

# **Thermodynamique Chimique**

**Ecole SELF**

**Aussois**

**Juin 2008**

**Michel Allibert**

# Sommaire

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

# AVERTISSEMENT

- ➊ **La thermodynamique est une chose étrange:**
- ➋ *La première fois que vous l'abordez vous ne comprenez absolument rien.*
- ➌ *La seconde fois, vous la comprenez, à part quelques petits détails.*
- ➍ *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

# Système

- 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**



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

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.

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

\*

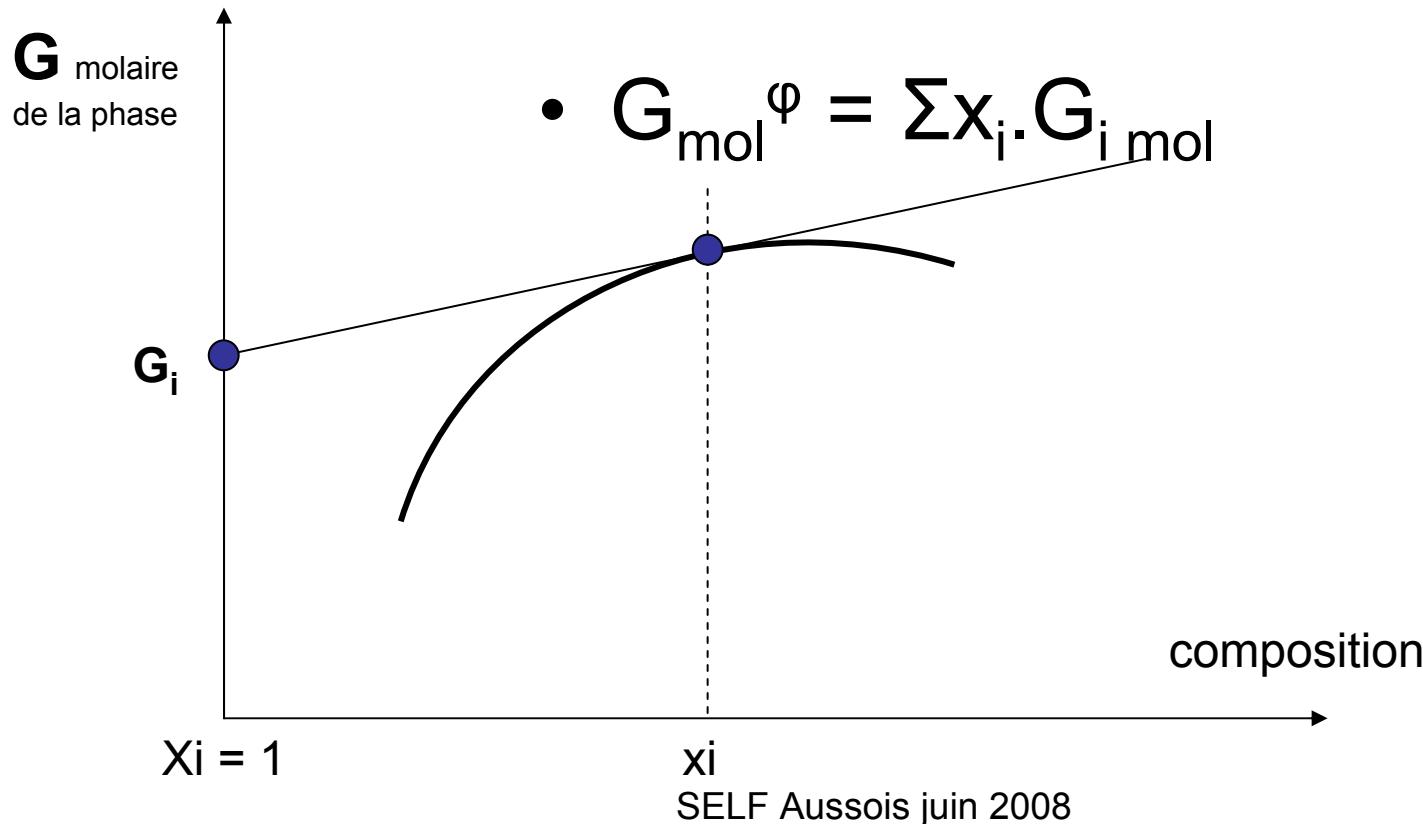
La quantité a disparu au profit de la composition.  
La nature de la phase fait son apparition.  
La notation G n'a pas changé!

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

# Grandeur partielle

- Enthalpie libre partielle d'un constituant  $i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$

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



# Activité d'un constituant i

- Par définition:

$$G_i = G^\circ_i + RT \ln a_i$$

$a_i = 1$  dans l'état de référence

\*

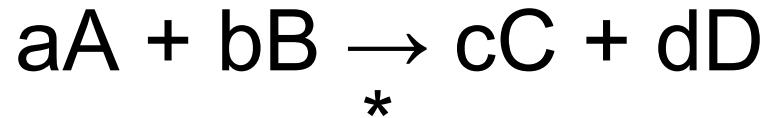
- → l'activité est un terme de comparaison adimensionnel (P, %, molalité)

\*

RTIn[C/(C°=1)] devient RTInC par commodité

# Equilibre

- Transformation conservant la matière:



- Variation d'enthalpie libre à la transformation  
$$\Delta G = c G^\circ_c + d G^\circ_d - a G^\circ_a - b G^\circ_b + RT \ln(a_c^c \cdot a_d^d / a_a^a \cdot a_b^b)$$
- 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

- $\Delta G^\circ$  d'une transformation = différence des  $G^\circ$  qui servent à définir les activités
    - Etat de référence des activités  
=
- Etat de référence pour les transformations

# Transformations

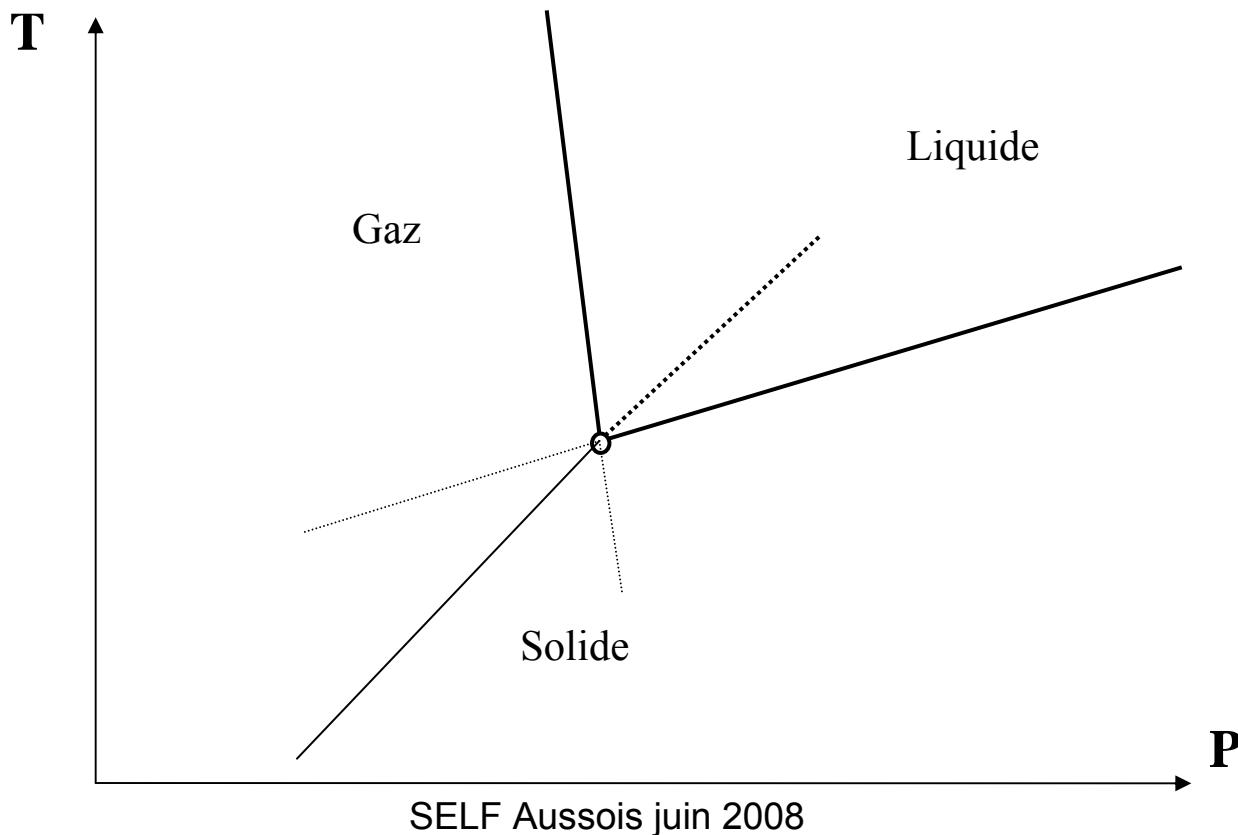
- On ne peut pas connaître le  $G$  d'un état donné mais on peut connaître le  $\Delta G$  associé à une transformation.  
\*
- Solide → Liquide fusion
- Liquide → Vapeur vaporisation
- Corps pur → Corps dissous mélange

# Variance

- Nombre de variables d'état définissant un équilibre.
  - $V = C + 2 - \varphi$
- $C$  = nombre de constituants indépendants
- $2$  = variables d'état ( $P, T$ ) **valeurs non imposées**
- $\Phi$  = nombre de phases

