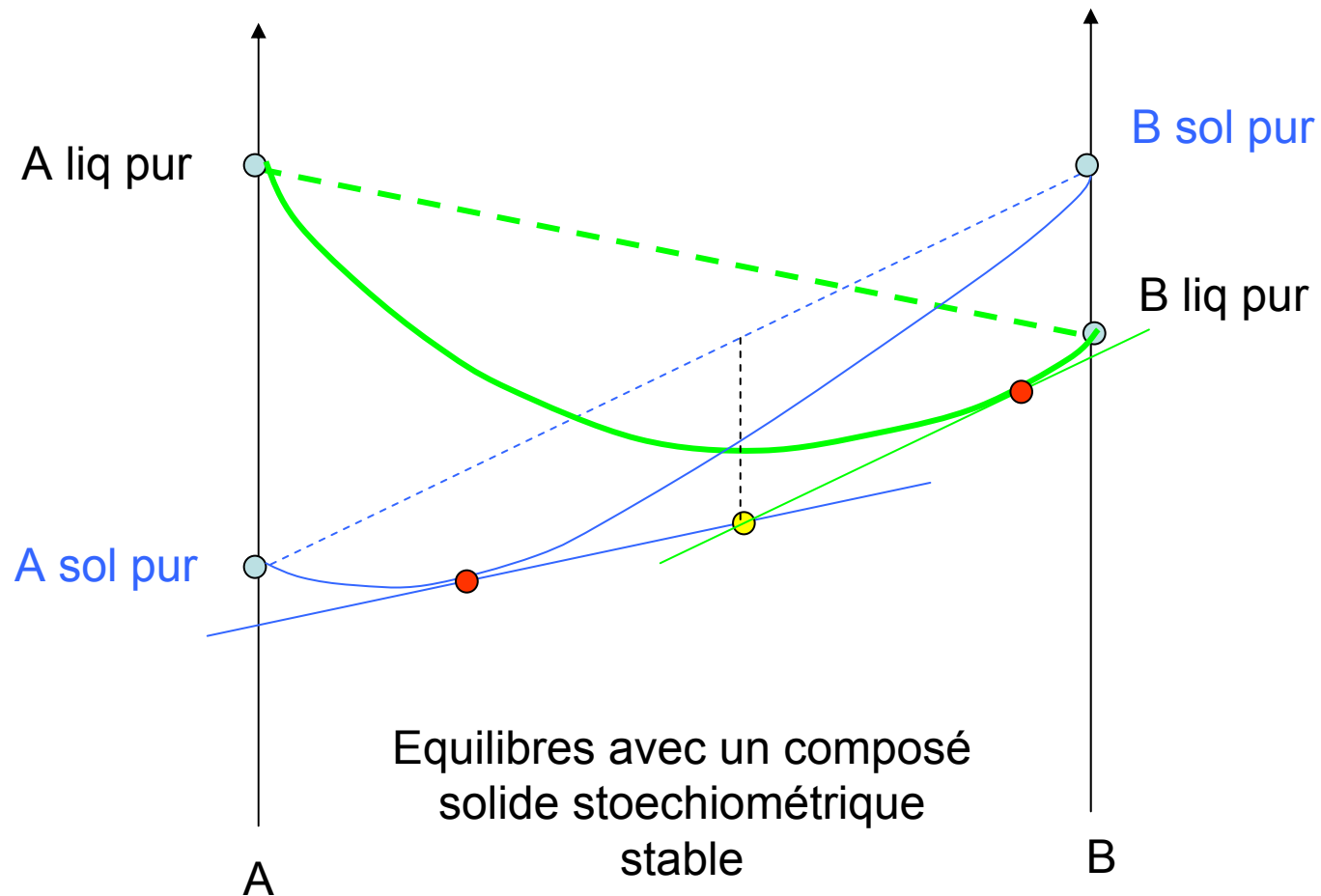
Représentation polynomiale des ΔG d'excès de mélange

- $\Delta G^{xs} = x(1-x)P(x)$ binaire
- $\Delta G^{xs} = x(1-x)\lambda$ solutions « régulières »
- $\Delta G^{xs} = x(1-x)$ Polynomes de Redlich-Kister

Minimisation de G du système



Phases métastables



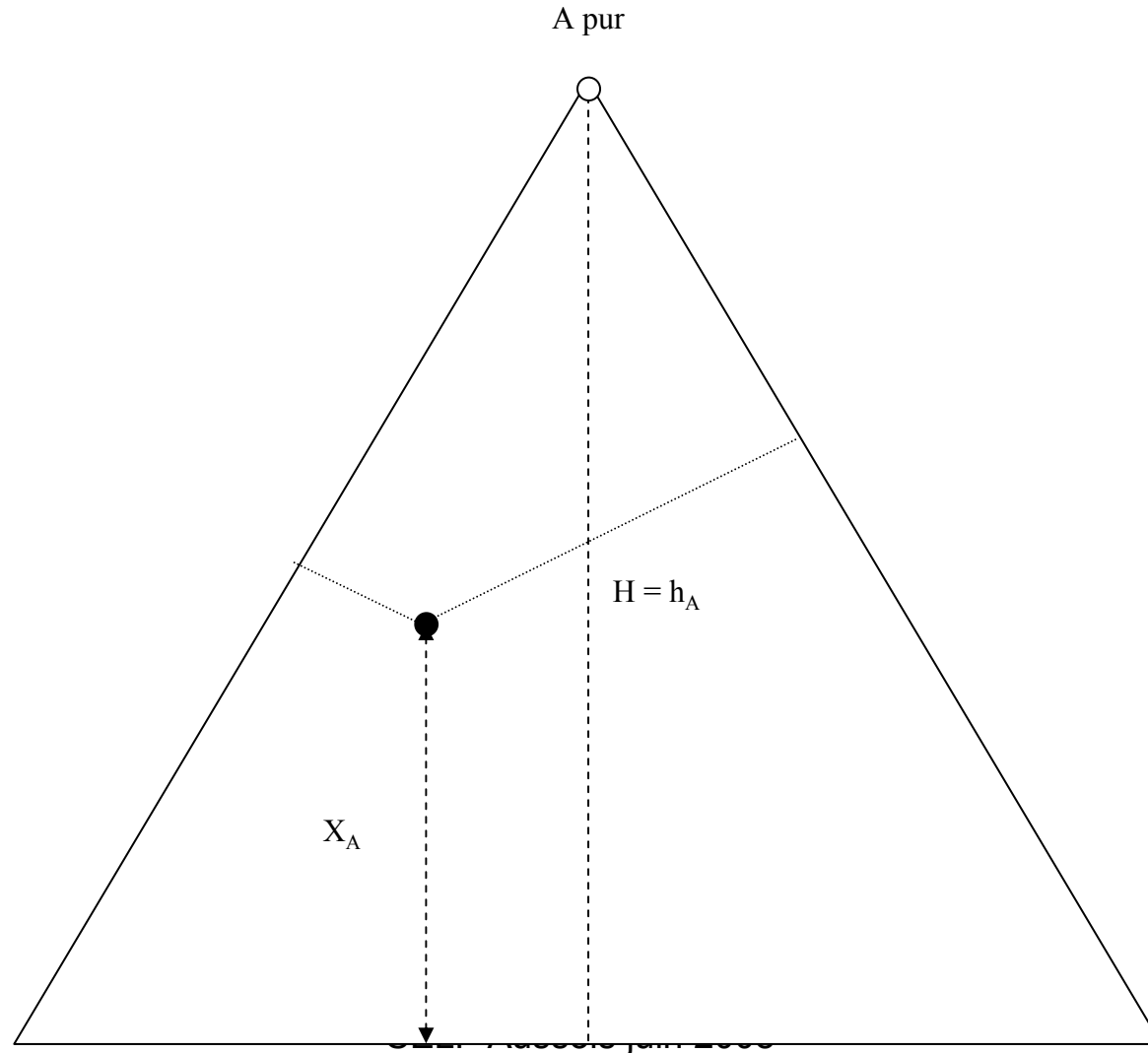
Représentation et estimation

- Effet prédominant des interactions binaires
- Effet prédominant des enthalpies de mélange