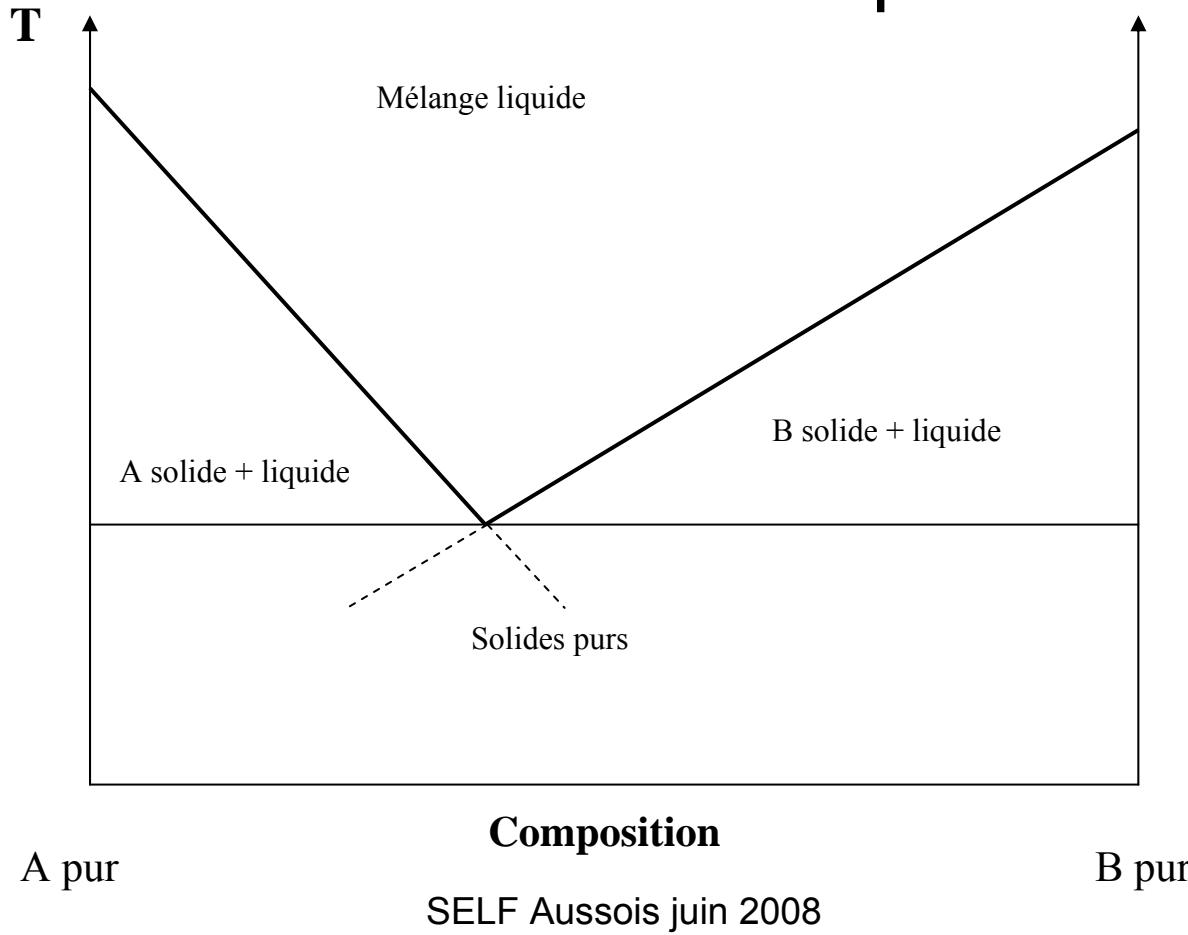
# Système unaire

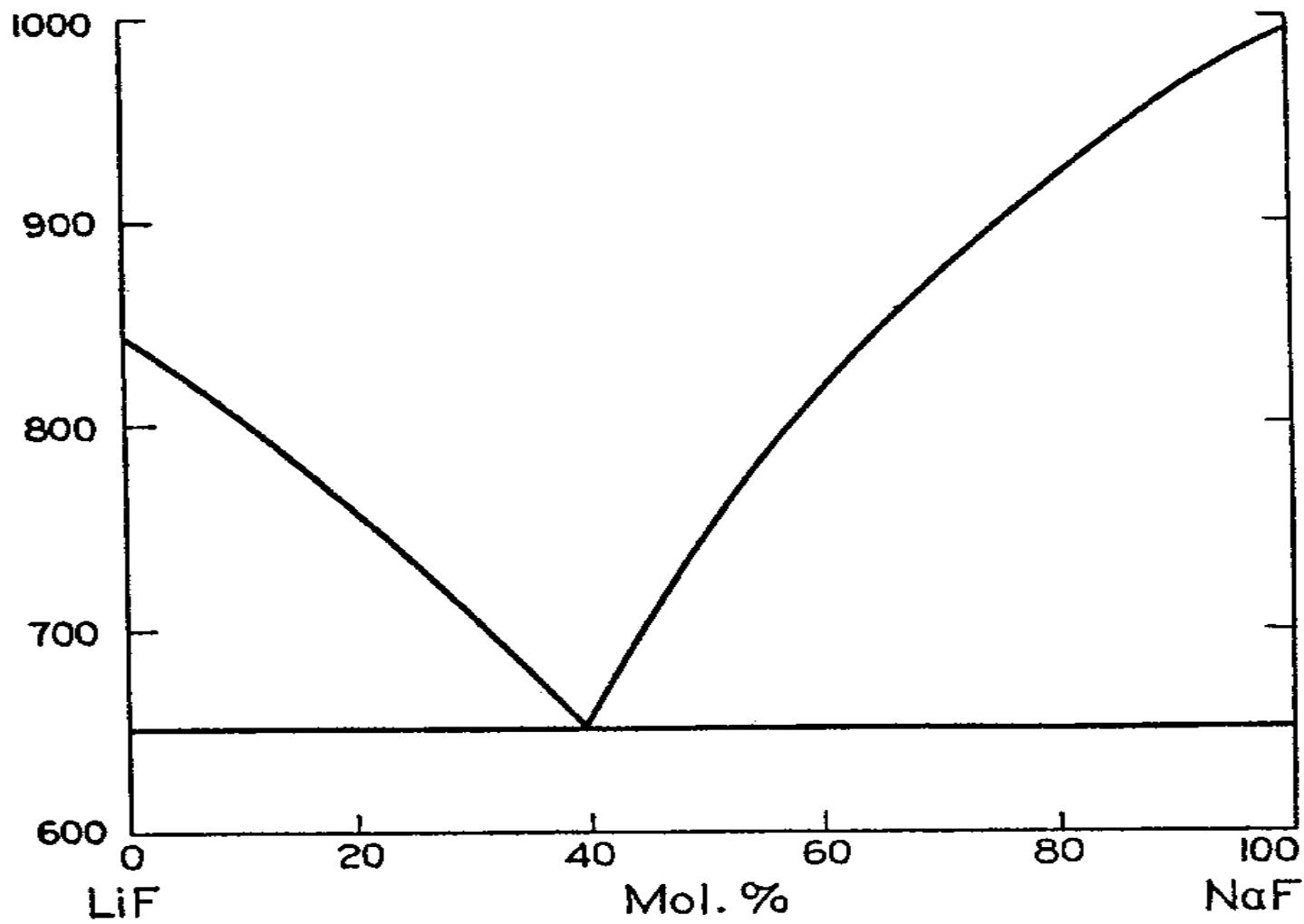
- $V = 1 + 2 - \varphi$



# Système binaire

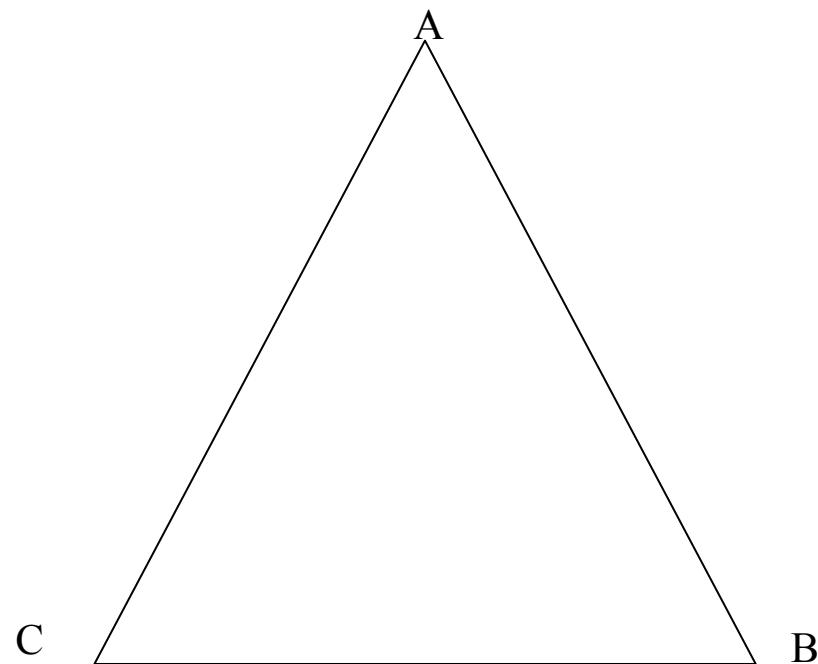
- $V = 2 + 2 - \varphi$





# Système ternaire

- $V = 3 + 2 - \varphi$



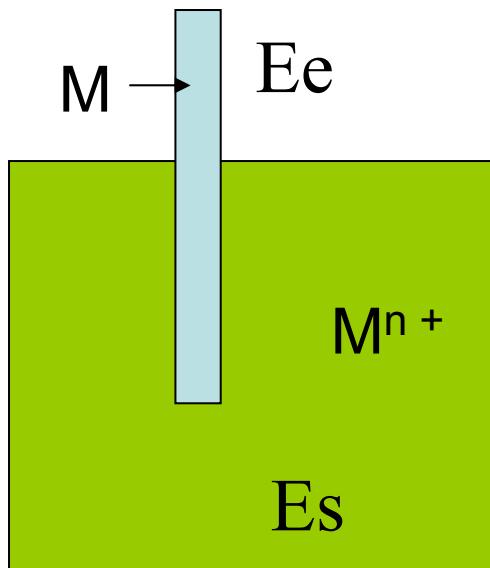
# Potentiel électrochimique

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

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

Gi 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

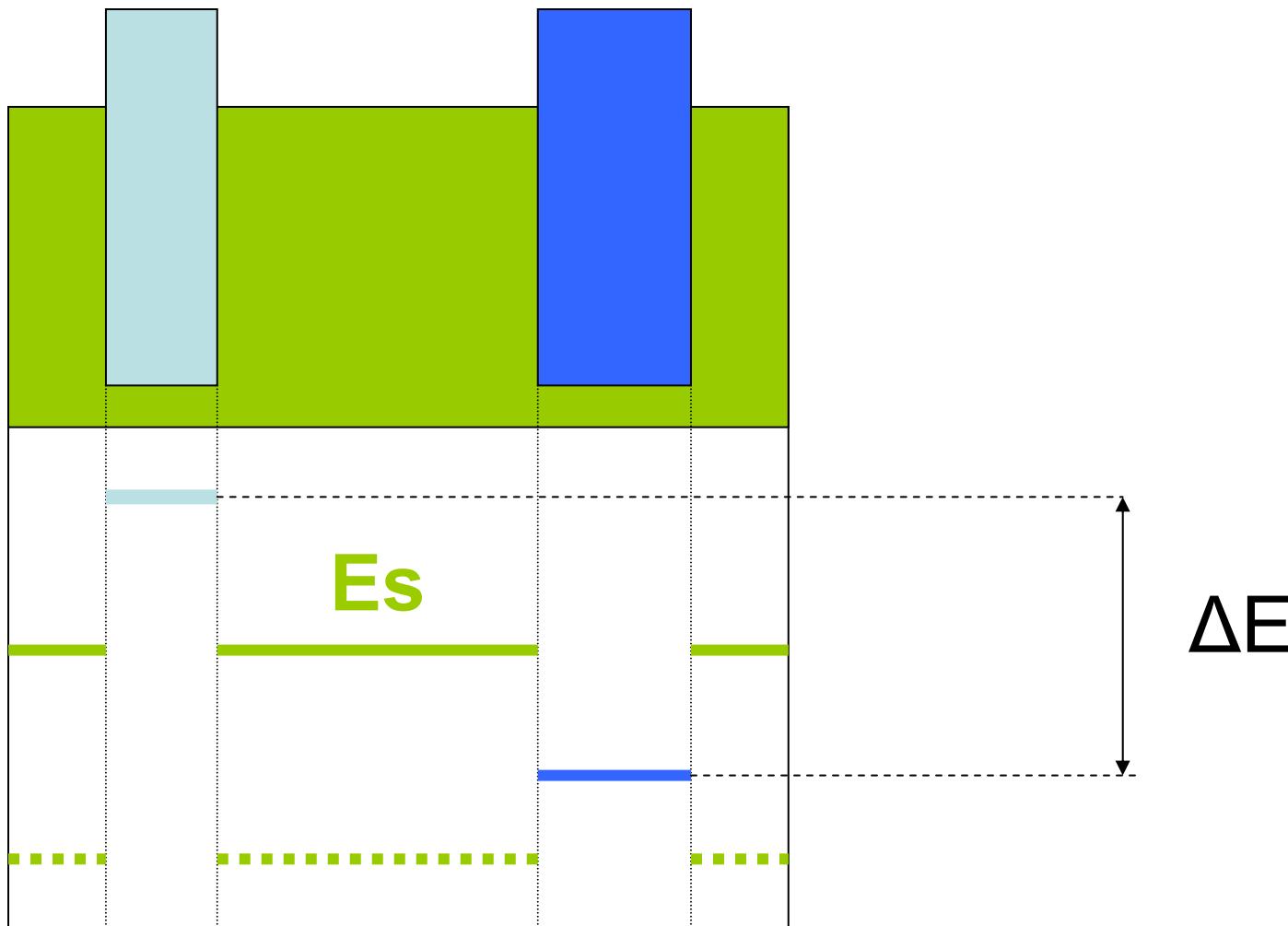


$$\tilde{G}M^{n+} + n \tilde{G}e^- - \tilde{G}M = 0$$

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

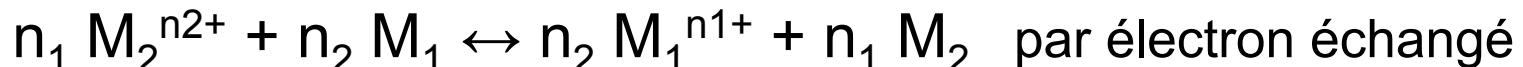
$$GM^{n+} + n Ge^- - GM + n F Es - n F Ee = 0$$

# Tension de pile

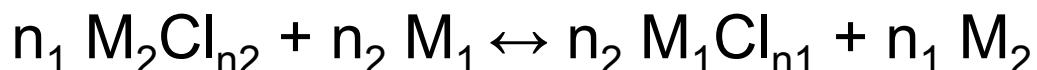


# Seule la tension de pile est calculable

- $E_e - E_s = (G_{Mn+} + nG_e - G_M)/nF$
- différence entre les tensions de deux électrodes:  
$$E_1 - E_2 = (G_{1+} - G_1)/n_1 F - (G_{2+} - G_2)/n_2 F$$
  
\*



ou

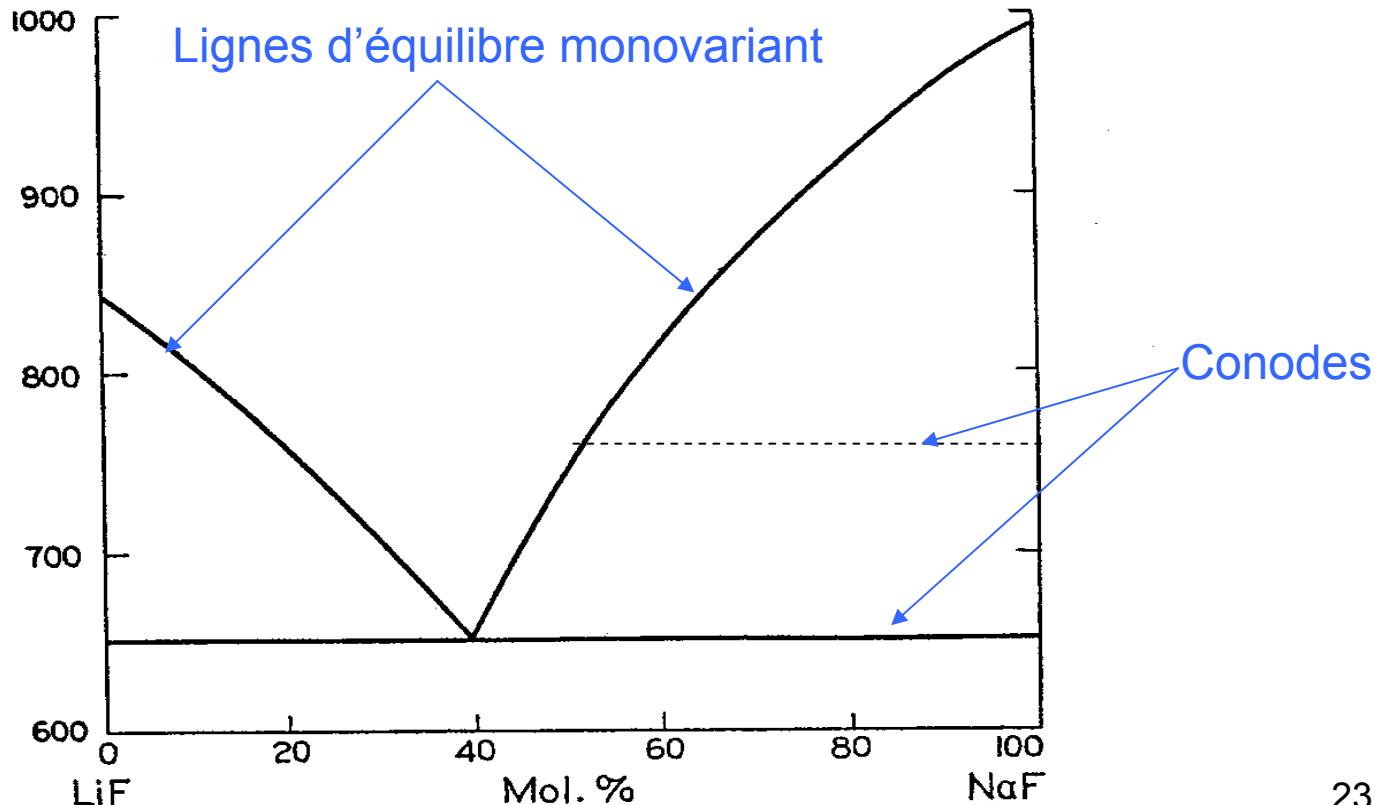


# MELANGES

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

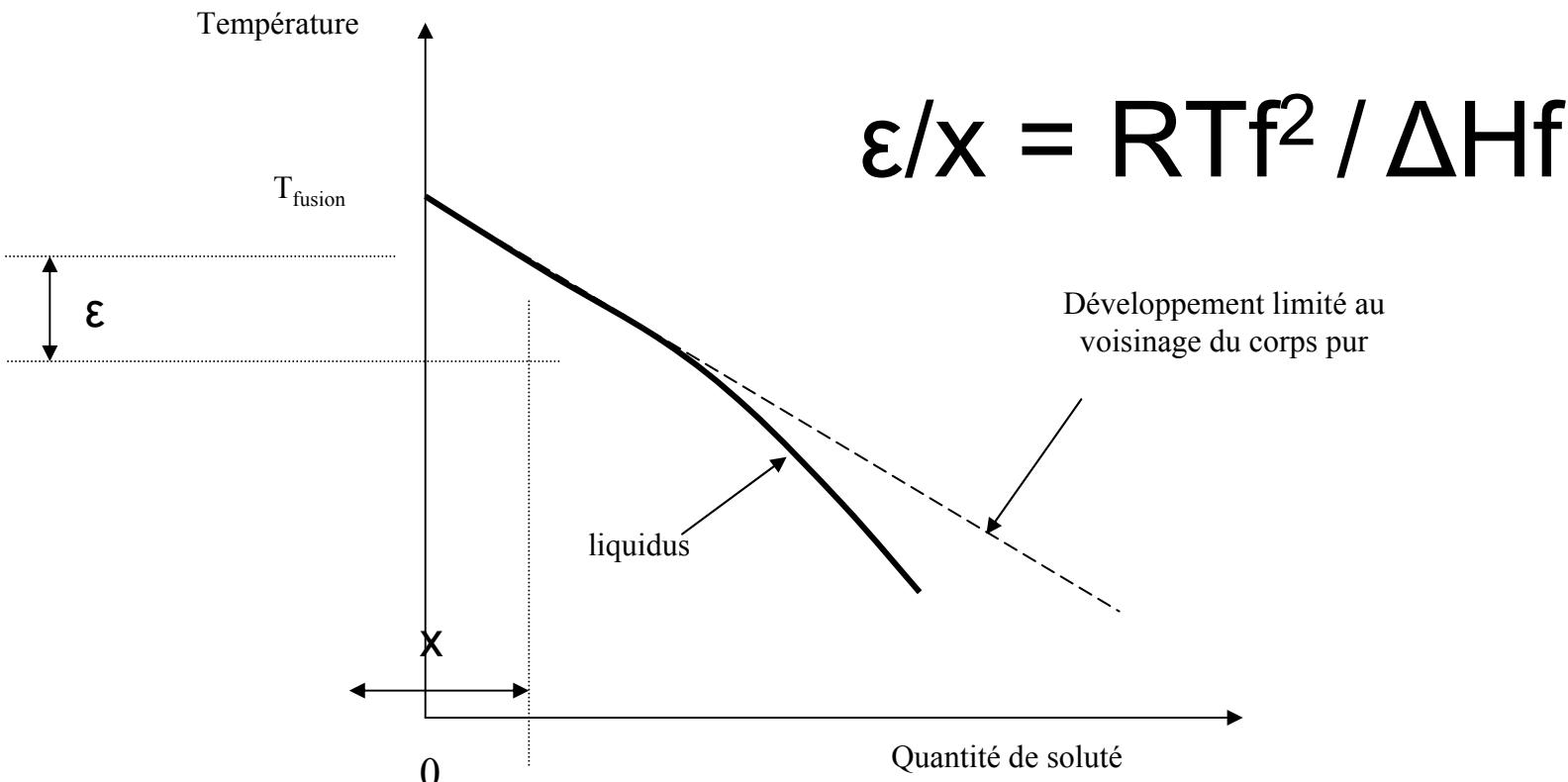
# Diagrammes de stabilité des mélanges à deux constituants