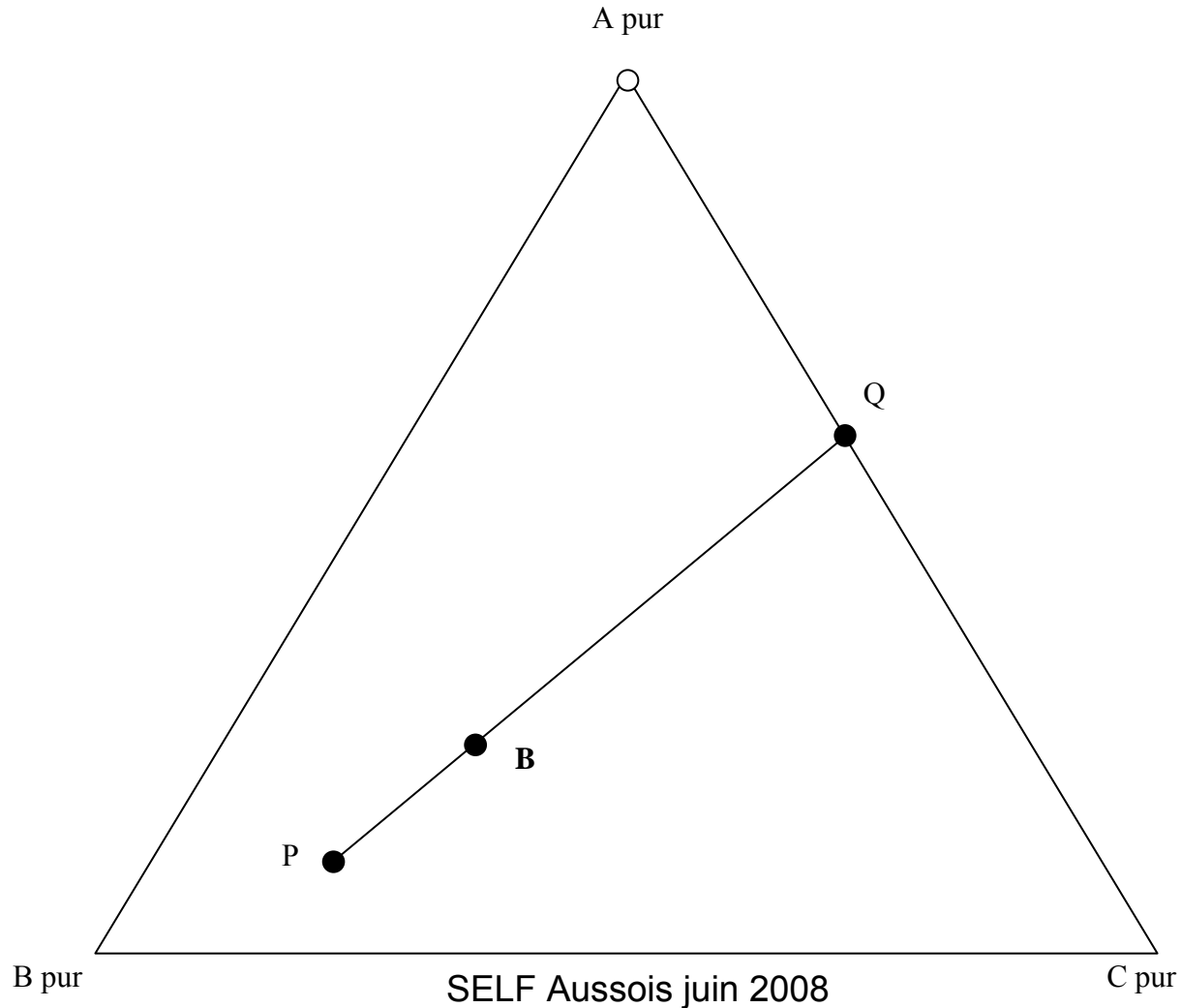
TERNAIRES

- Règle du barycentre
- Interchange
- Prédominance en solution

Représentation d'une composition

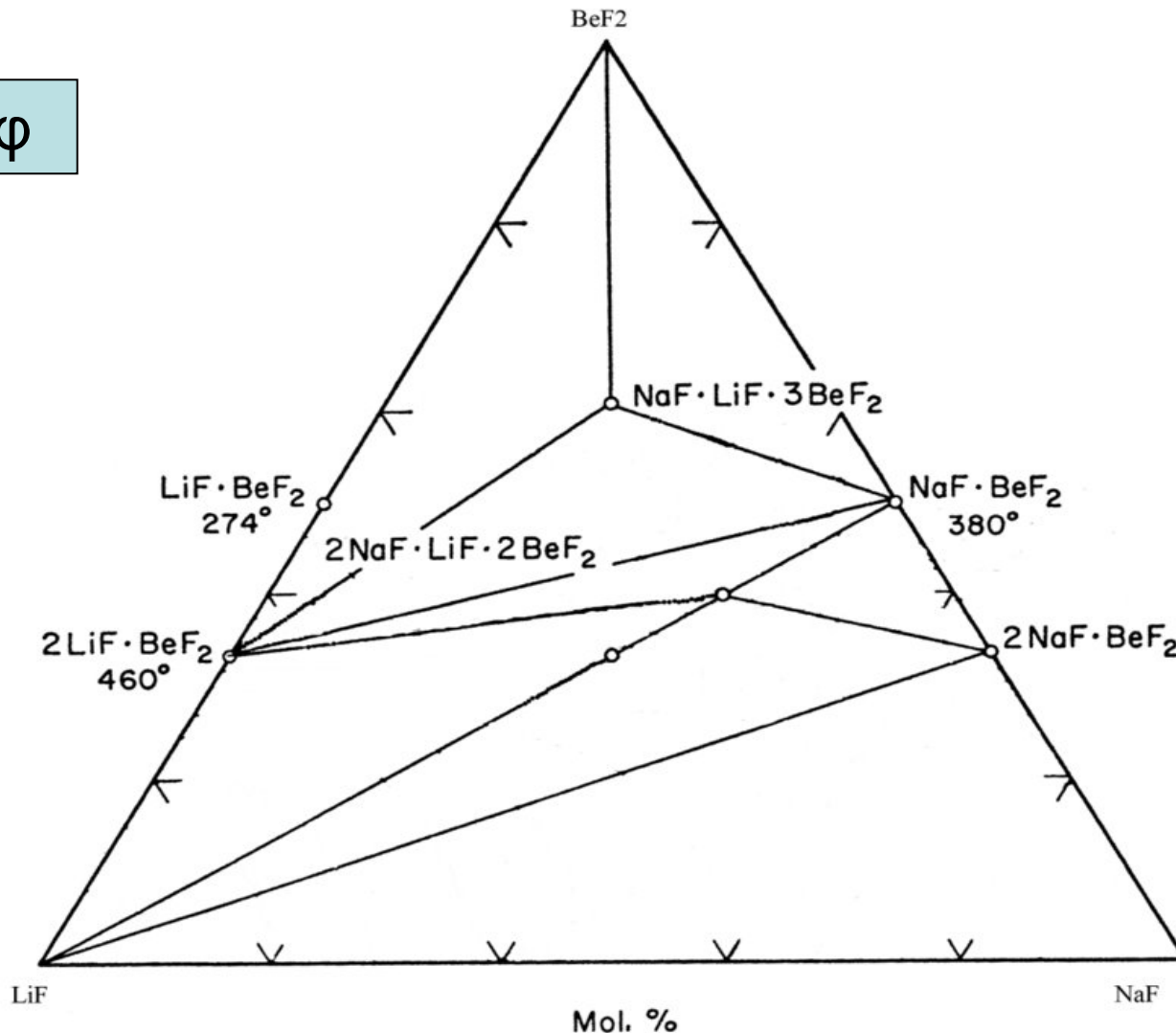


$$X_B = \text{fract}_P \cdot x_P + \text{fract}_Q \cdot x_Q$$

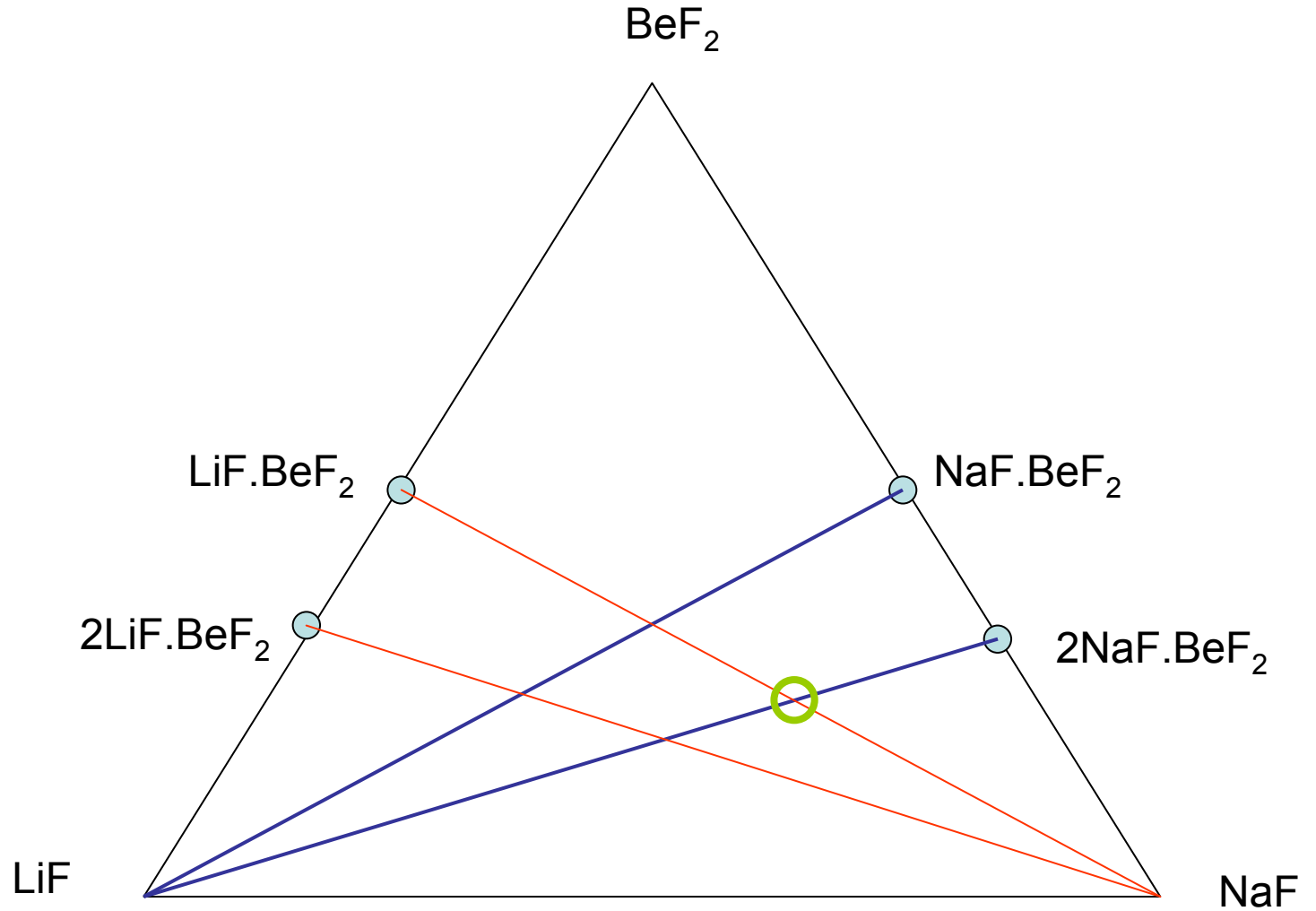


Découpage en sous ternaires à basses températures

$$V = 3 - \varphi$$

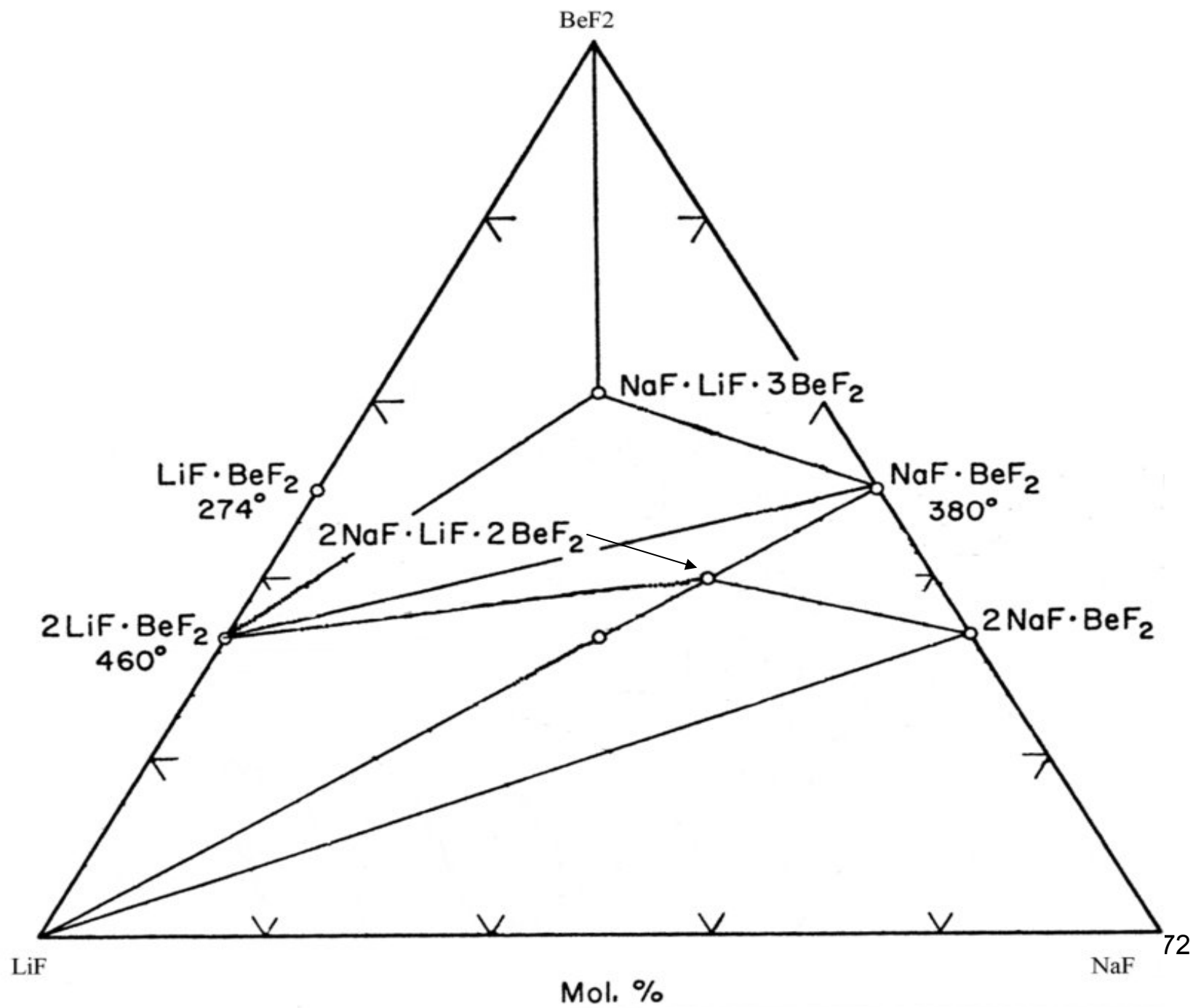


Quel découpage?



Interchange

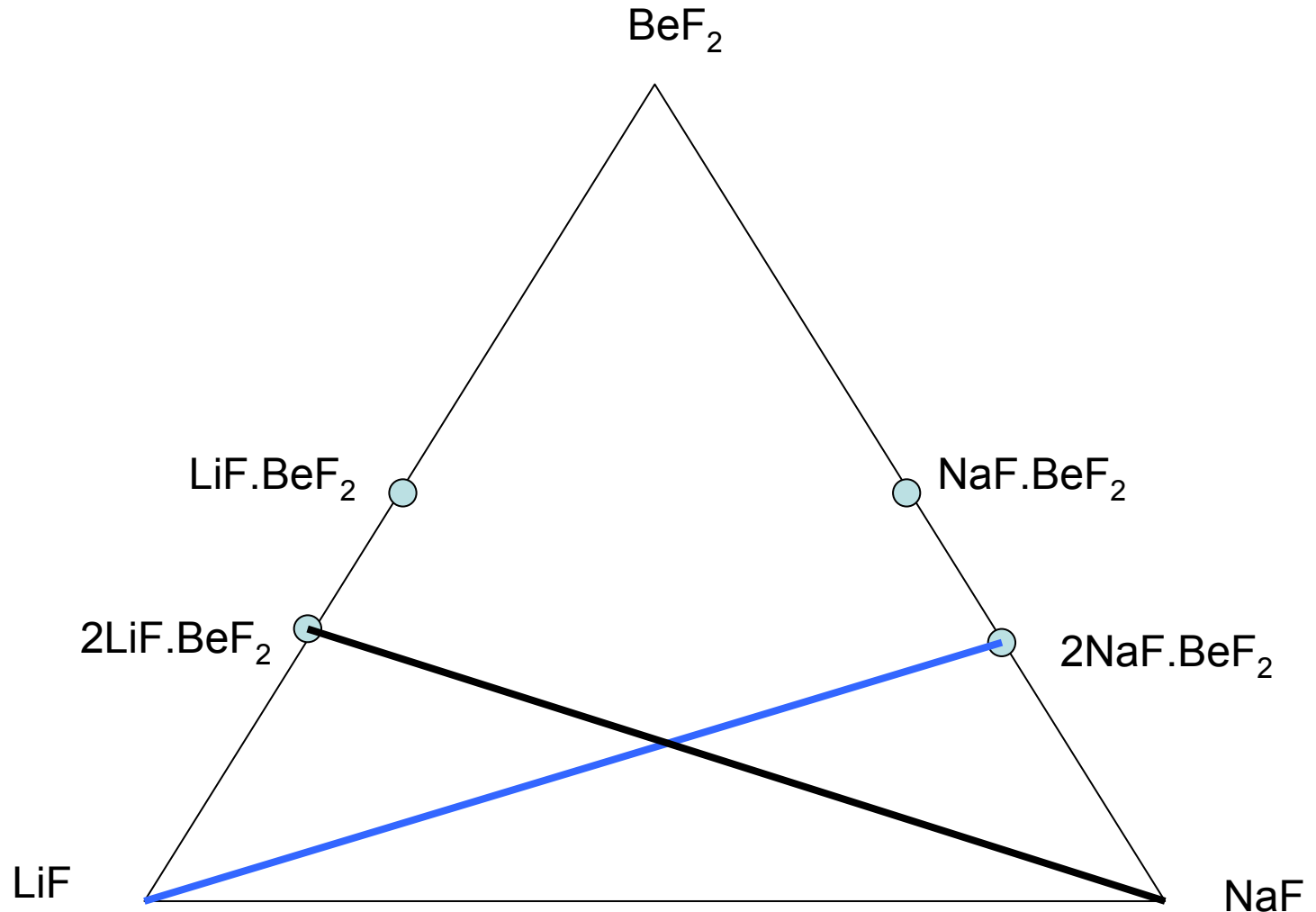