- Diagramme de phases binaire



# Liquidus près du corps pur

- Comportement idéal du solvant



# Equilibre liquide solide

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

# 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:

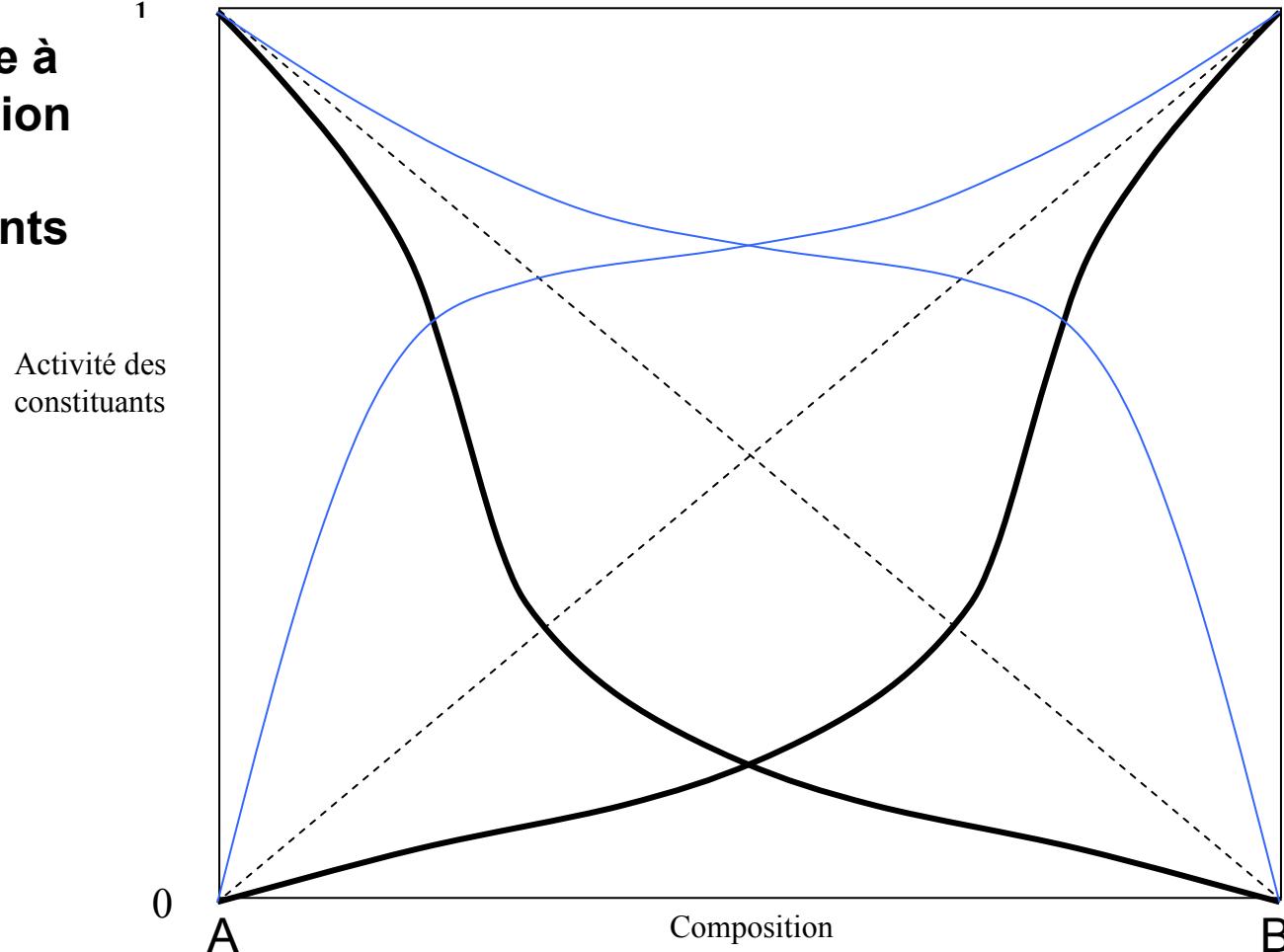
$$\Delta H^\circ_{\text{fus}} (T_f - T) / T_f - RT_f x = 0$$

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

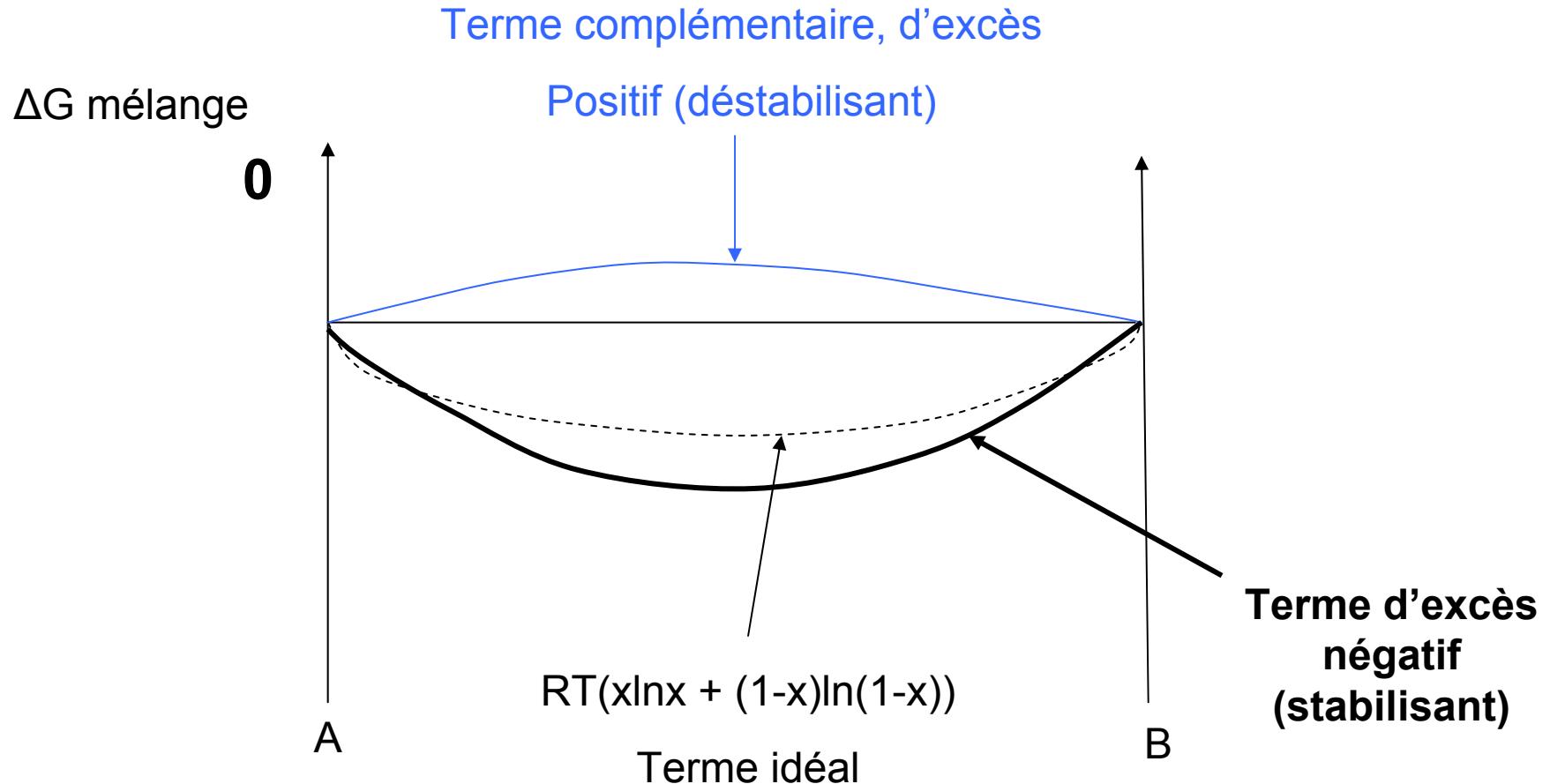
$$\varepsilon/x = RT_f^2 / \Delta H_f$$

# Evolution des activités

Tendance à  
l'association  
entre  
constituants

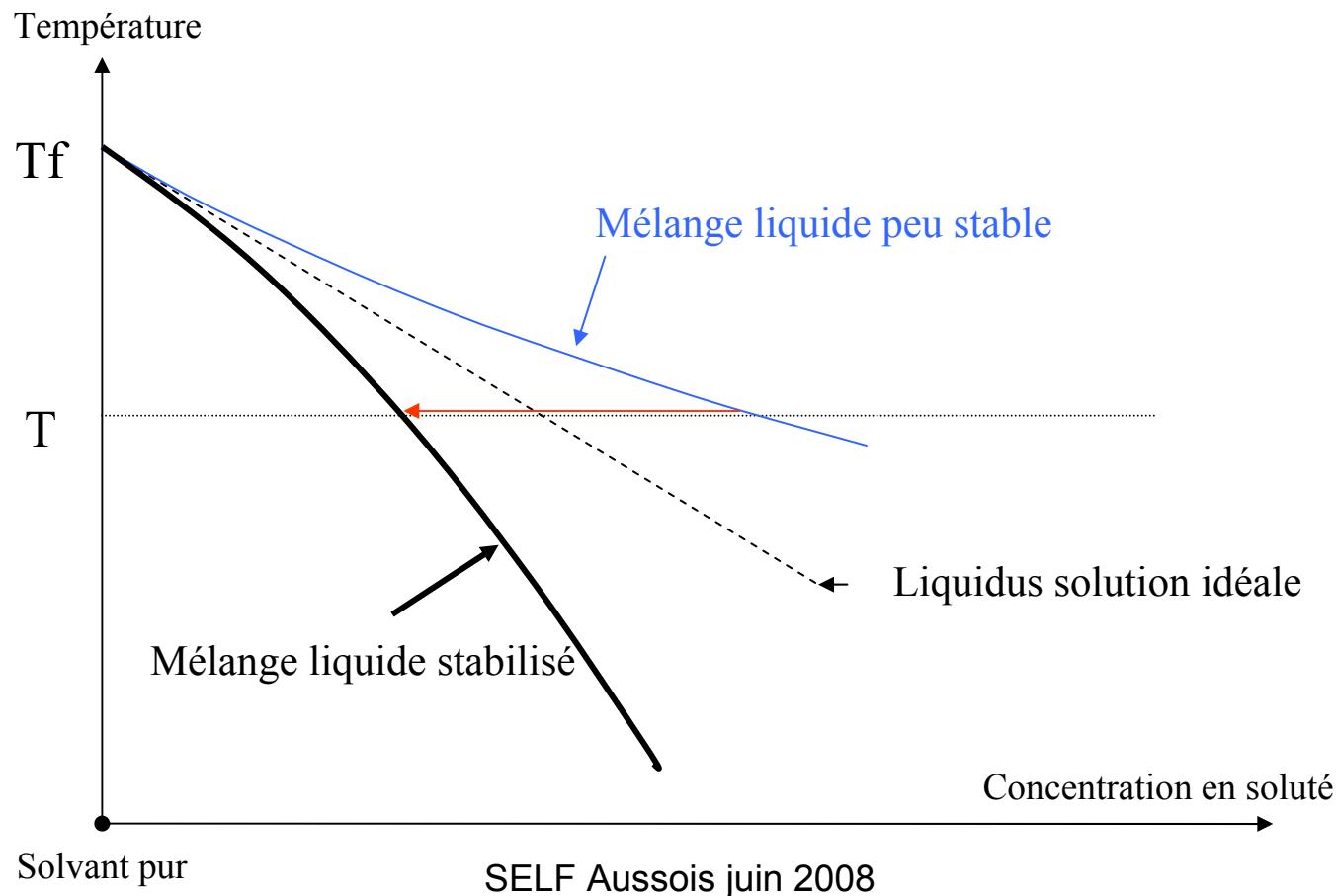


# Enthalpie intégrale de mélange

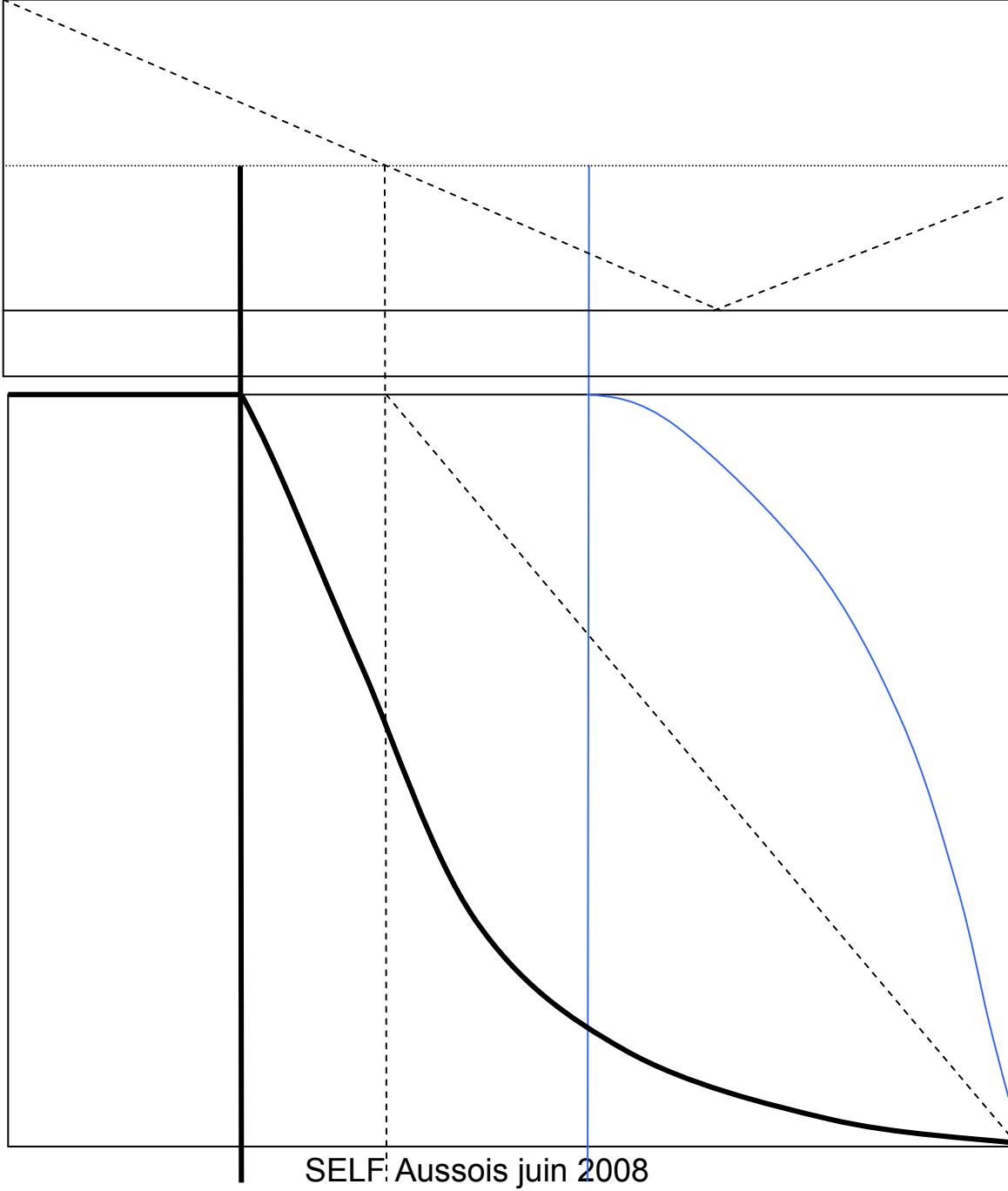


# Forme du liquidus

- Activité du solide toujours la même

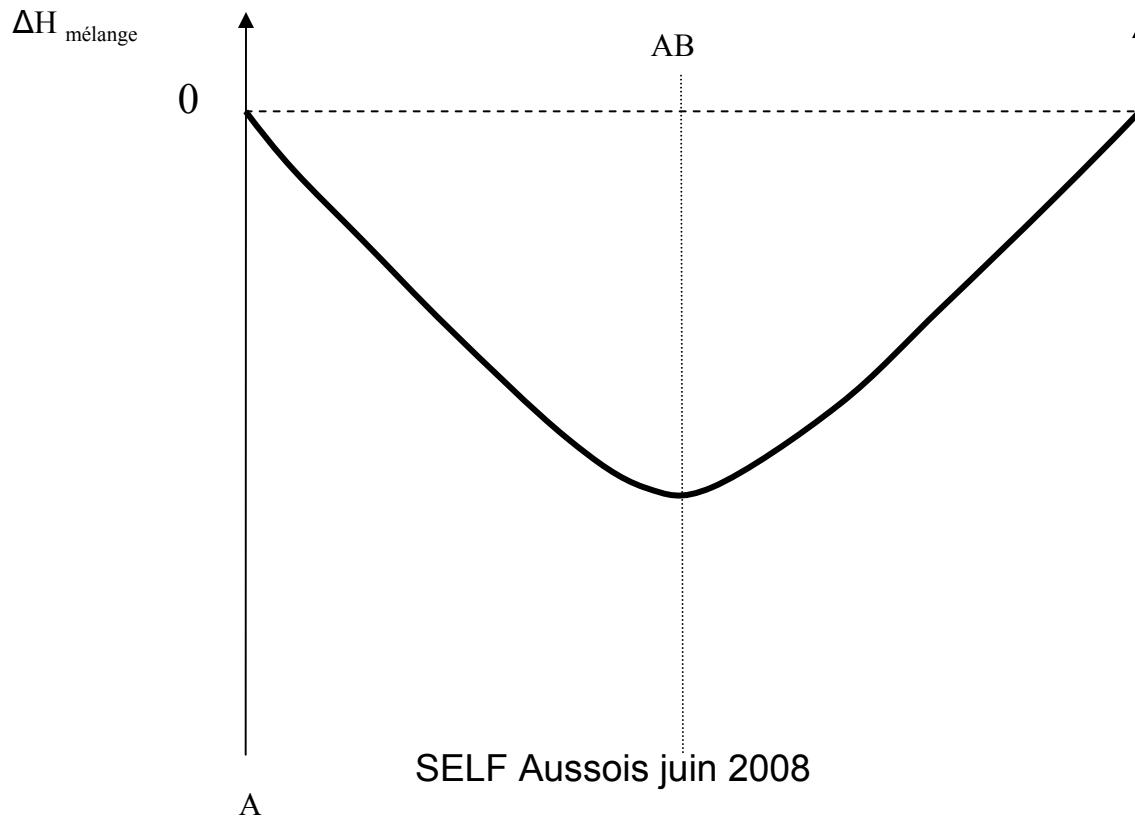


Activité du solvant référée à l'état solide



# Association (ordre courte distance)

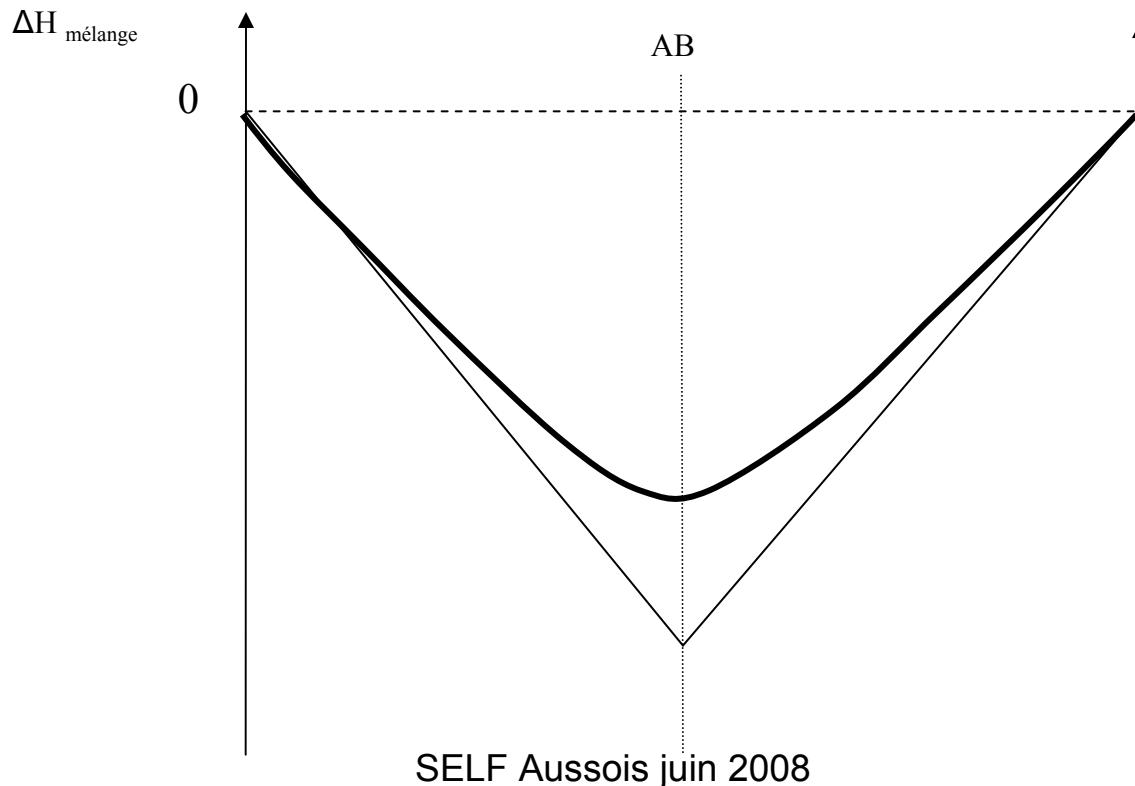
- Stabilité prononcée d'une composition de liquide



# Equilibre entre espèces

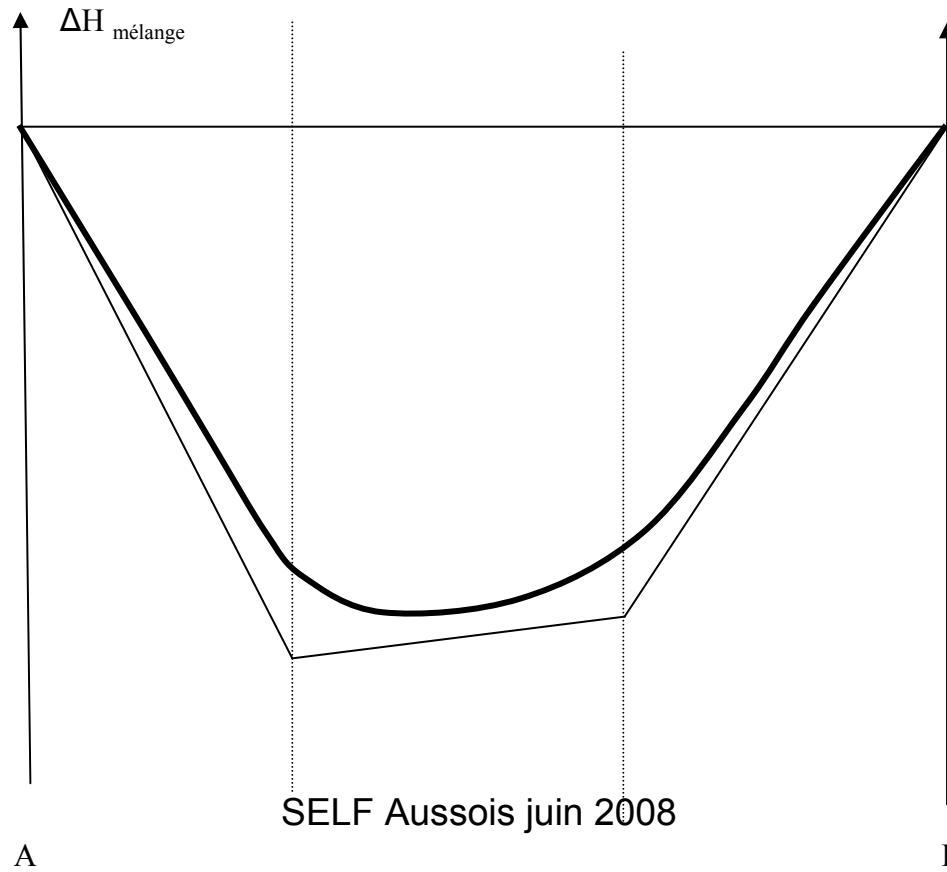


## Equilibre quasi chimique



# 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:

$$G_i = G^{\circ}i + RTInai \quad \text{état de référence}$$

↑                              ↑  
Indépendant de                Effet de la  
la composition                composition

- Dans l'état de référence  $a_i = 1$

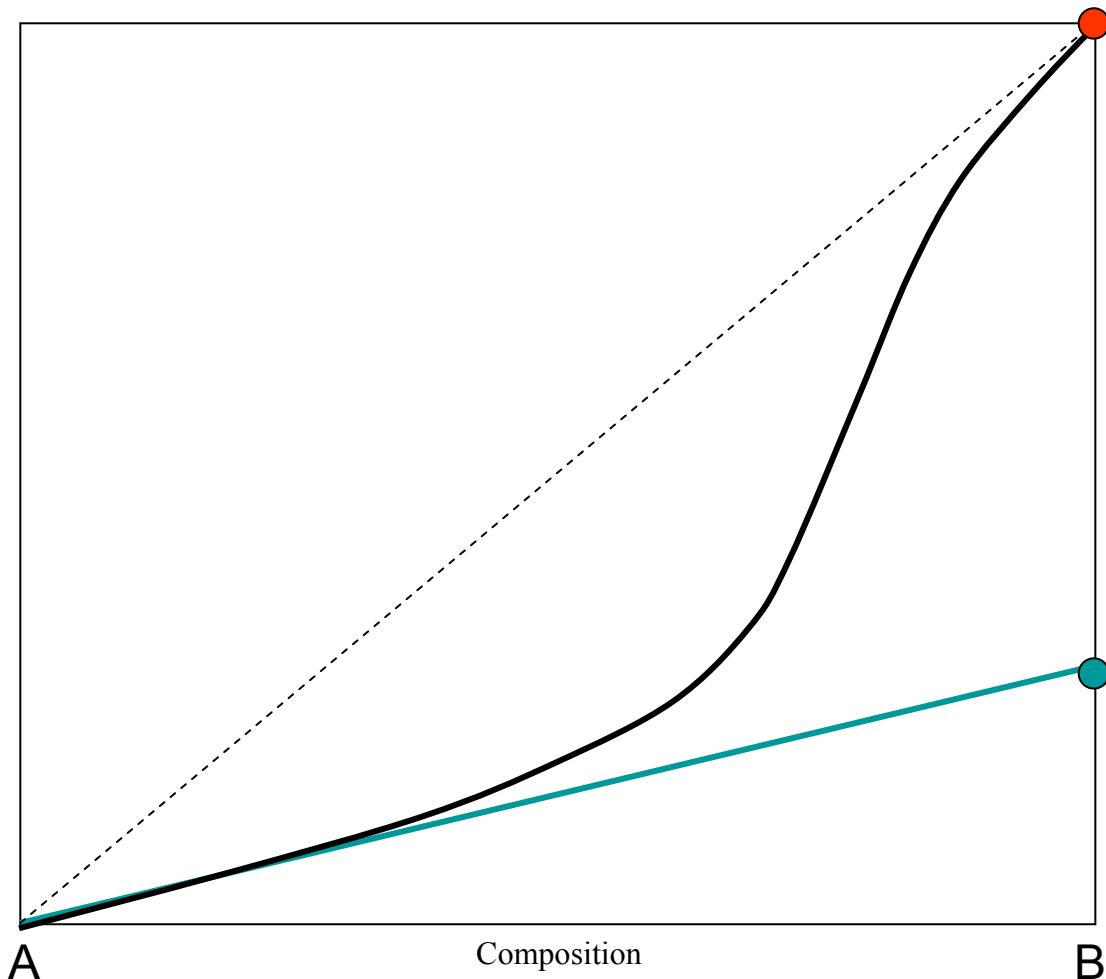
# Définition du coefficient d'activité

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

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

$\gamma \rightarrow$  Cste  $x_i \rightarrow 0$ , tte réf

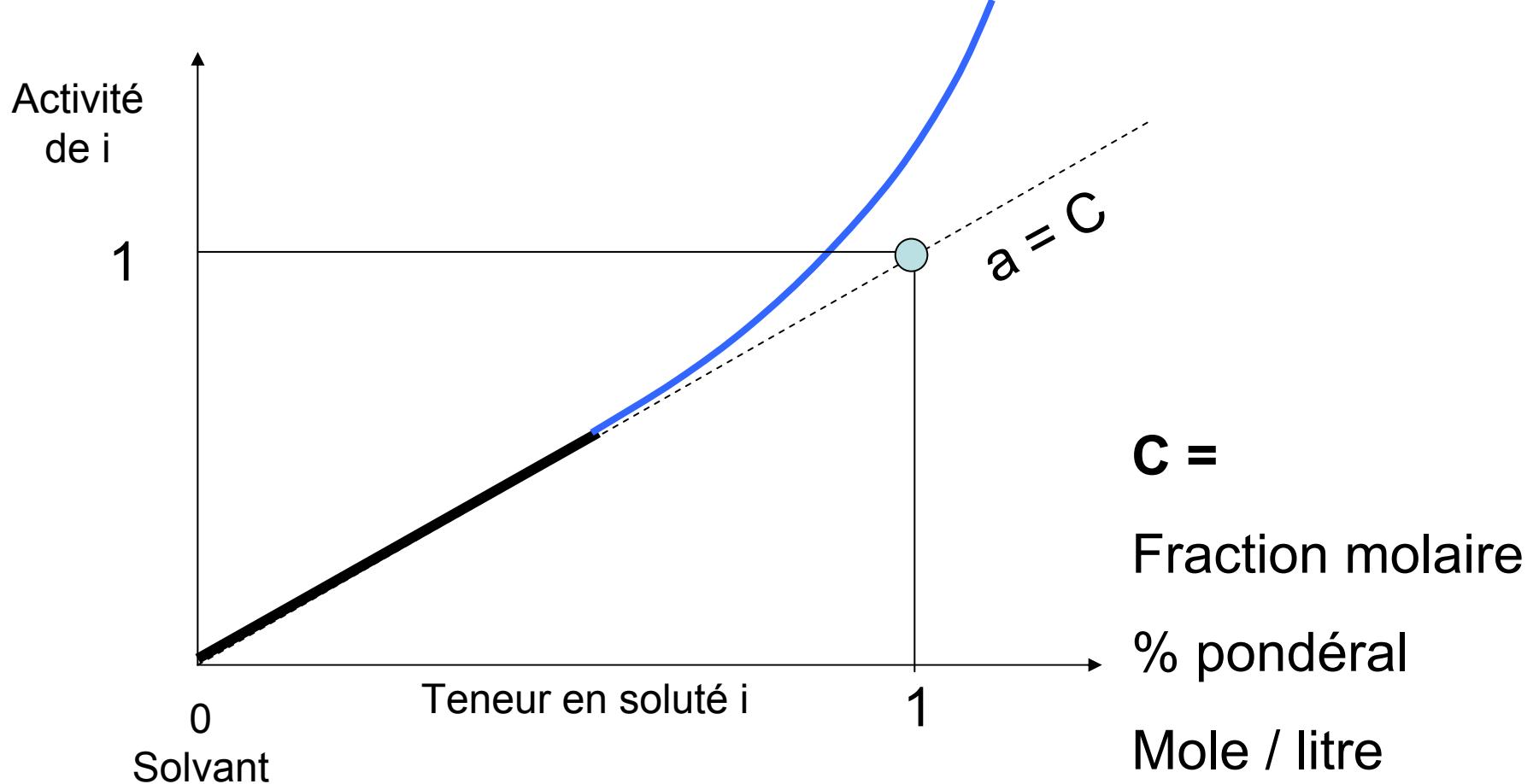
# $a = 1$ dans l'état de référence



Ref B pur  
 $a = \gamma x$

Ref Sol  $\propto$  diluée  
extrap corps pur  
 $a = x$

# $a = 1$ état référence + sol diluées



# Changement d'état de référence

- Fraction molaire – corps pur / solution diluée
- $G_i^{\text{(en solution)}} = G^\circ i^{\text{(i pur,même état)}} + RT \ln a_i^p$
- $G_i^{\text{(en solution)}} = G^\circ i^\infty_{\text{(i dil. } \infty \text{ ds j)}} + RT \ln a_i^d \quad (a_i^d = x_i)$   
\*
- $RT \ln a_i^p - RT \ln a_i^d = G^\circ i^\infty_{\text{(i dil. } \infty \text{ ds j)}} - G^\circ i^{\text{(i pur,même état)}}$   
 $i \text{ pur} \rightarrow i \text{ sol. } \infty \text{ dil. ds j} \qquad \Delta G^\circ_{\text{dissolution}}$