- $\text{LiF} + 2 \text{NaF} \cdot \text{BeF}_2 \rightarrow 2 \text{NaF} + \text{LiF} \cdot \text{BeF}_2$
transformation à composition constante
- Une phase doit disparaître



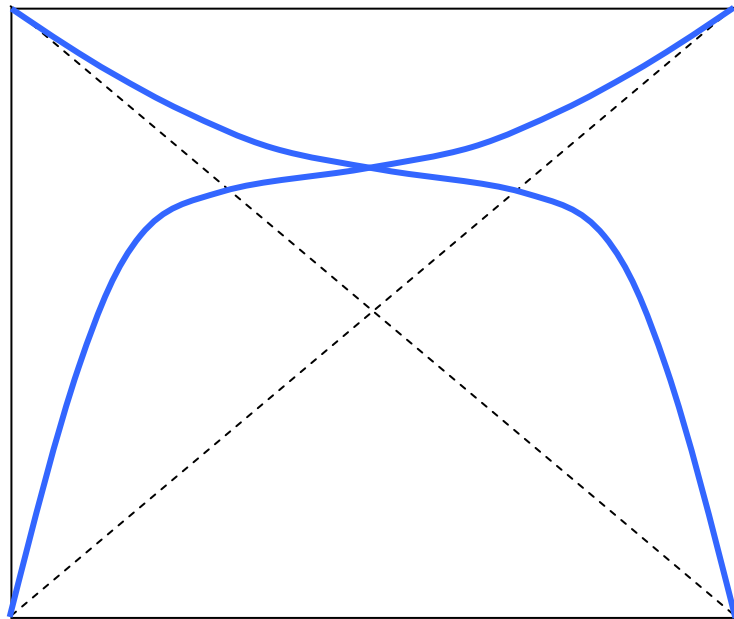
Interchange des espèces liquides

- $\text{LiBeF}_3 + \text{NaF} \leftrightarrow \text{NaBeF}_3 + \text{LiF}$
équilibre fortement déplacé vers la droite
- Activités de NaBeF_3 et LiF fortes
- Activités de LiBeF_3 et NaF faibles