# 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<sup>-</sup>

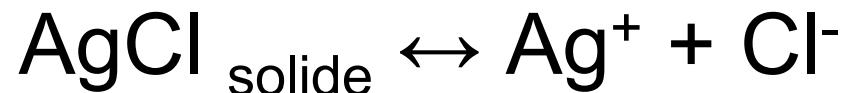


$$G\text{Ag}^+ + Ge - G\text{Ag} + F Es - F Ee = 0$$



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

# Stabilisation de l'électrode



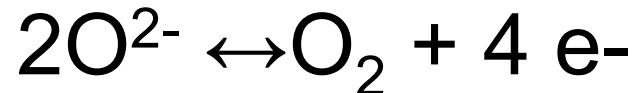
$a_{\text{Ag}^+}$  stable si  $a_{\text{Cl}^-}$  stable mais pont ionique

# Electrode de référence

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

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

# Electrode à gaz



- $4(Ge - F E_e) + G_{O_2} - 2(G_{O^{2-}} - 2F E_s) = 0$
- $E_e - E_s = (4 Ge + G_{O_2} - 2 G_{O^{2-}})/4F$
- $= Cste + RT/4F \ln P_{O_2} - RT/2F \ln a_{O^{2-}}$

# Présentation des calculs d'Équilibre

- 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  $\infty$  diluées pour U et UF<sub>4</sub>,  
les solutions voisines pour Al et AlF<sub>3</sub>
- $3\ln x_{\text{U}} + 4\ln x_{\text{AlF}_3} - 3\ln x_{\text{UF}_4} - 4\ln x_{\text{Al}} = \text{Cste}$

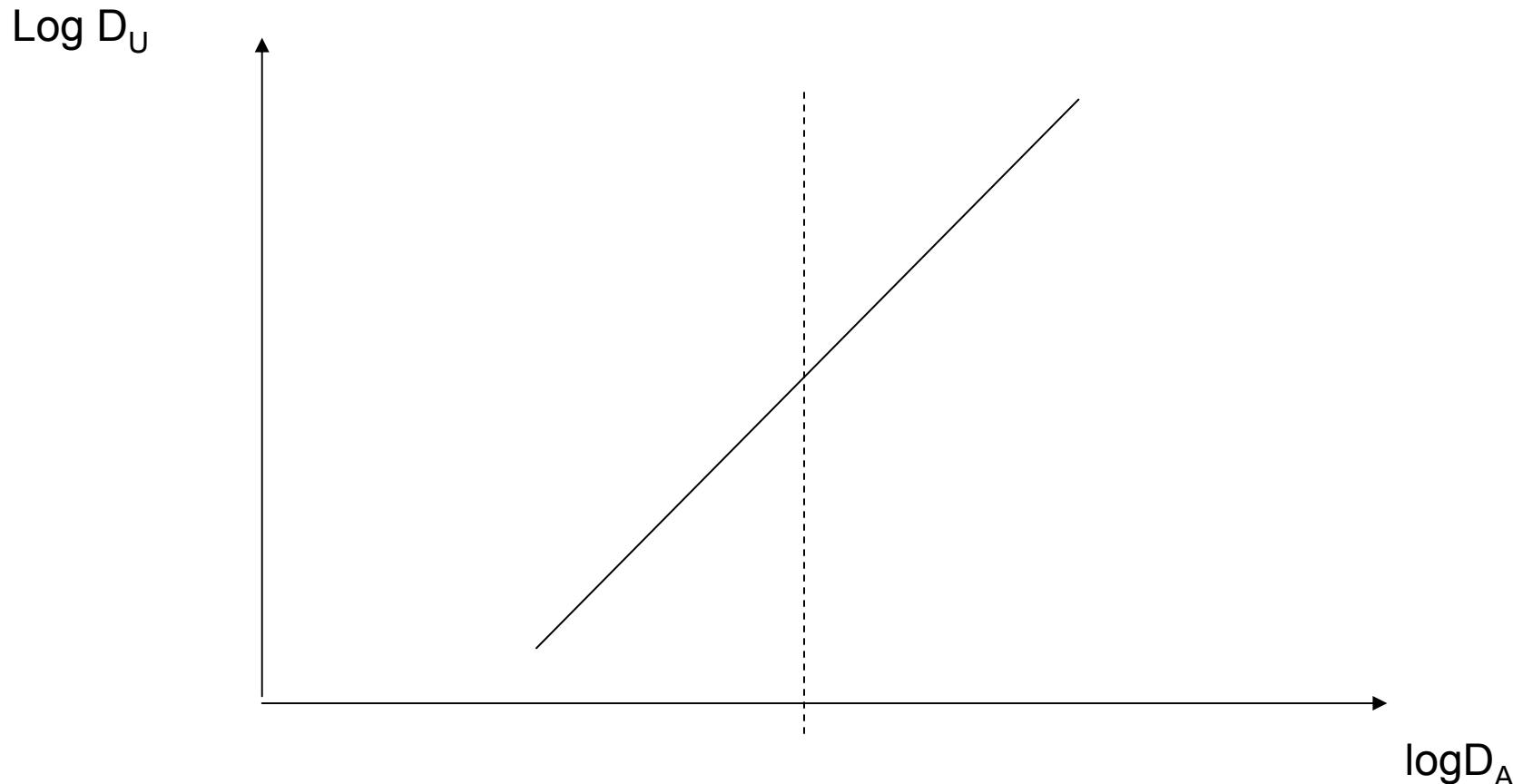
# Equilibre

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

# Potentiel tamponné

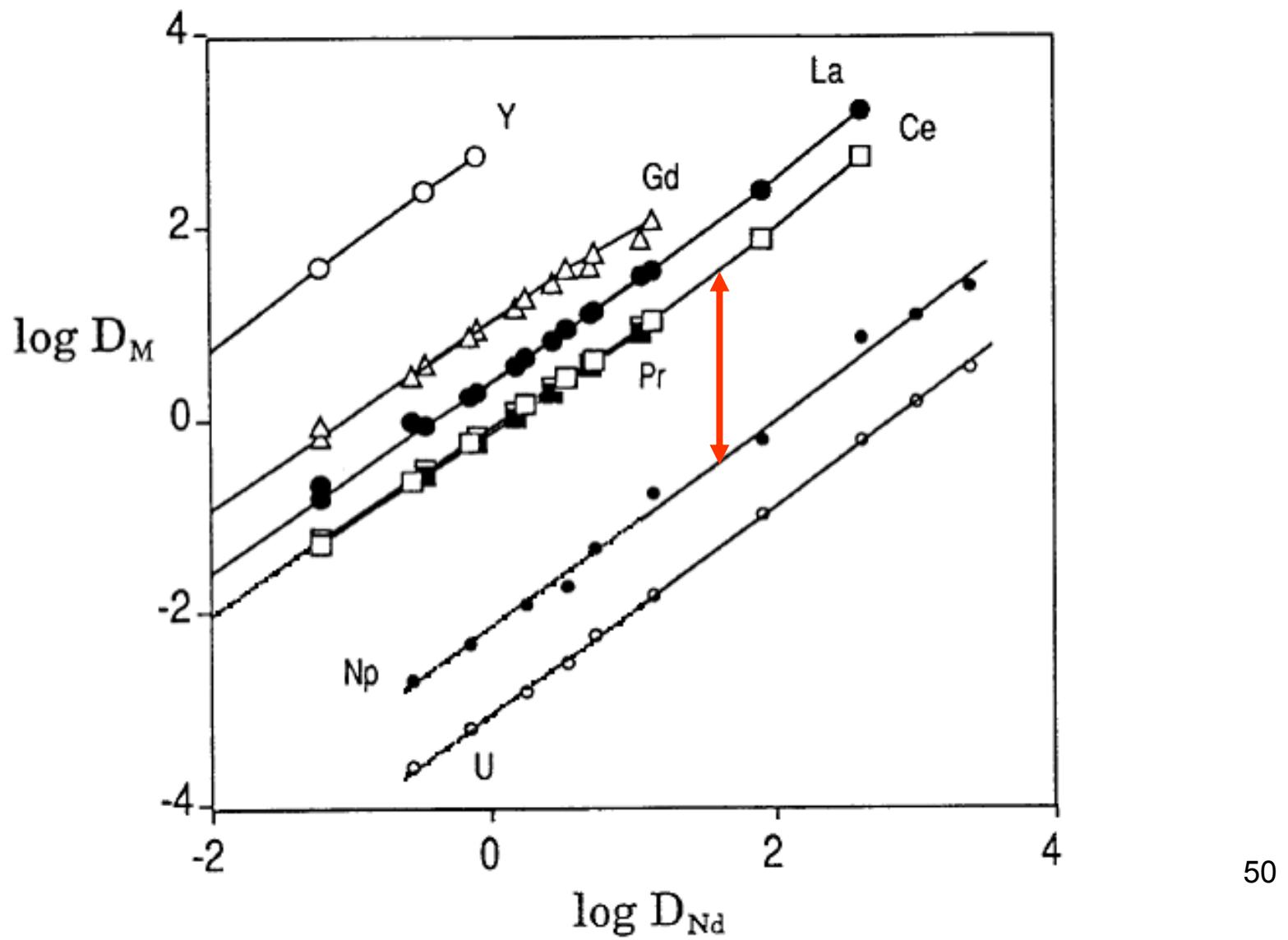
Droite

$$\ln D_U = \frac{4}{3} \ln D_{Al} + \text{Cste}$$



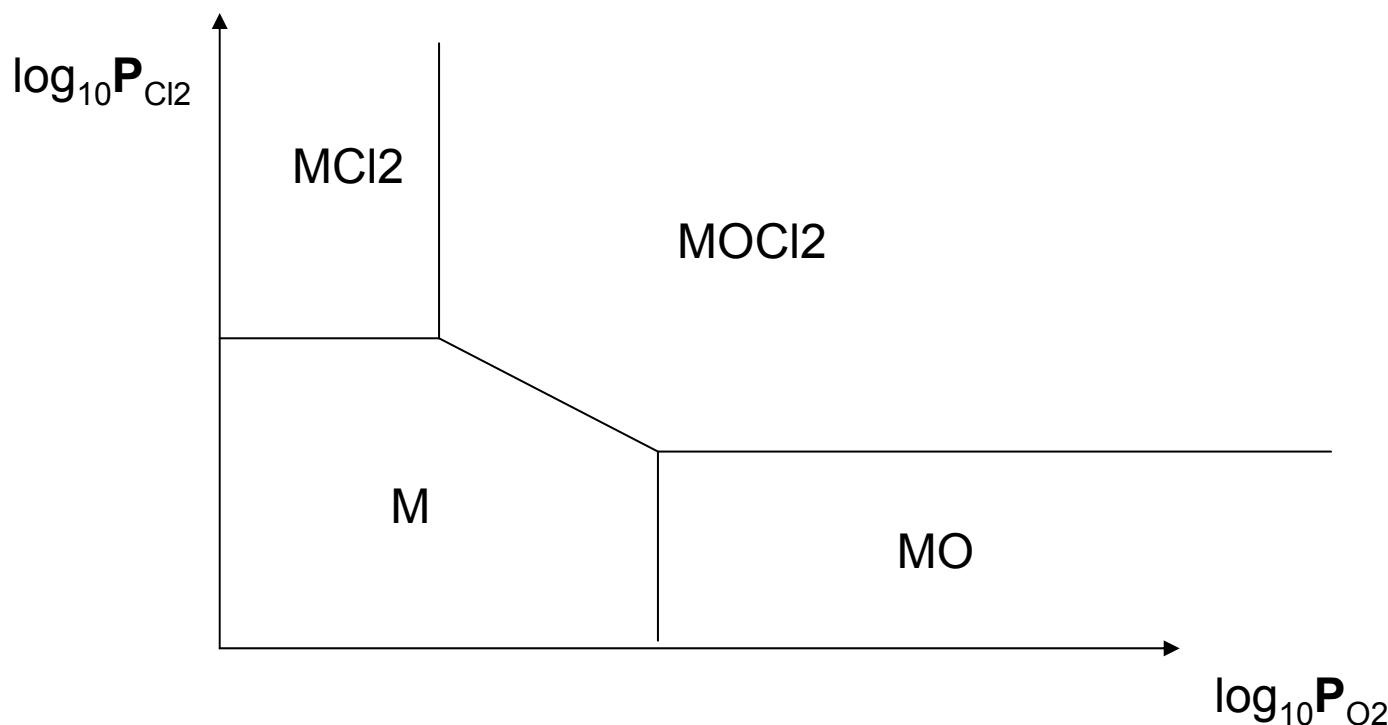
Les fortes concentrations de Al et AlF<sub>3</sub> tamponnent l'équilibre

# Coefficient de séparation



# Diagramme d'équilibre des phases

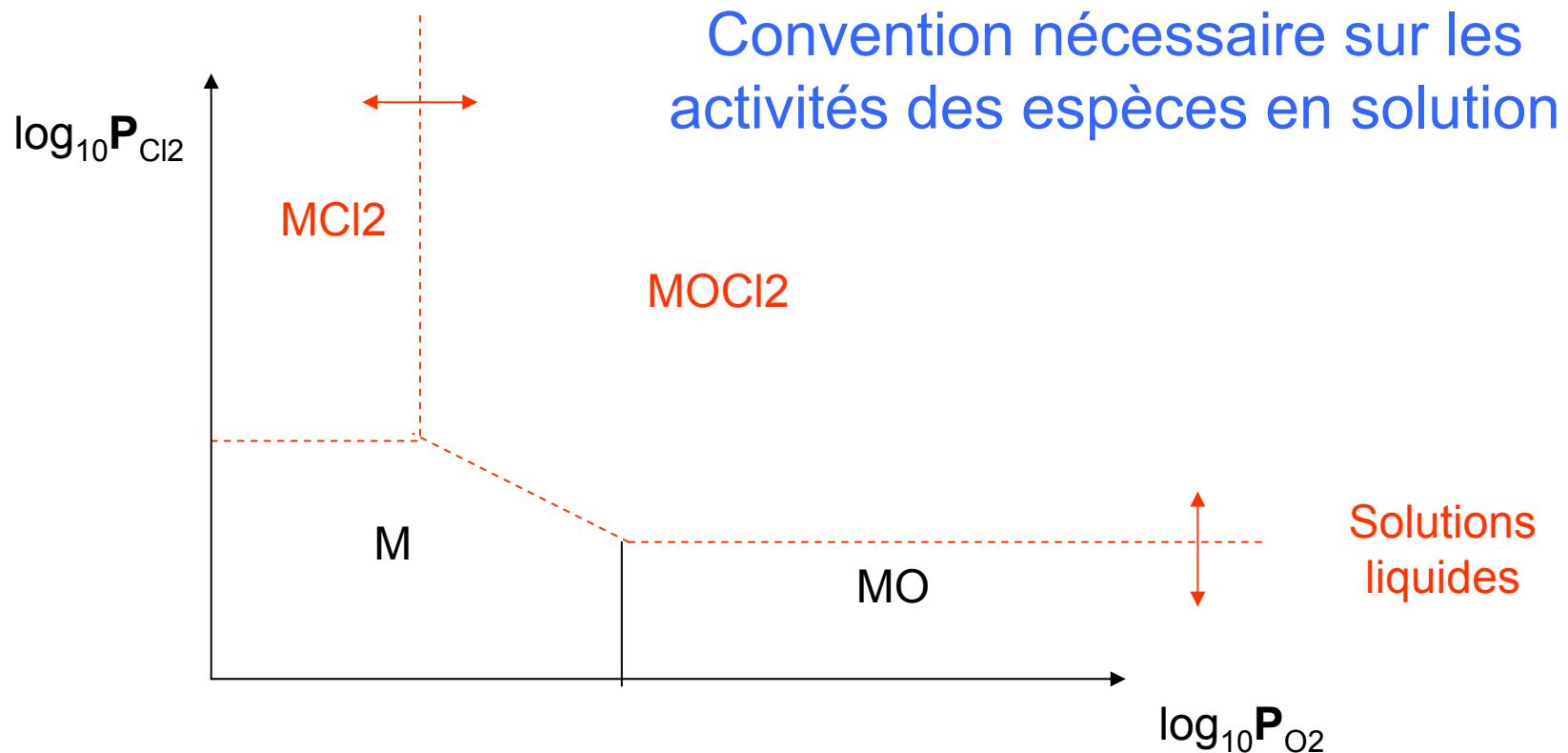
- Diagrammes potentiel-potentiel de stabilité de phases.