Activités le long des sections binaires

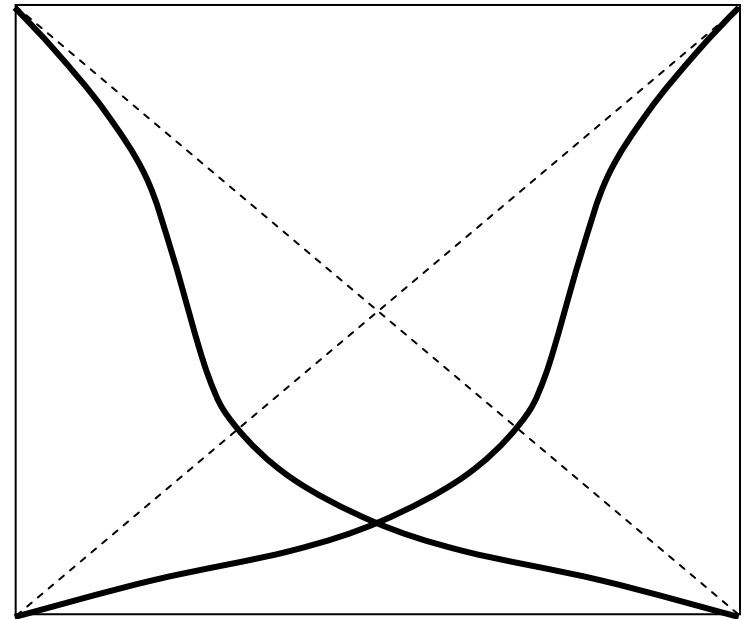


Activités dans les sections binaires



NaBeF₃

LiF

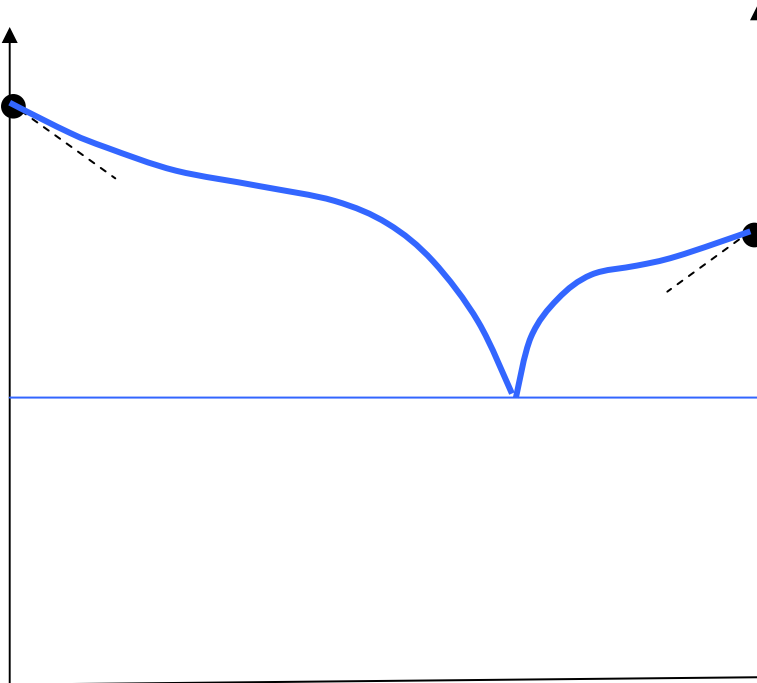


LiBeF₃

NaF

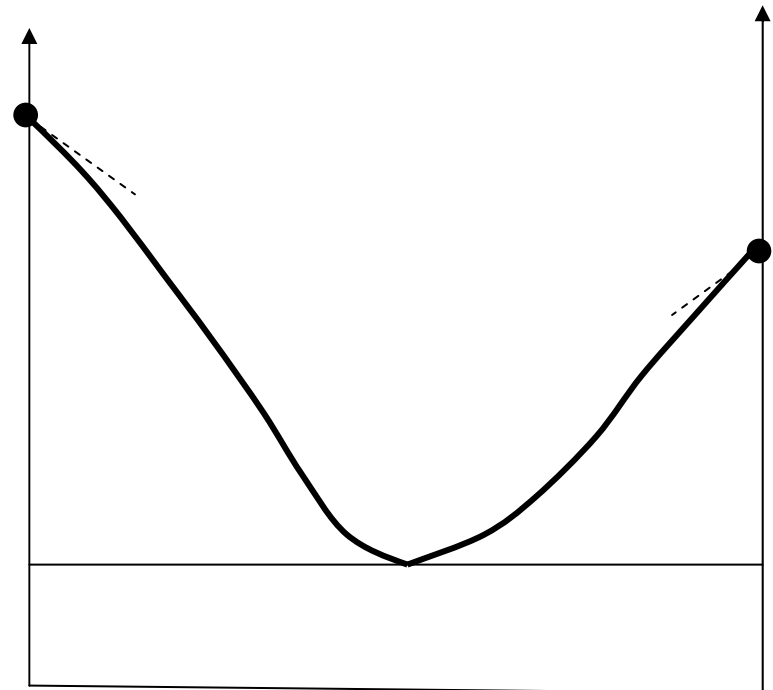
Diagrammes de phase binaires

Activités fortes

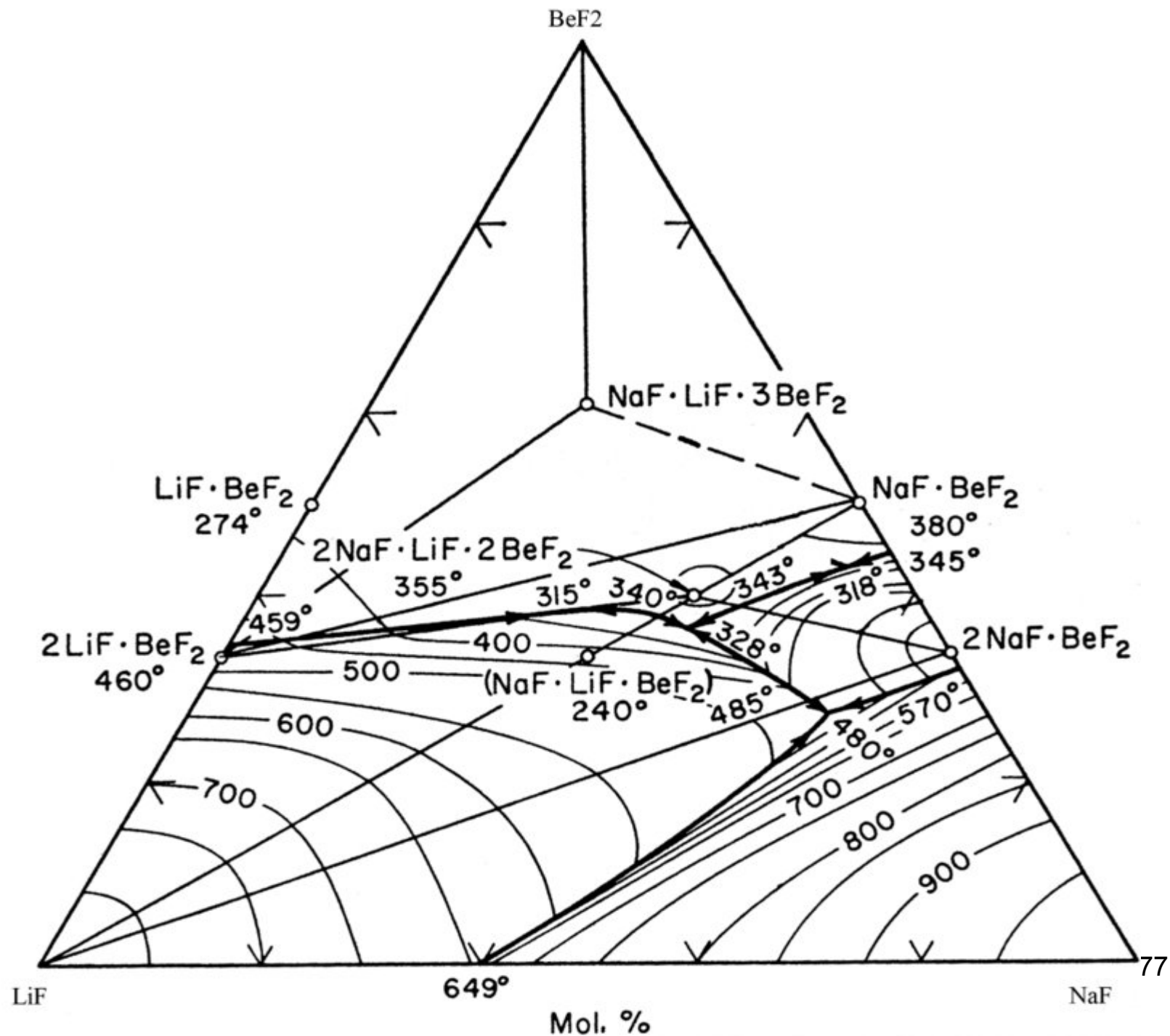


Solides plus stables que le liquide

Activités faibles



Liquide plus stable que les solides

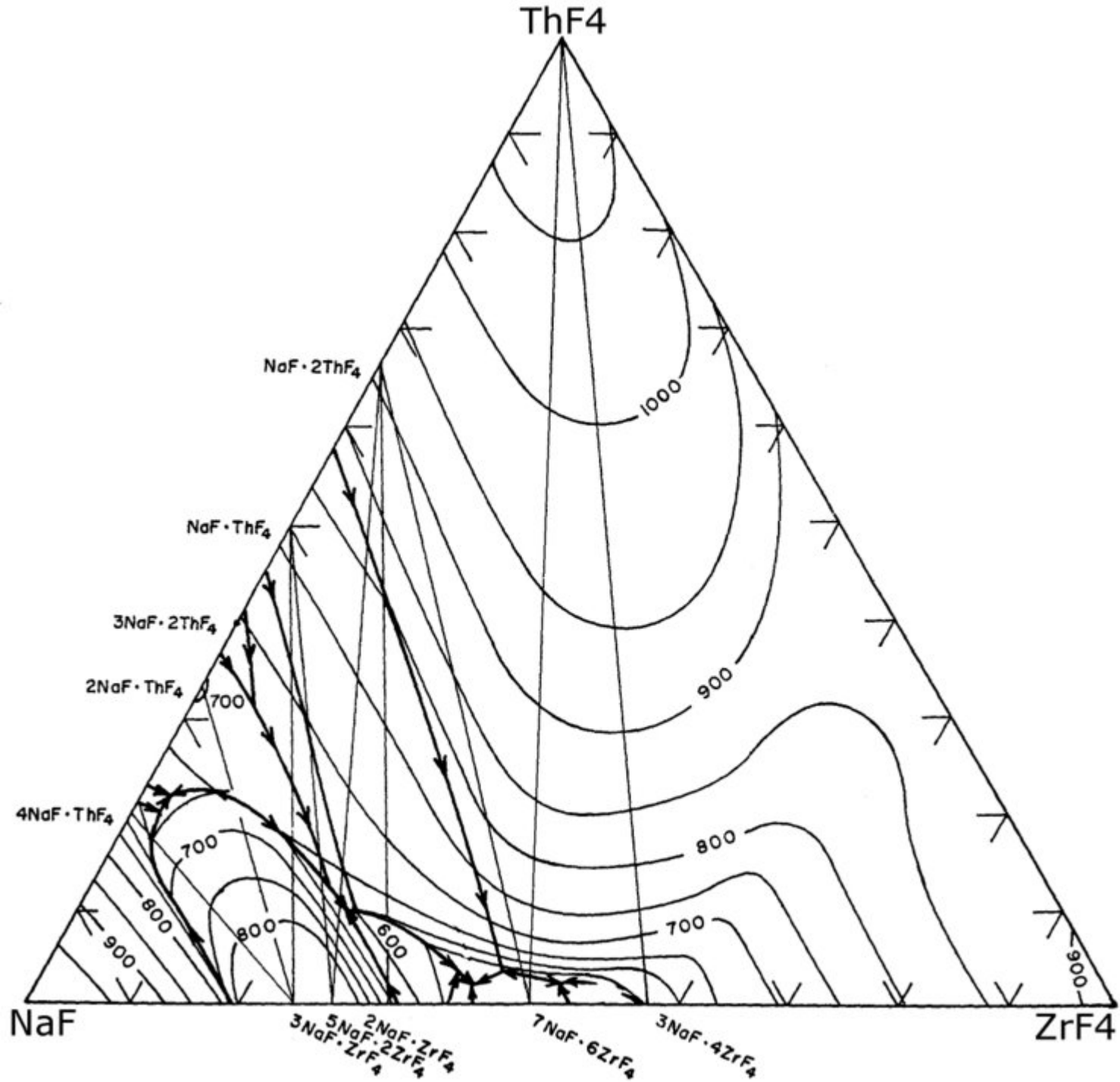