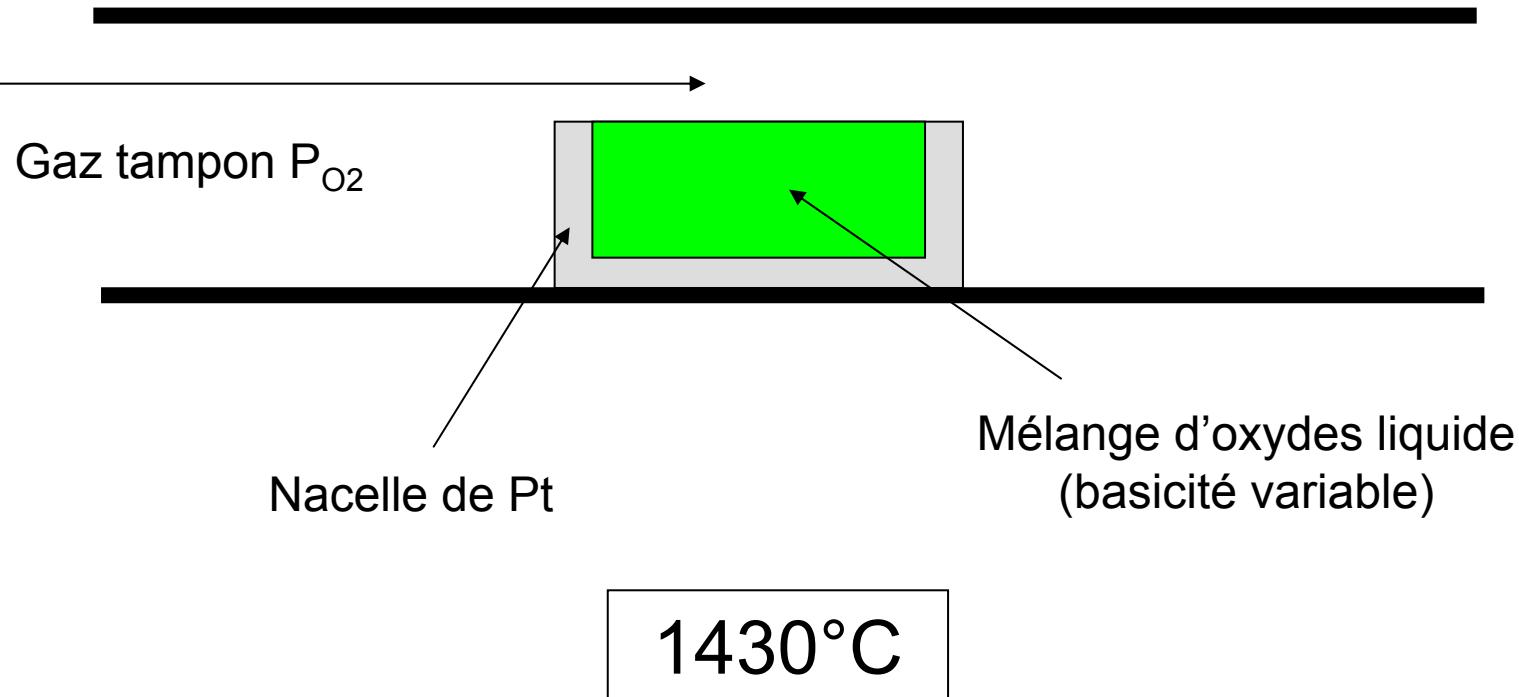
# Ternaire M-O<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>

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

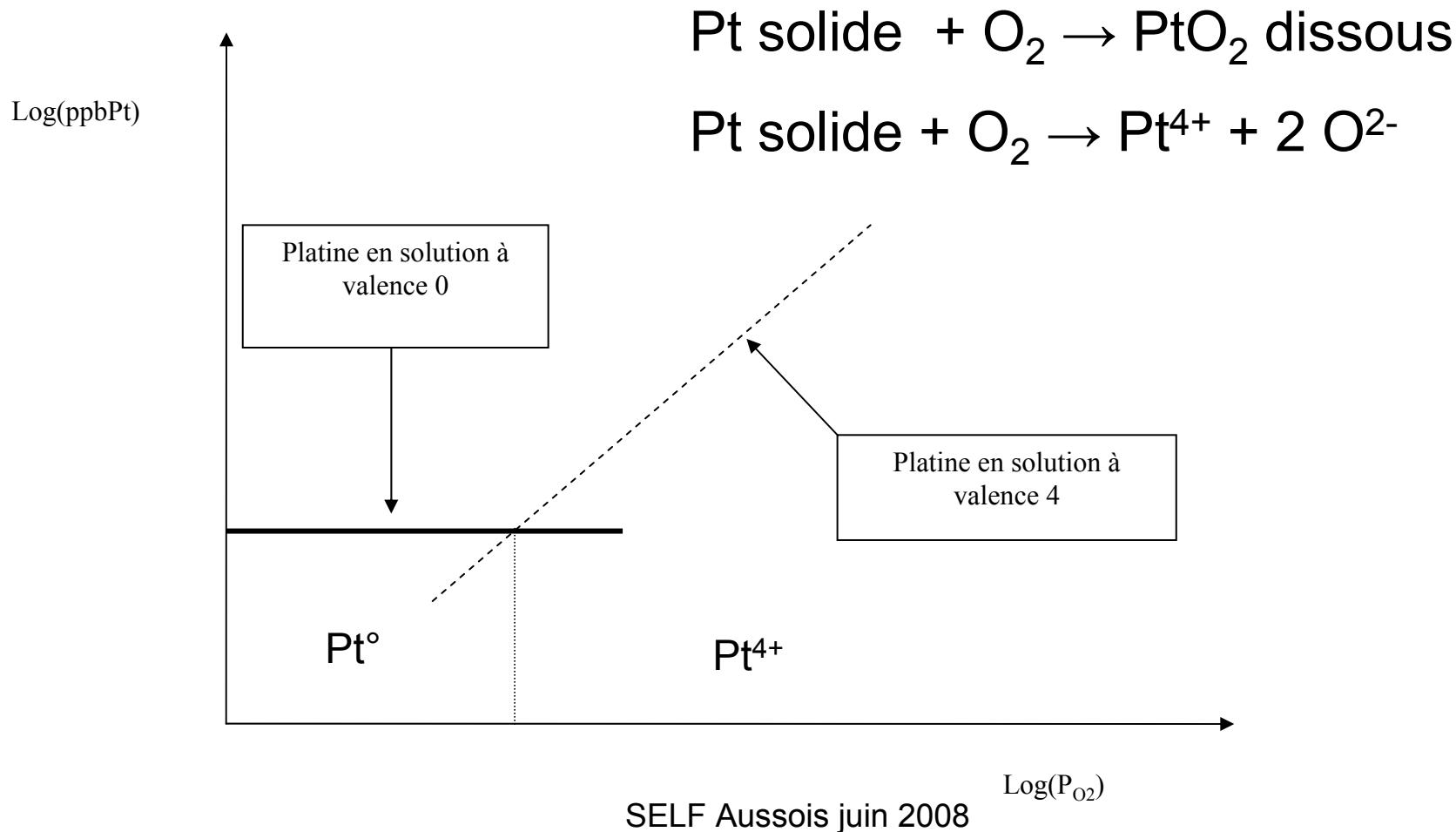
# Diagramme de prédominance d'espèces en solution