Classement en stabilité ou fluo acido basicité

- Acide commun: BeF_2
- Comparaison de deux bases: LiF et NaF
- Espèces les plus stables en solution:
celles avec $\text{NaF} \rightarrow$
 NaF plus basique que LiF

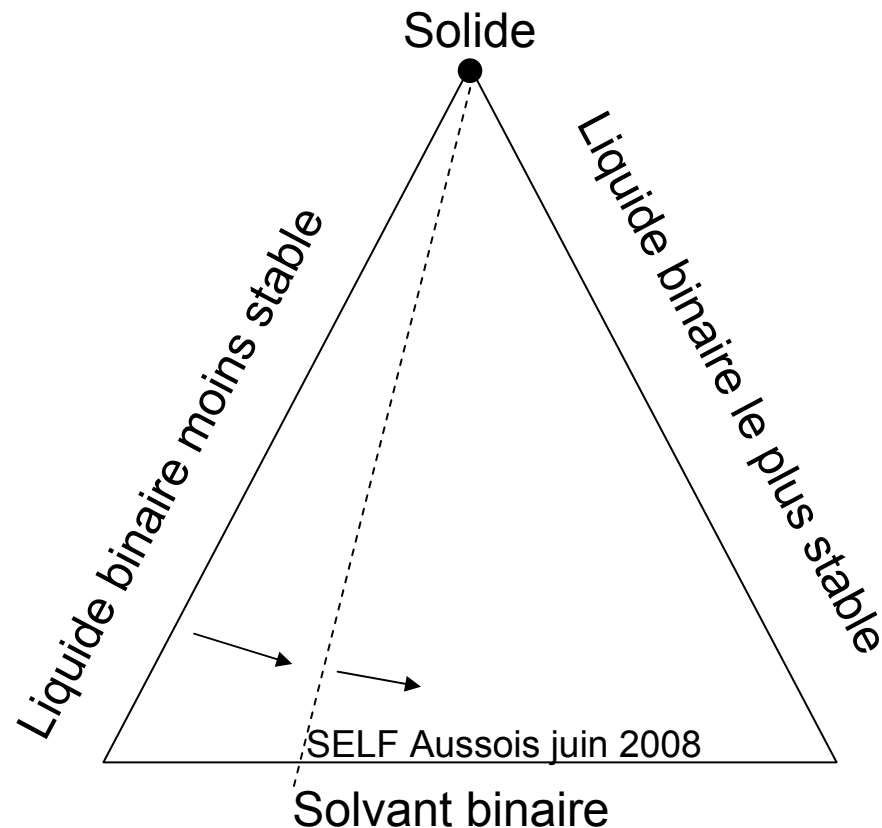
Classement en stabilité ou fluo acido basicité

- Une base commune: NaF
- Comparons deux acides: ThF₄ et ZrF₄



Solubilité

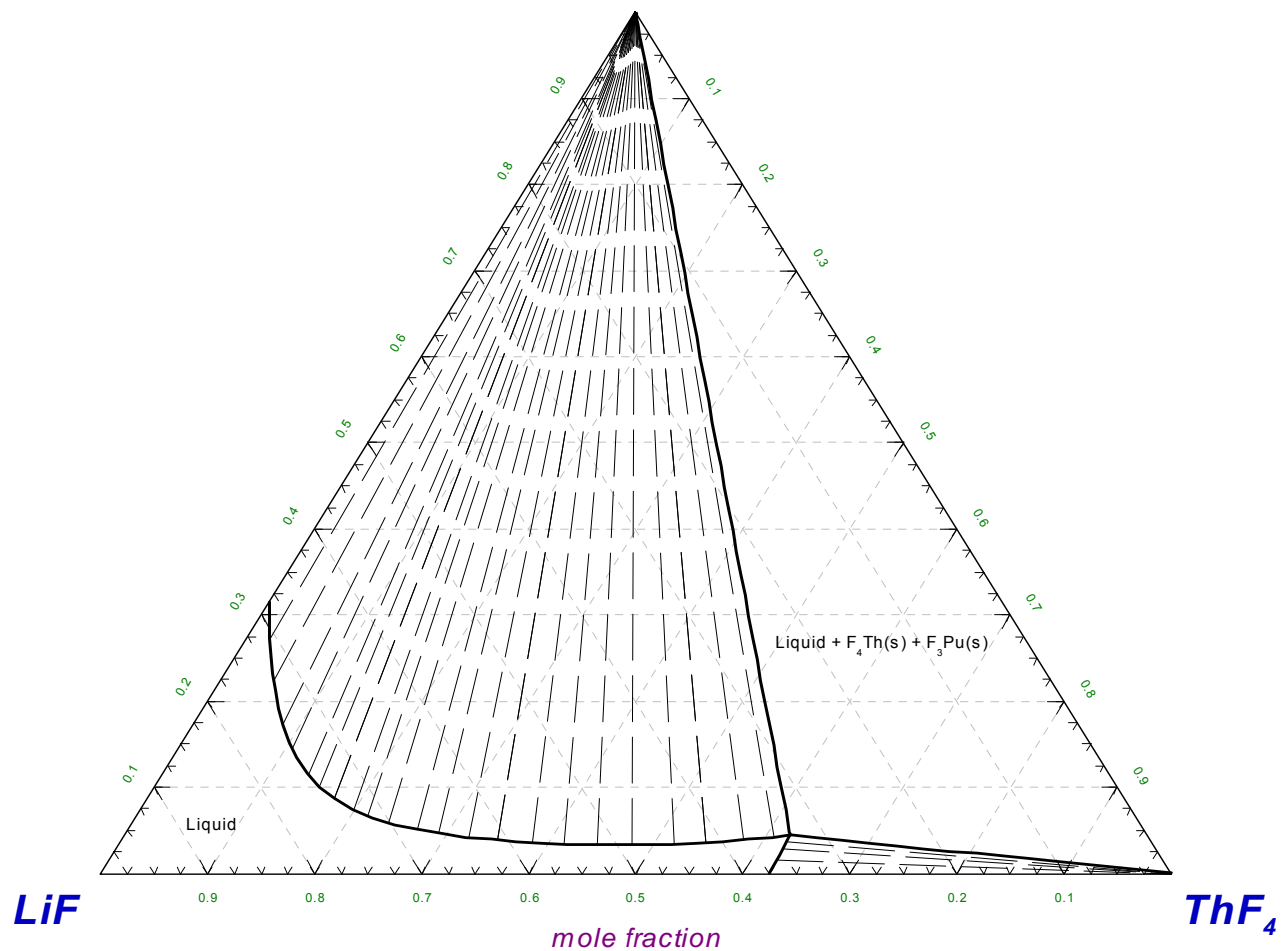
- Modification graduelle de l'interchange:
que devient la solubilité du solide commun?