# Solubilité du Pt dans un magma

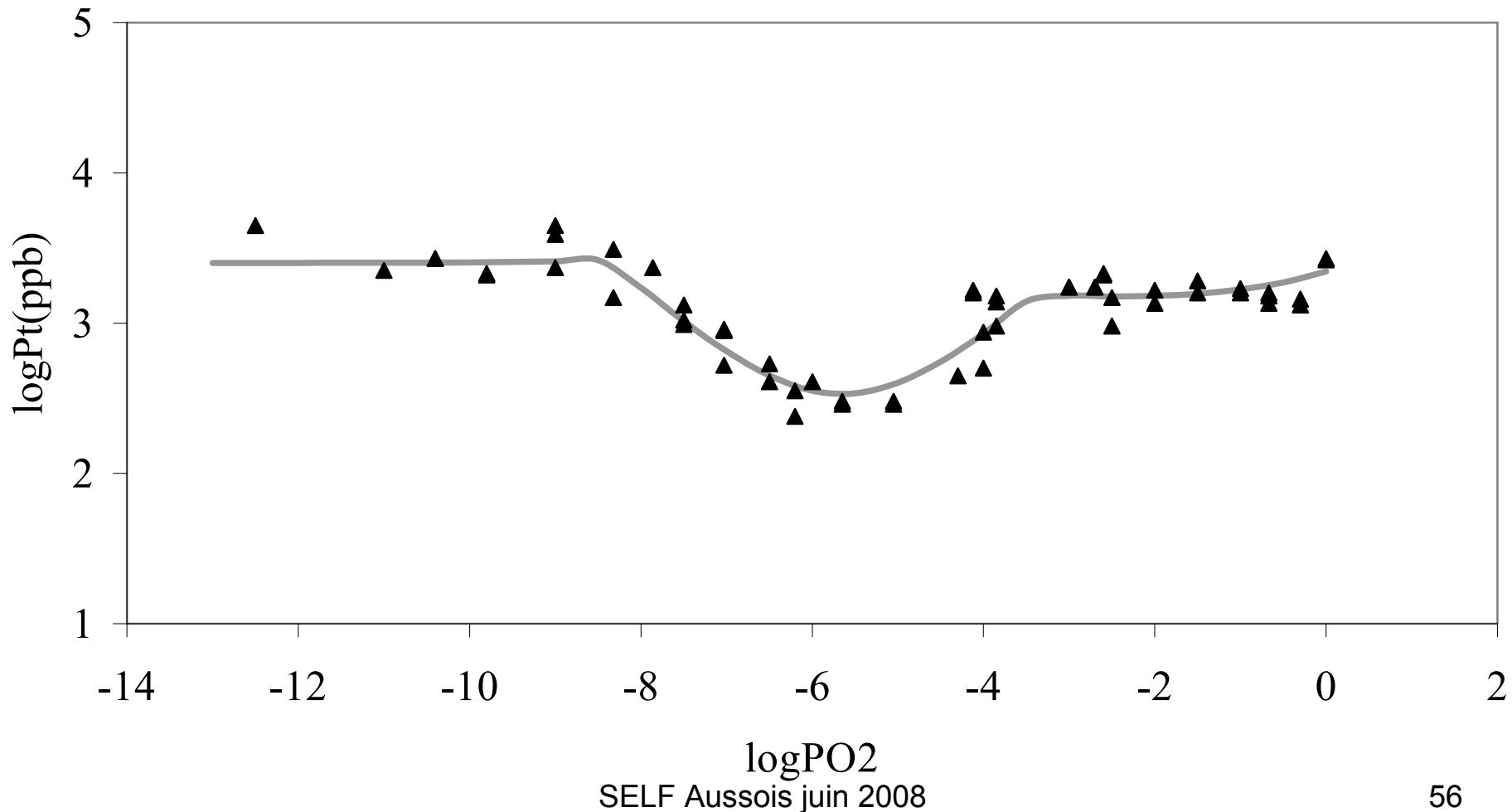


# Solubilité du Pt dans CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> liquide à 1430°C

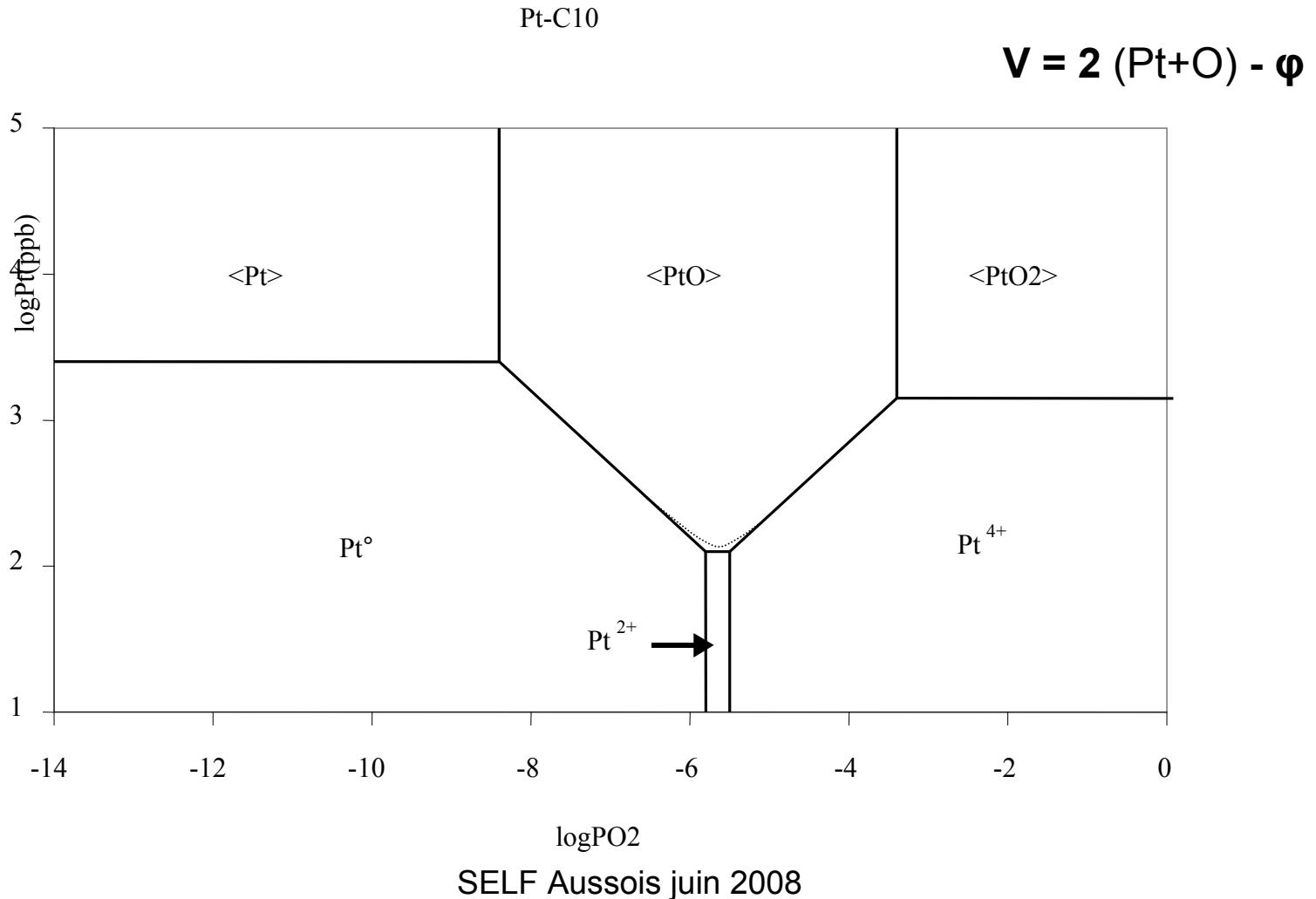


# Résultats expérimentaux

Pt-C10

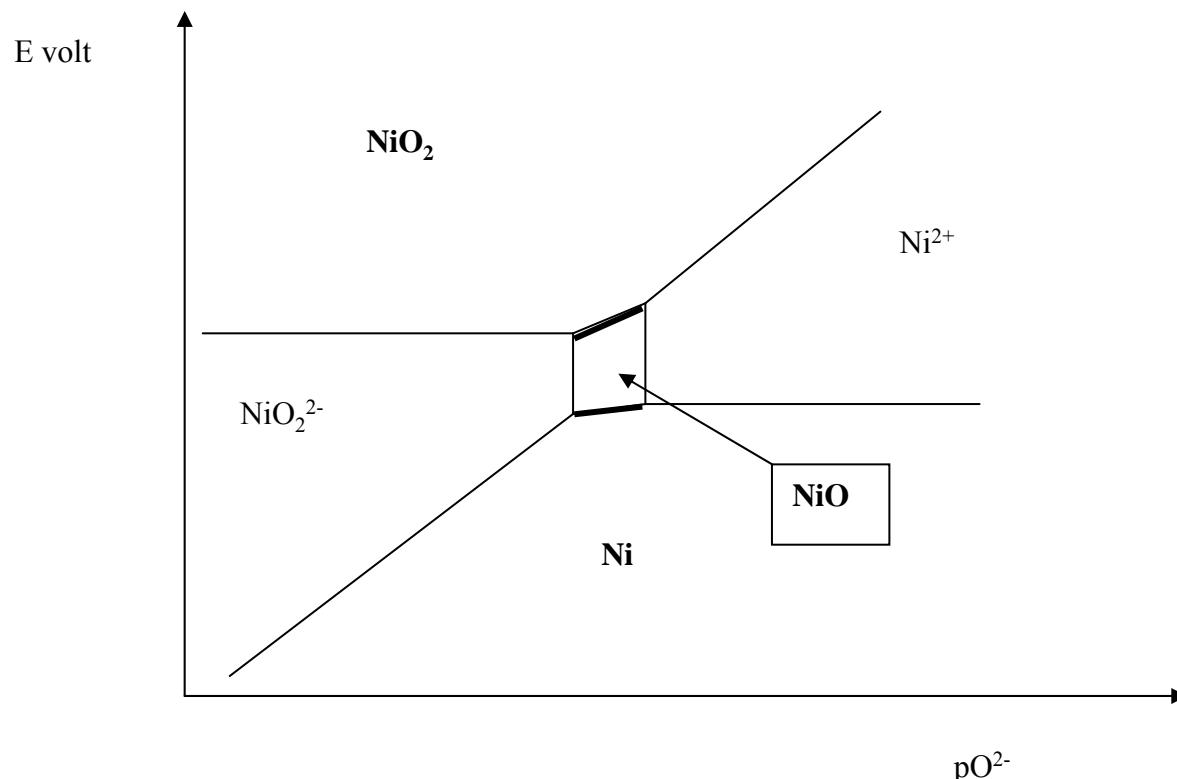


# Interprétation



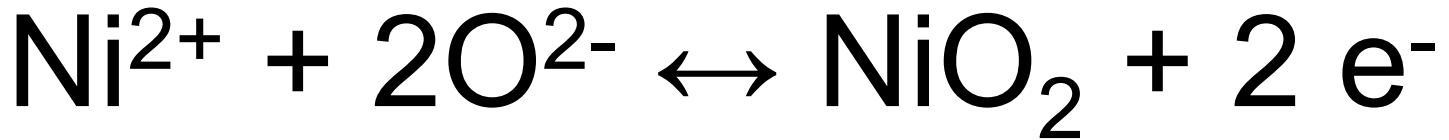
# Diagramme tension potentiel

- Electrode de Ni dans un bain NaOH-KOH

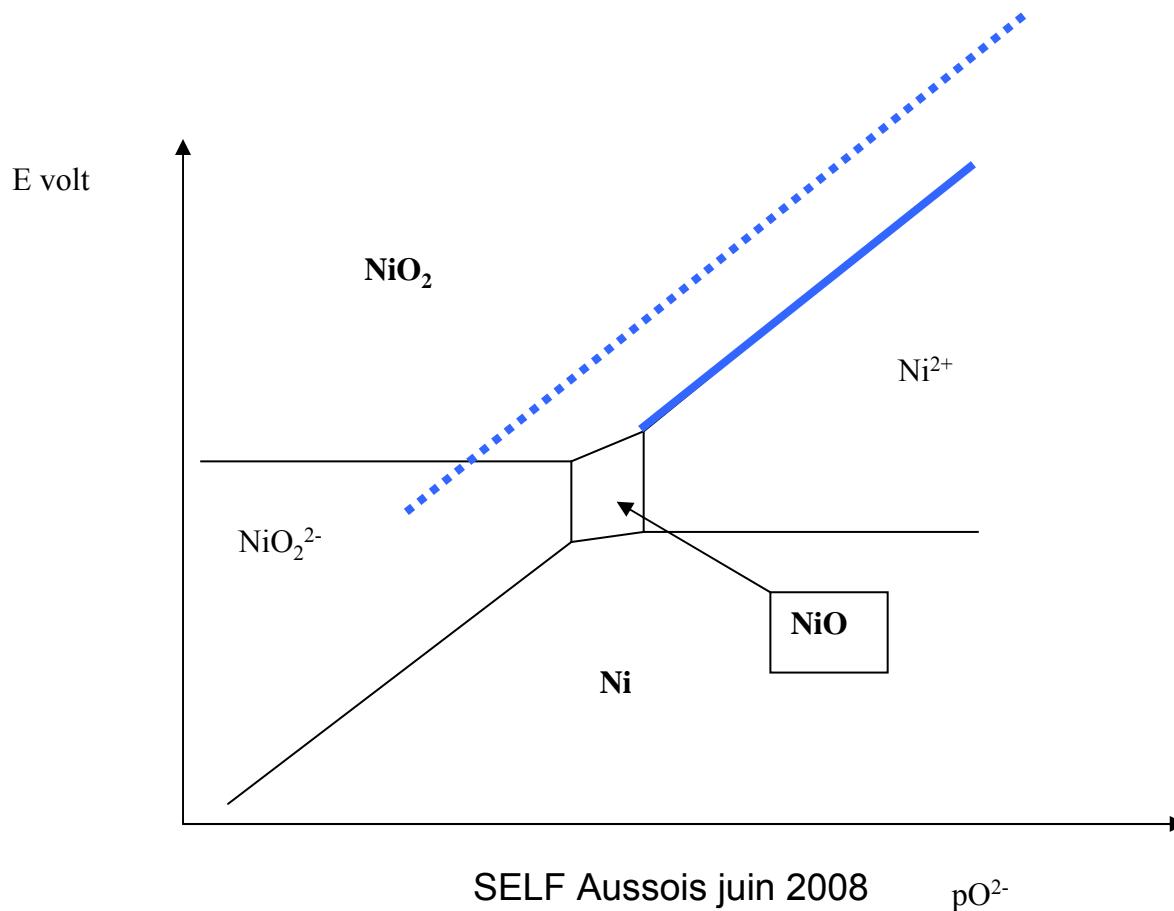


# Tension électrode - bain de sel

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



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



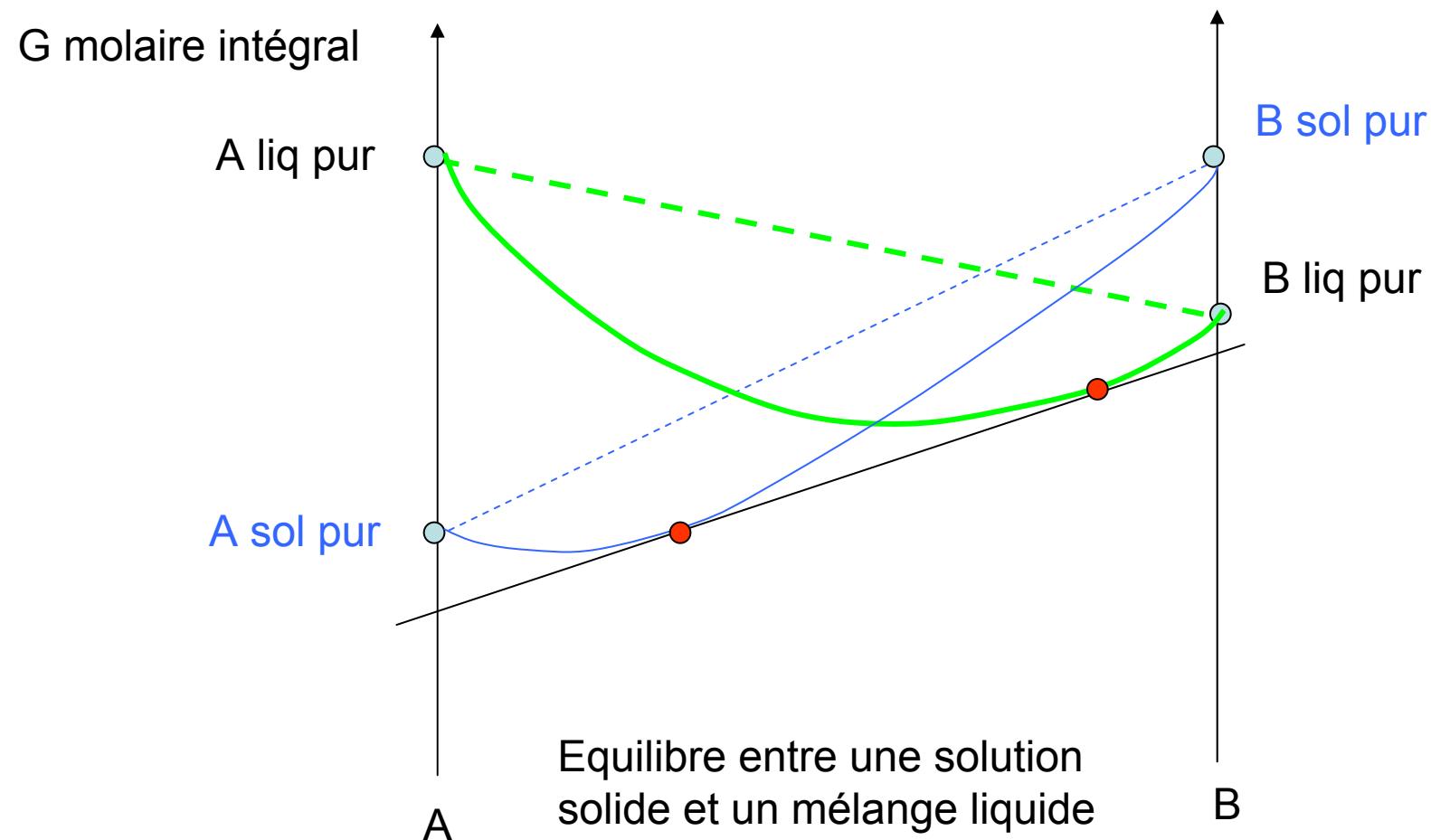
# Approche CALPHAD

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

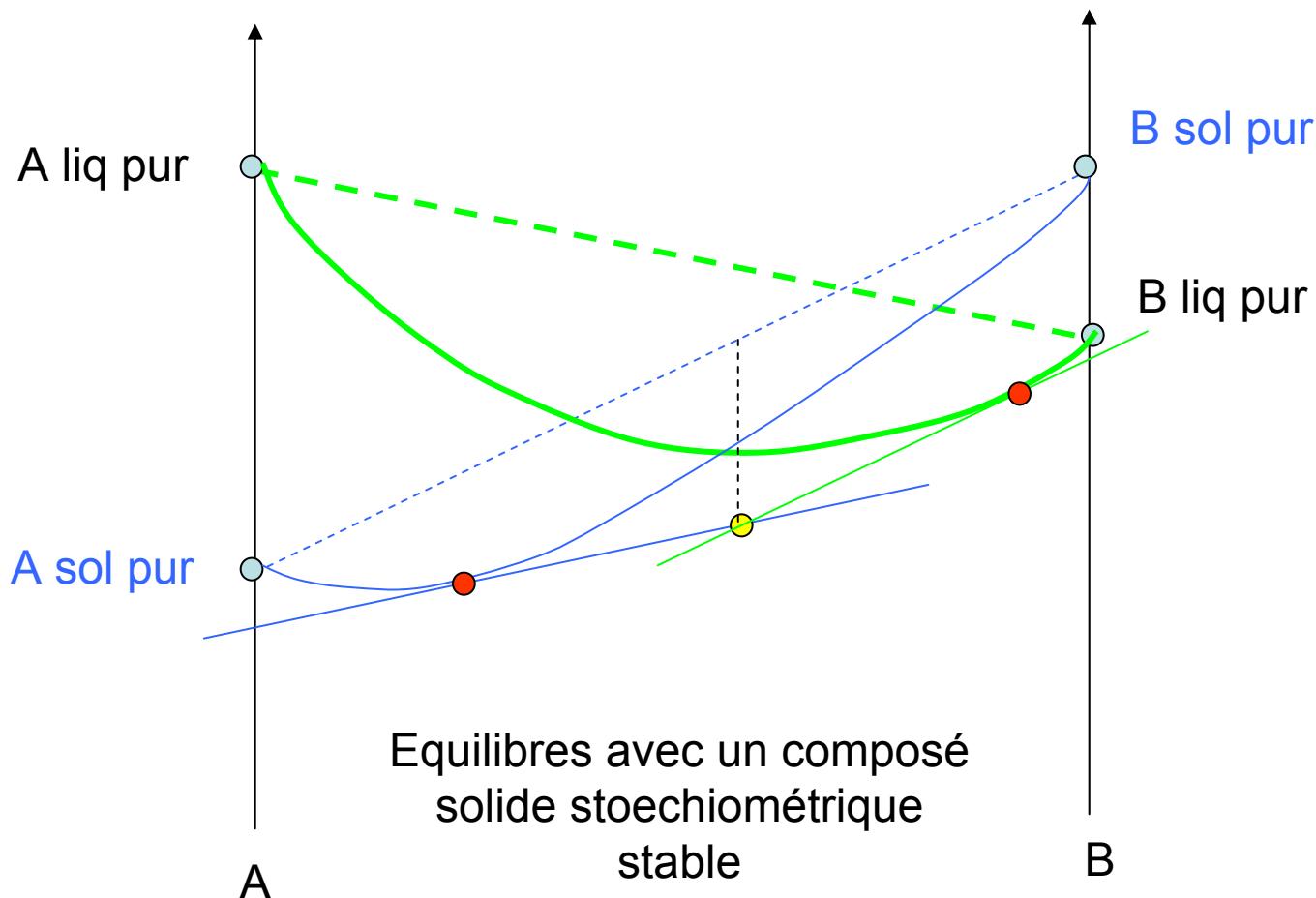
# Représentation polynomiale des $\Delta G$ d'excès de mélange

- $\Delta G^{xs} = x(1-x)P(x)$  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