ThF₄ - PuF₃ - LiF

900C

PuF₃



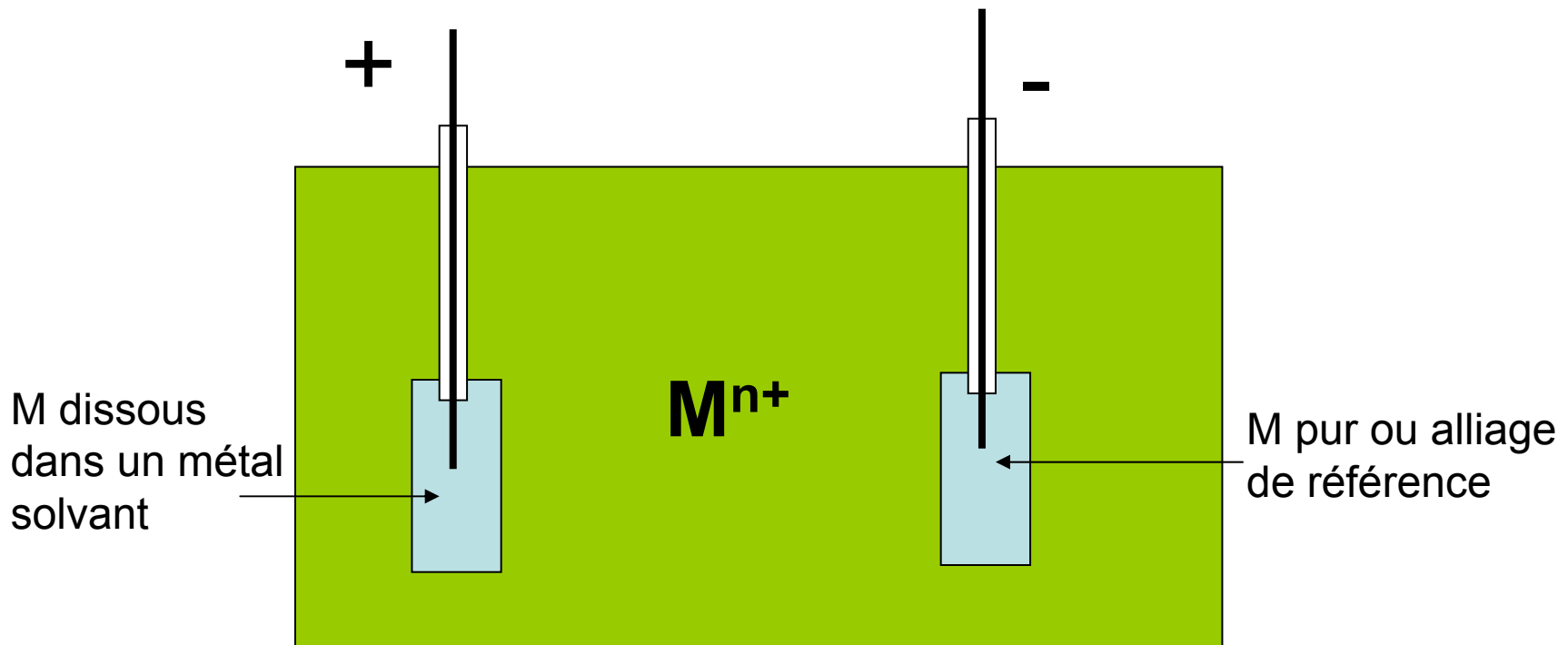
MESURES

- Electrochimiques
- Pression de vapeur
- Equilibre entre phases

Piles de concentration d'électrode

Alliages métalliques

- Caractérisation d'un alliage métallique pour l'étude des équilibres métal-sel



Tension de la pile

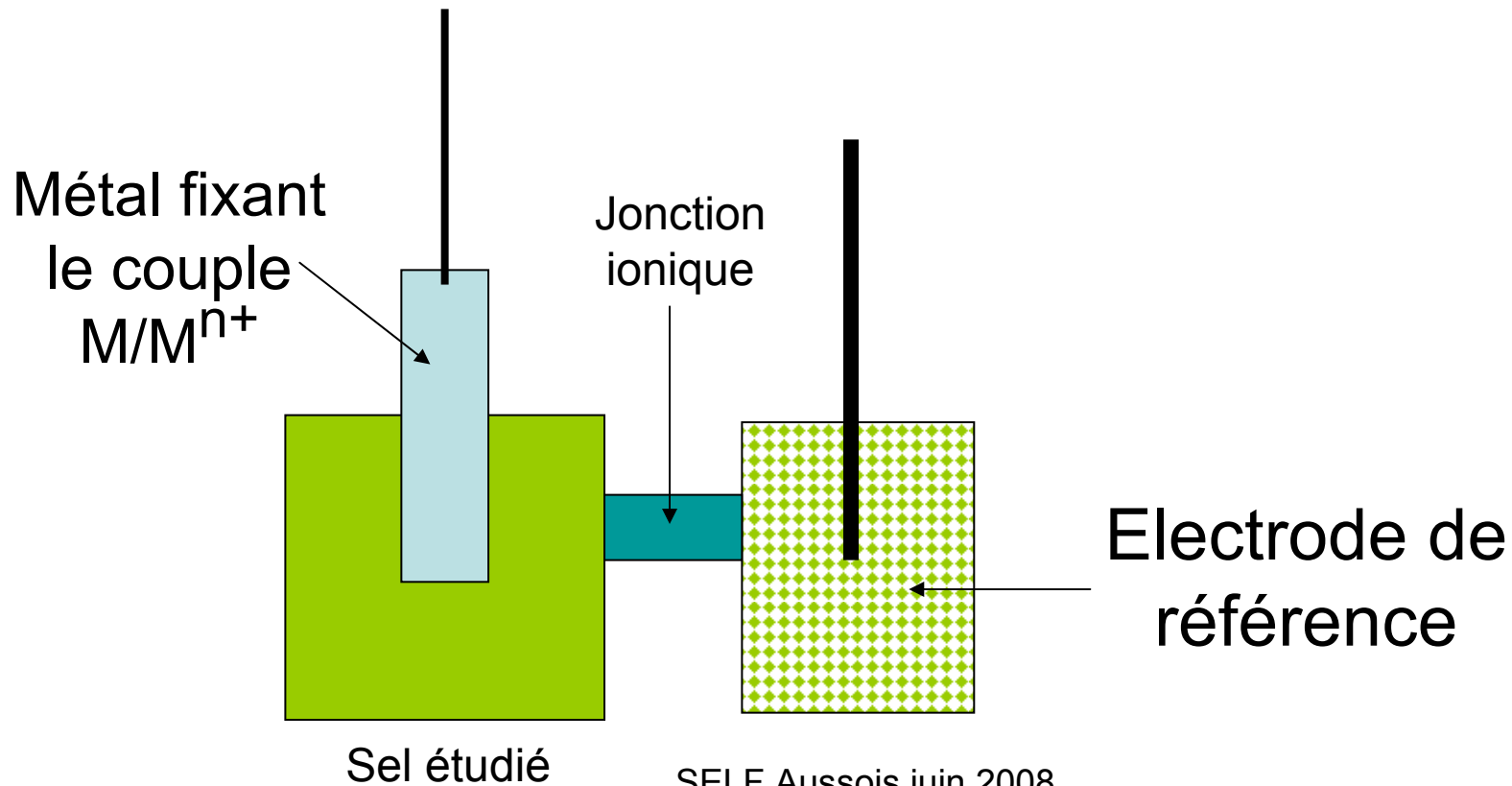
- $M \rightarrow M^{n+} + ne$
- $E_{\text{pur}} - E_s = \Delta G^\circ/nF$
- $E_{\text{alliage}} - E_s = \Delta G^\circ/nF - RT \ln a_M/nF$
- $E_{\text{al}} - E_p = - RT \ln a_M/nF > 0$

Conditions

- Le métal M est plus oxydable que son solvant métallique.
- Le métal M est moins oxydable que les éléments ayant formé le sel.
- La concentration en M^{n+} doit être suffisante pour tamponner la tension vis-à-vis d'impuretés.

Piles avec deux électrolytes

- Mesure de l'activité de M^{n+} (Référence?)



Mesure des pressions de vapeur

- Mesure de la pression de vapeur en équilibre avec une phase condensée.
- $C_{\text{solution}} \leftrightarrow C_{\text{gaz}} \quad G^{\circ}\text{g} + RT \ln P - G^{\circ}\text{s} - RT \ln a_{\text{C}} = 0$
- $C_{\text{pur (référence)}} \leftrightarrow C_{\text{gaz}} \quad G^{\circ}\text{g} + RT \ln P^{\circ} - G^{\circ}\text{s} = 0$
 - $RT \ln a_{\text{C}} = RT \ln P/P^{\circ}$
- P° = pression de vapeur du corps pur (ref.)

Mesure de la pression d'un gaz condensable

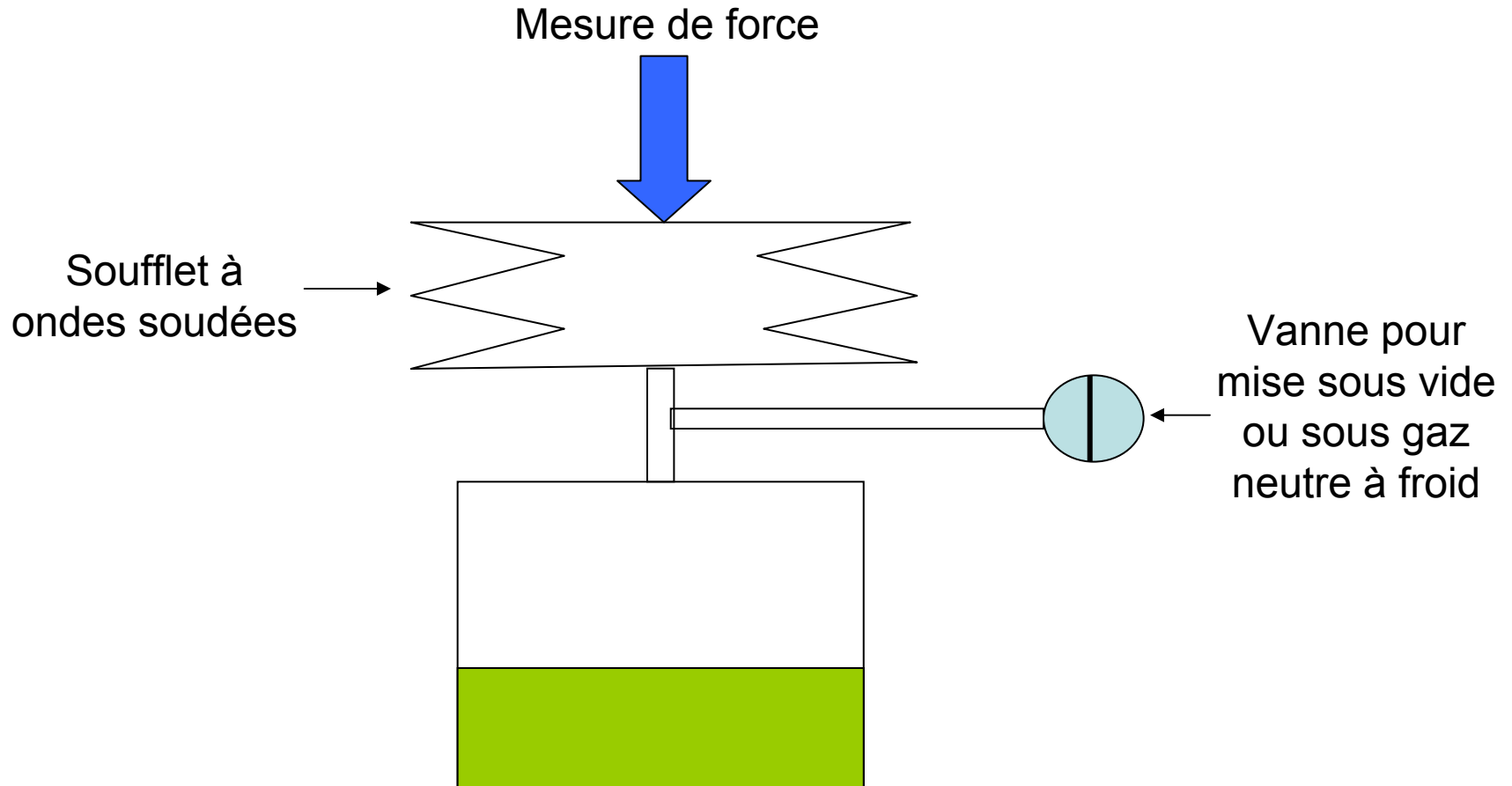
Pas de manomètre à haute température.

Transmission de la pression par membrane
= corrosion + étanchéité?

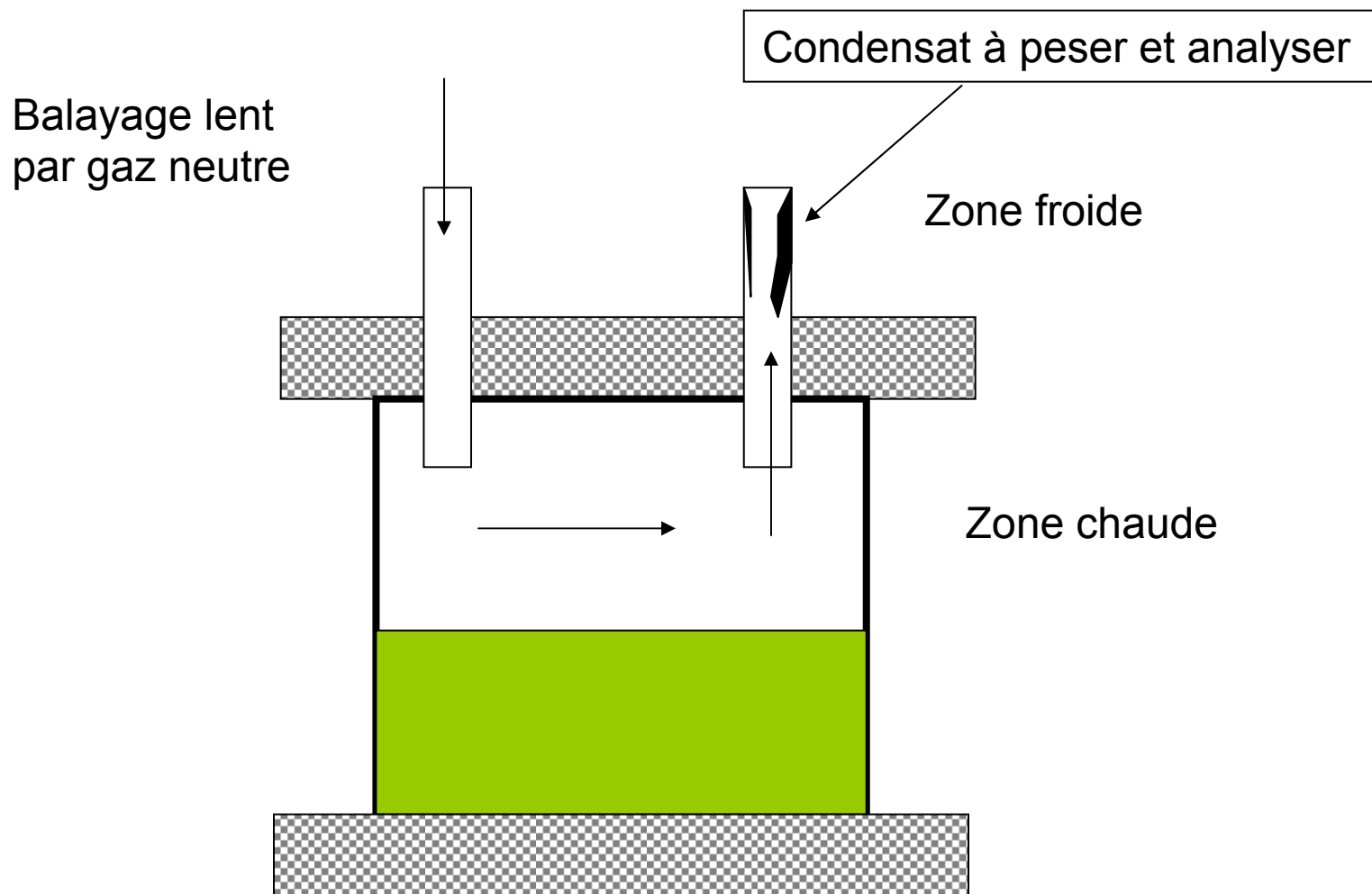
Pas de manomètres « basse pression »
< 1 mB (100 hPa)

$1\text{hPa} < \text{Pressions} < 1\text{MPa}$

$T < 500^\circ\text{C}$



Méthode de transport



Principe du transport

- Prélèvement d'un gaz en équilibre avec le sel et analyse du gaz.
- Prélèvement = hors équilibre
- Extrapolation à débit nul
- Manip rustique mais lourde

Applications du transport

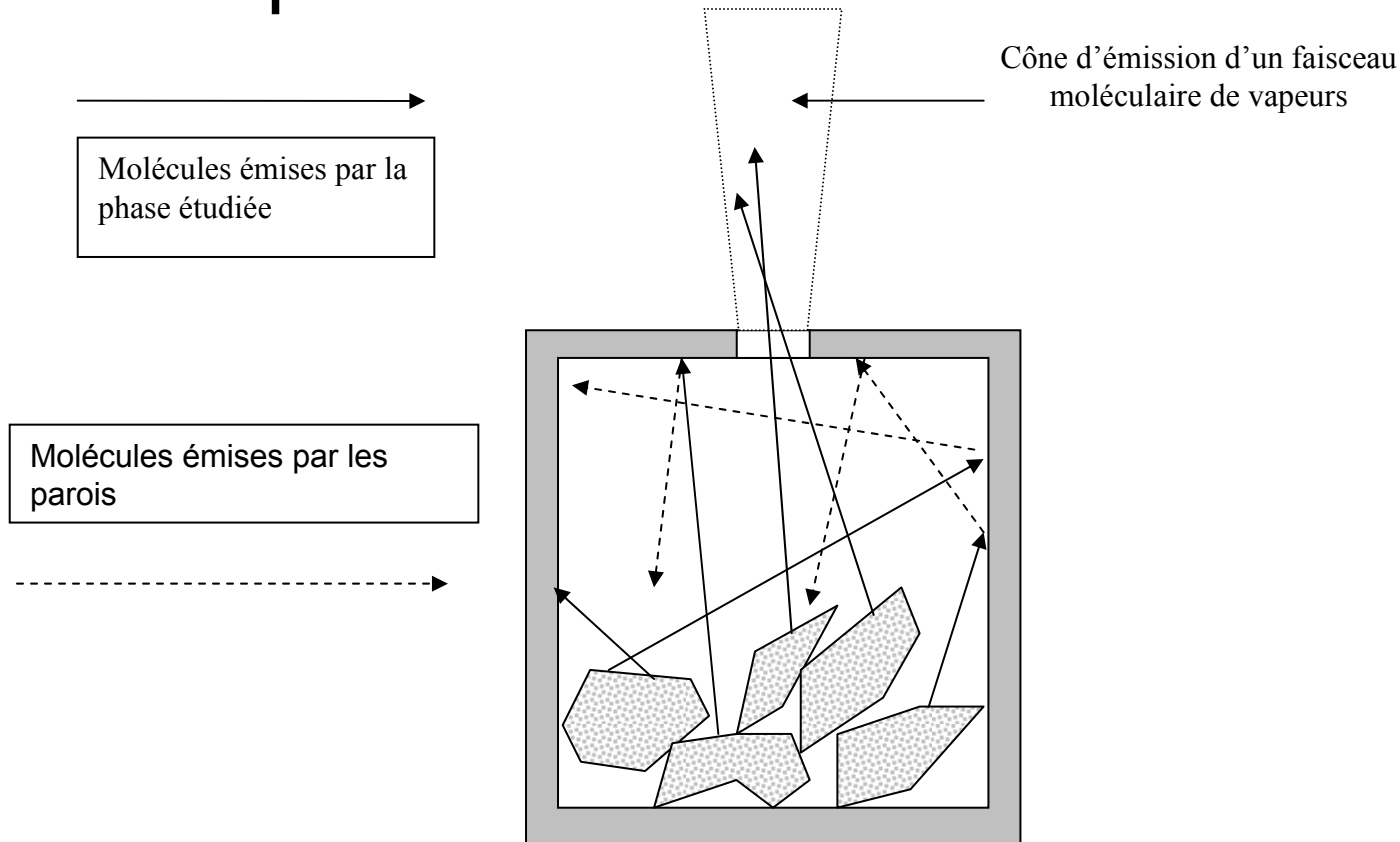
- Rareté des matériaux adaptés, pas d'assemblage possible: très hautes températures, liquides très corrosifs
- Facilité du dosage: matières radioactives
- Gamme: 0.1 Pa – 100 Pa

Spectrométrie de masse

- Très large gamme de pressions partielles:
 10^{-10} à 10^{-3} « atmosphères »
- Mesures simultanées de nombreuses espèces gazeuses

Cellule d'effusion (Knudsen)

- Flux quittant la surface \approx flux arrivant

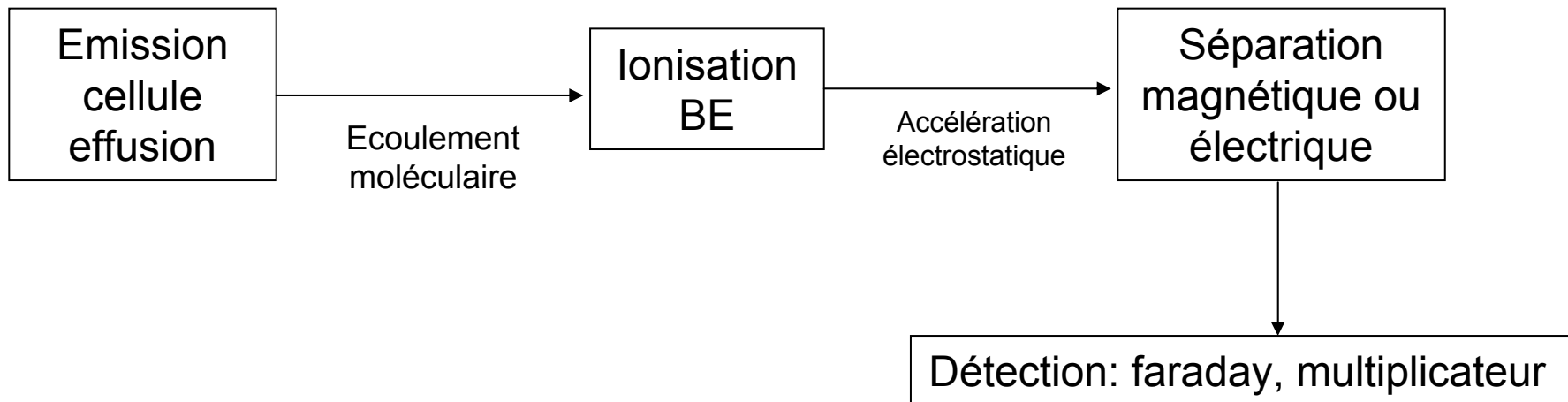


Equilibre des flux de gaz

- Liquide: $S_{\text{effusion}} \approx 1/100$ surface liquide
 $\varnothing \text{ orifice} \approx 1/10 \varnothing \text{ cellule}$
- Solides: $S_{\text{effusion}} \approx 1/1000$ surface solide
car difficultés d'adsorption-désorption

Principe de mesure de densité de flux moléculaire

- Pas de chocs entre l'intérieur de la cellule et le détecteur (écoulement moléculaire – libre parcours $\approx 10\text{cm}$)



Signal proportionnel à P équilibre

- $I \cdot T = P \cdot S$
- $\text{Activité} = I / I^\circ$ si même sensibilité S
méthode différentielle
- Etalonnage sur gaz connu par rapport sections efficace d'ionisation:

$$I_i / I_j = \sigma_i P_i / \sigma_j P_j$$

Applications

- Systèmes complexes (plusieurs espèces gazeuses)
- Chlorures: 400° - 1000°C
- Fluorures: 800° - 1400°C
- Oxydes: 1400° - 2000°C

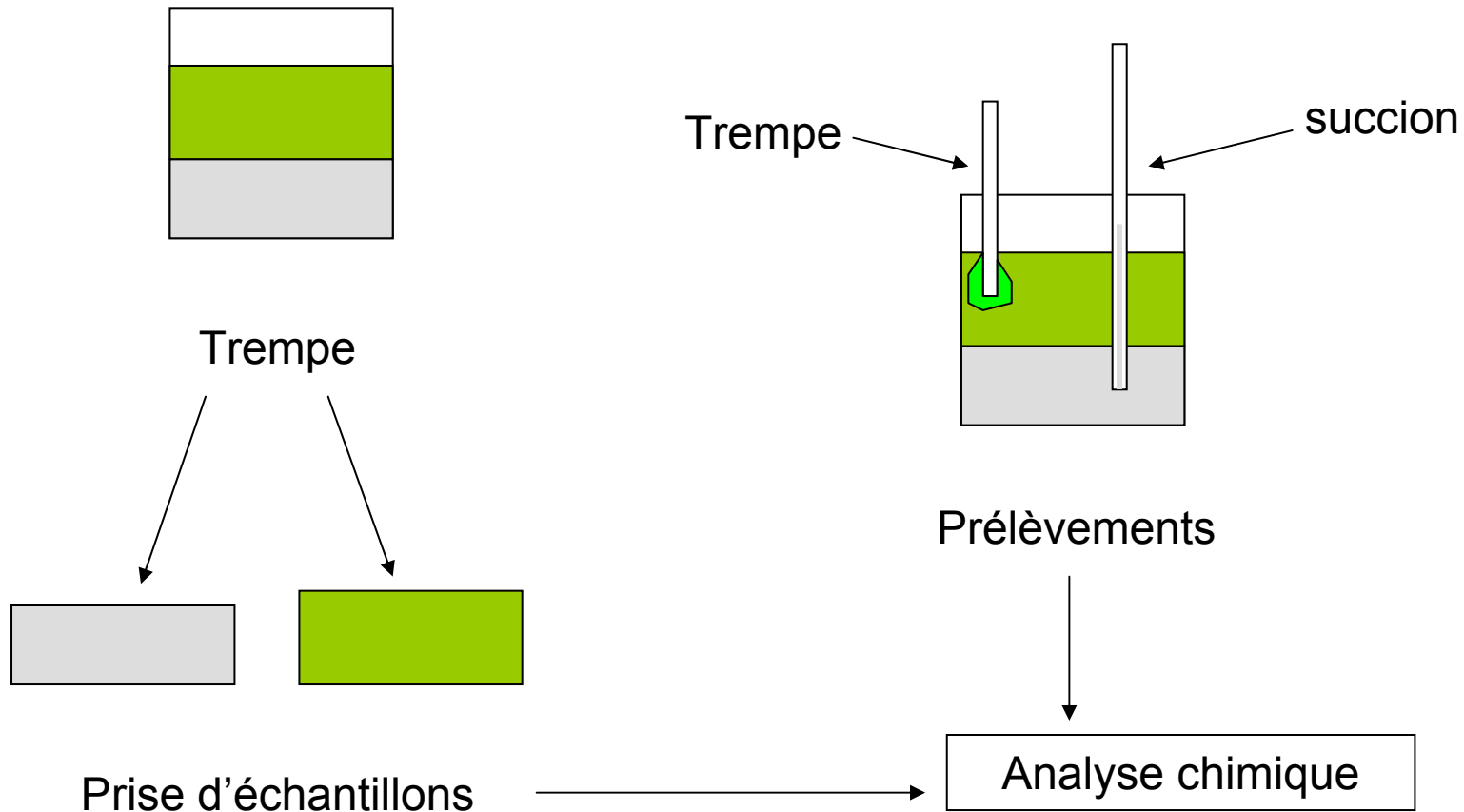
Difficultés

- Conteneur inerte (non soluble): Ta, Mo, BN, C
- Cellules identiques (position, T°) en différentiel
- Système de référence
- Identification des gaz

Equilibre entre phases condensées

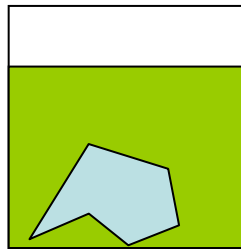
- Réaliser un équilibre: liquide-liquide, liquide-solide.
- Séparer les phases pour analyse
- Exploiter les relations thermodynamiques pour extrapolation.

Réalisation d'équilibres

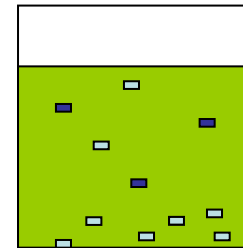


Séparation sel fondu - solide

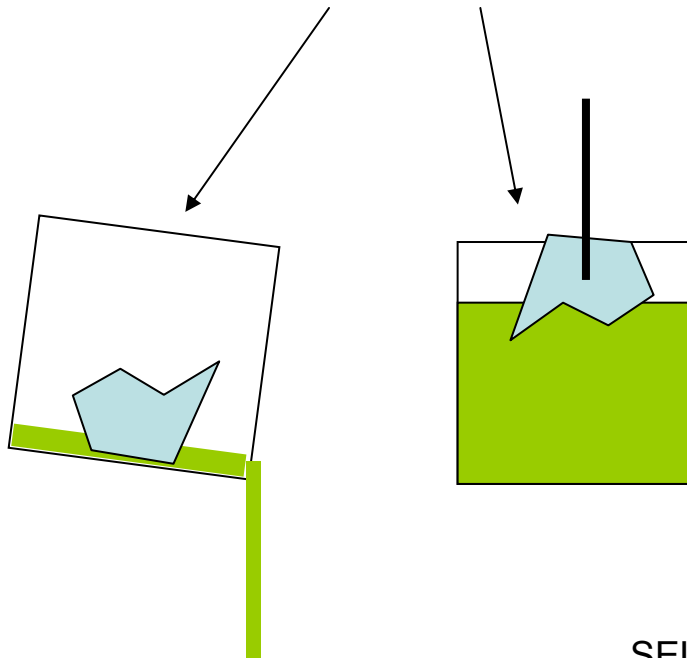
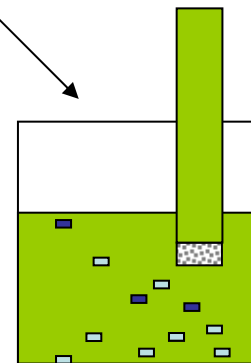
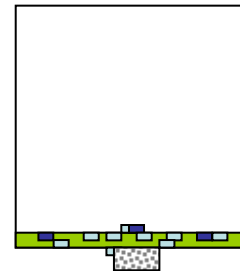
Solide massif



Solides dispersés



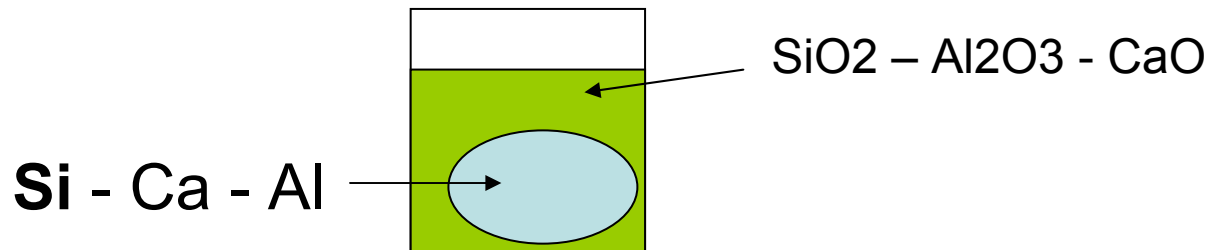
Filtration



Exploitation

- Solutions infiniment diluées (D)
- Cartographie des équilibres: tracé de lignes d'isoconcentration à l'équilibre passant par les points expérimentaux

Affinage du Si métallurgique



- Oxydation par O_2 tamponné par:
- $\text{Si} + 1/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SiO gaz}$

Equilibre

- $2 \text{ Al} + 3 \text{ SiO}_{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}$
- $\text{Ca} + \text{SiO}_{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{Si}$
- Activités de CaO et Al₂O₃ fixées par la composition du laitier.
- Activité du Si tamponnée par le métal.
- $P_{\text{SiO}} = \text{pression atmosphérique}$

Lignes d'iso activité

- $2 \text{ Al} + 3 \text{ SiO}_{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}$
- $\text{Ca} + \text{SiO}_{\text{gaz}} \leftrightarrow \text{CaO} + \text{Si}$
- Isoconcentration Al = isoactivité Al₂O₃
- Isoconcentration Ca = isoactivité CaO

Représentation cartographiée