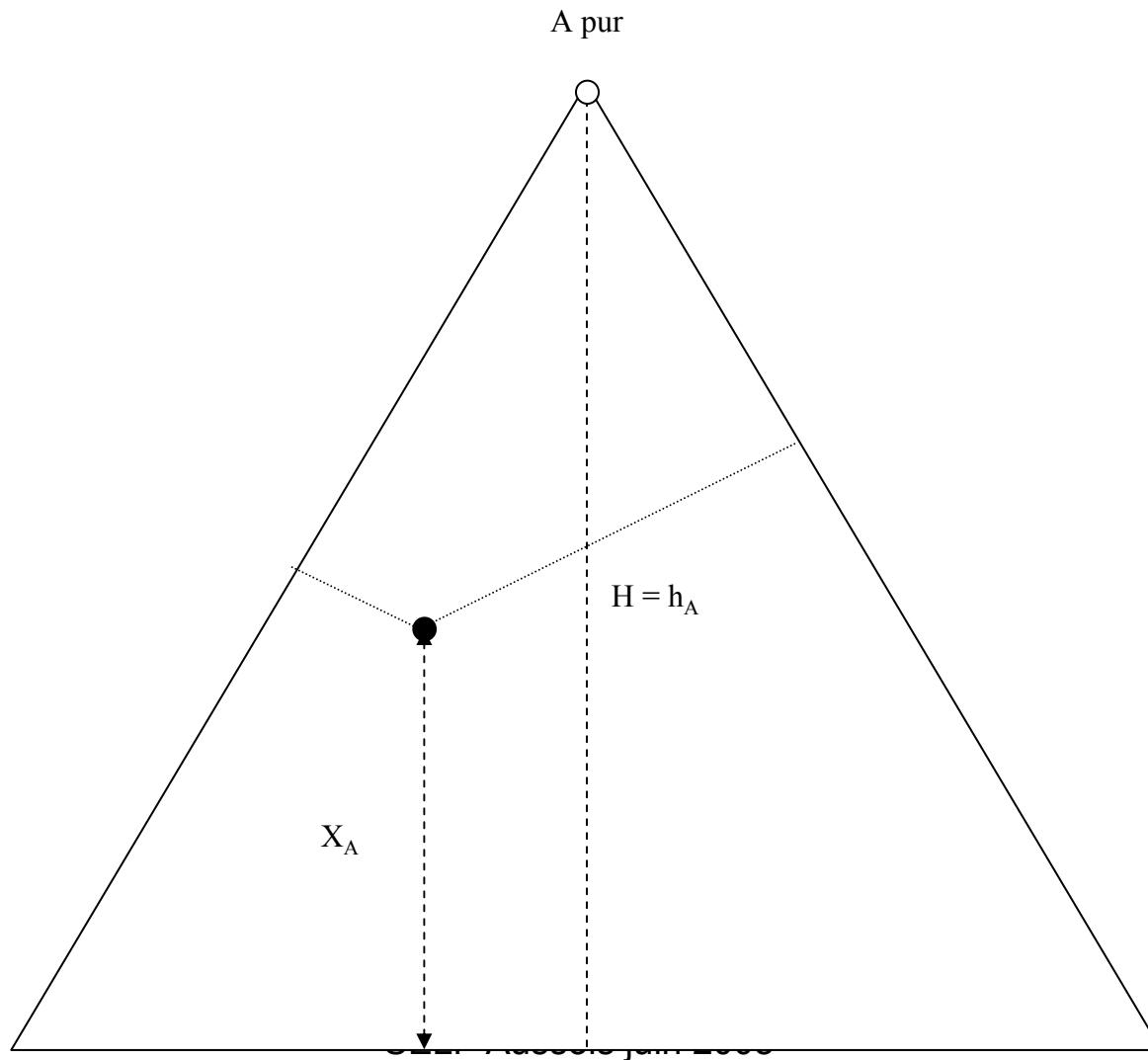
# Représentation et estimation

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

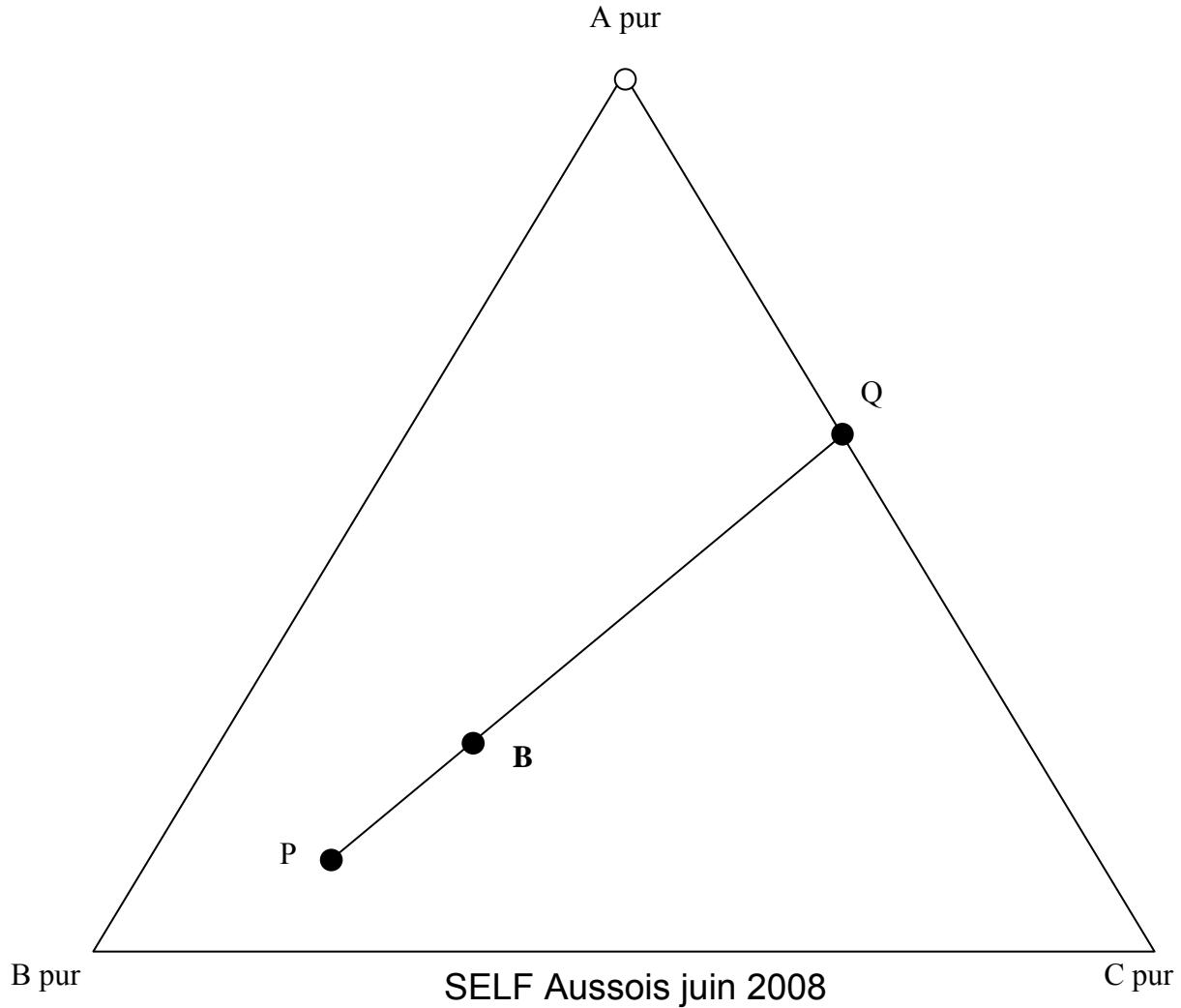
# TERNAIRES

- Règle du barycentre
- Interchange
- Prédominance en solution

# Représentation d'une composition

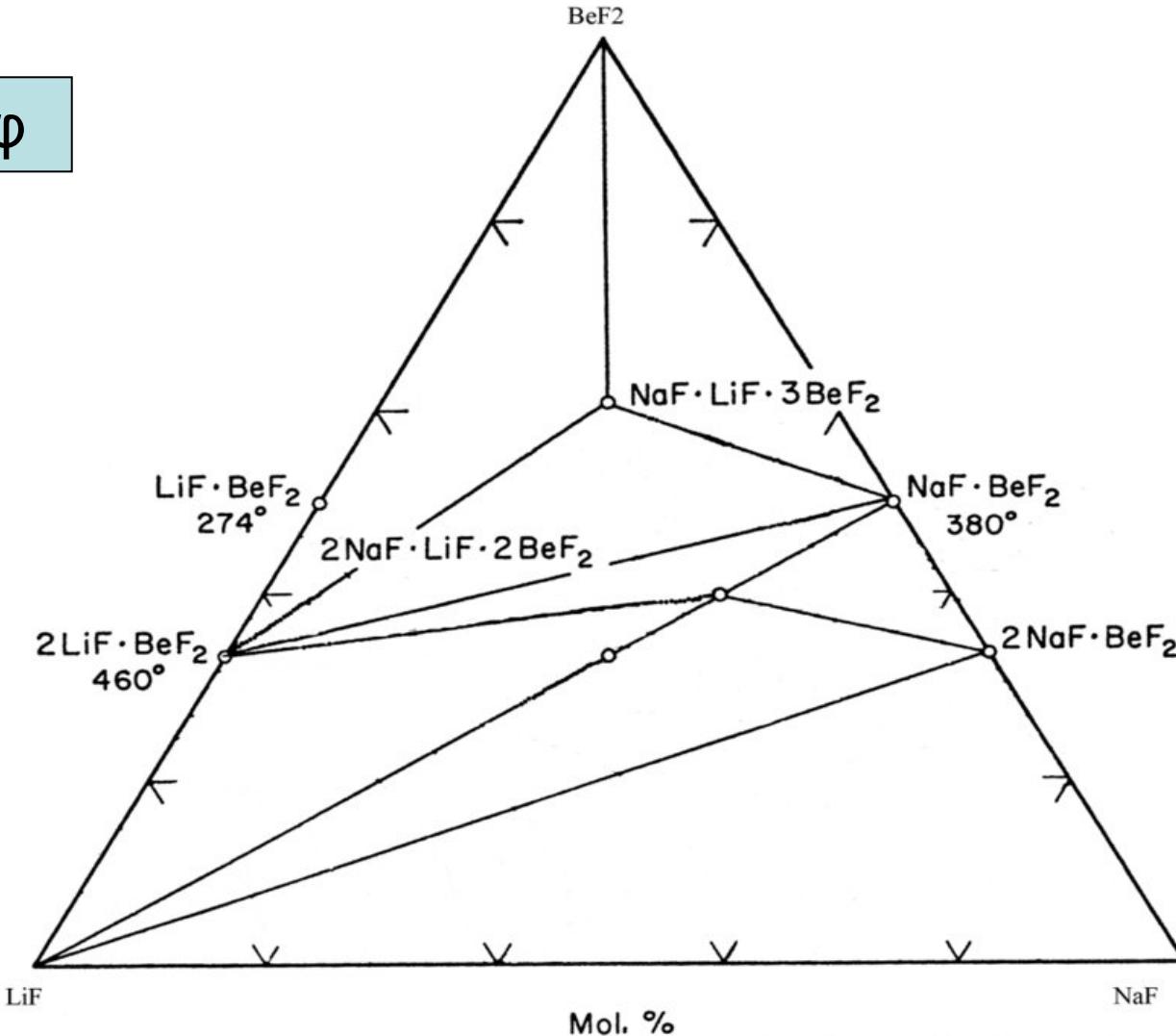


$$X_B = \text{fract}_P \cdot X_P + \text{fract}_Q \cdot X_Q$$

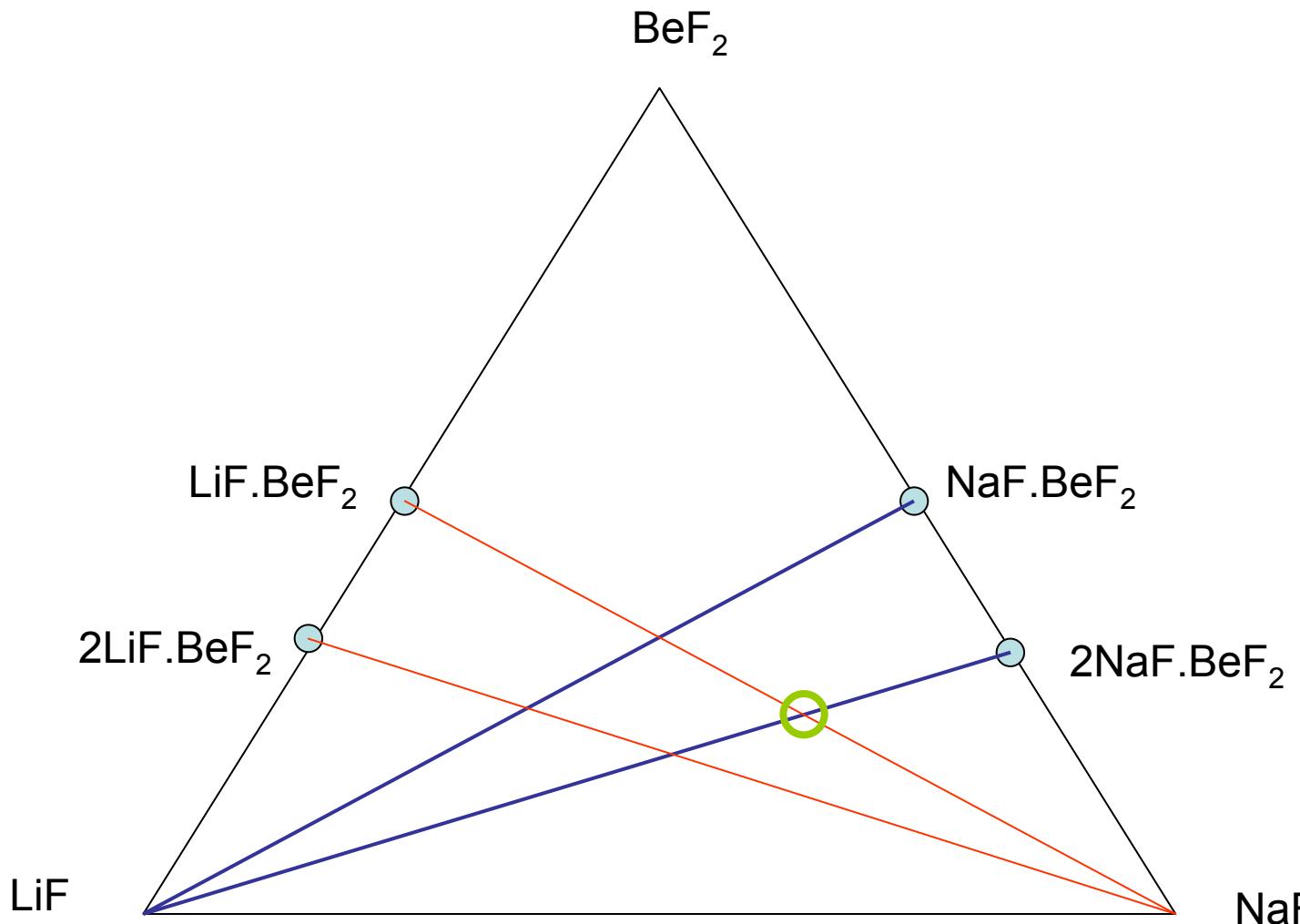


# Découpage en sous ternaires à basses températures

$$V = 3 - \varphi$$

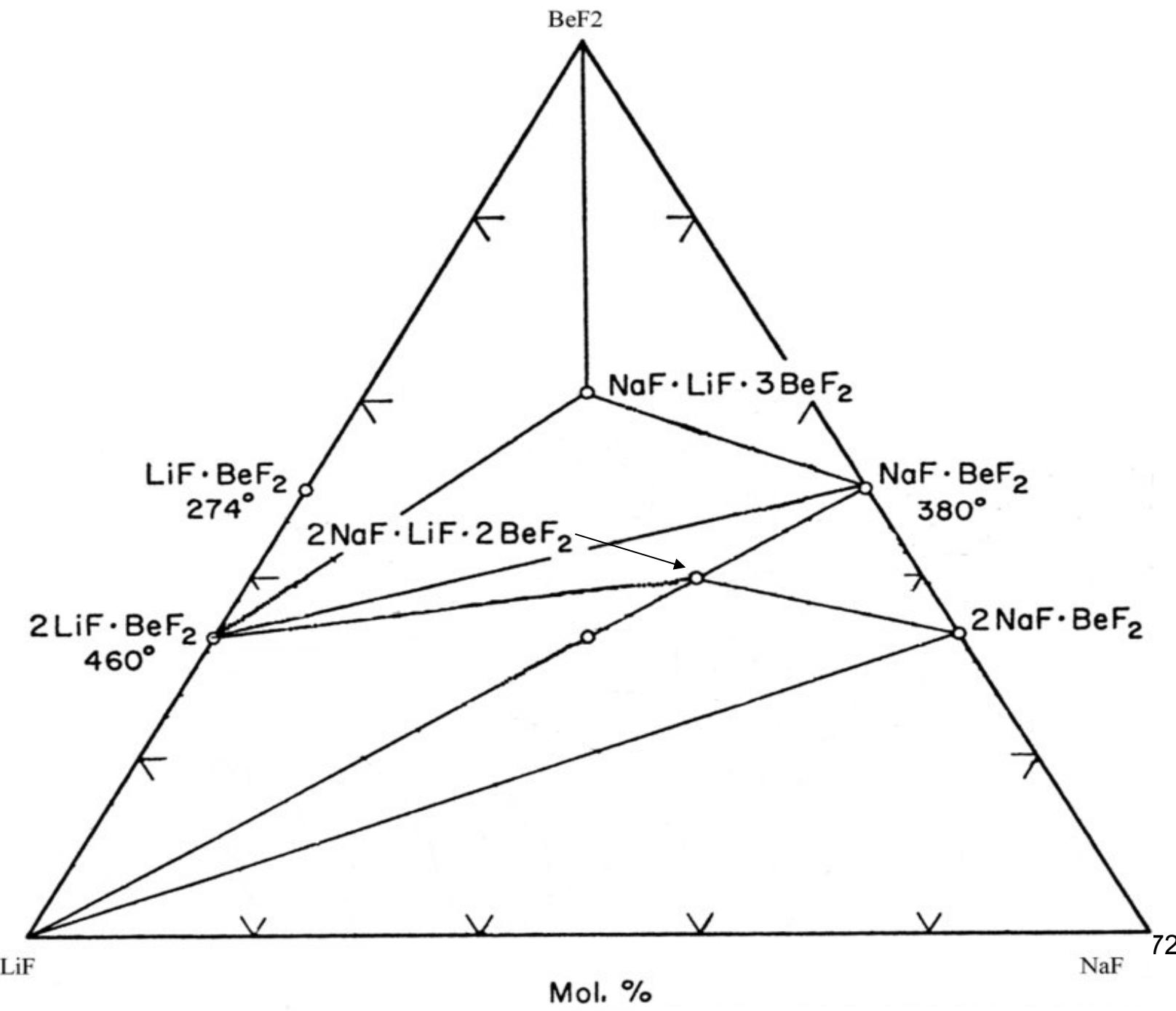


# Quel découpage?



# Interchange

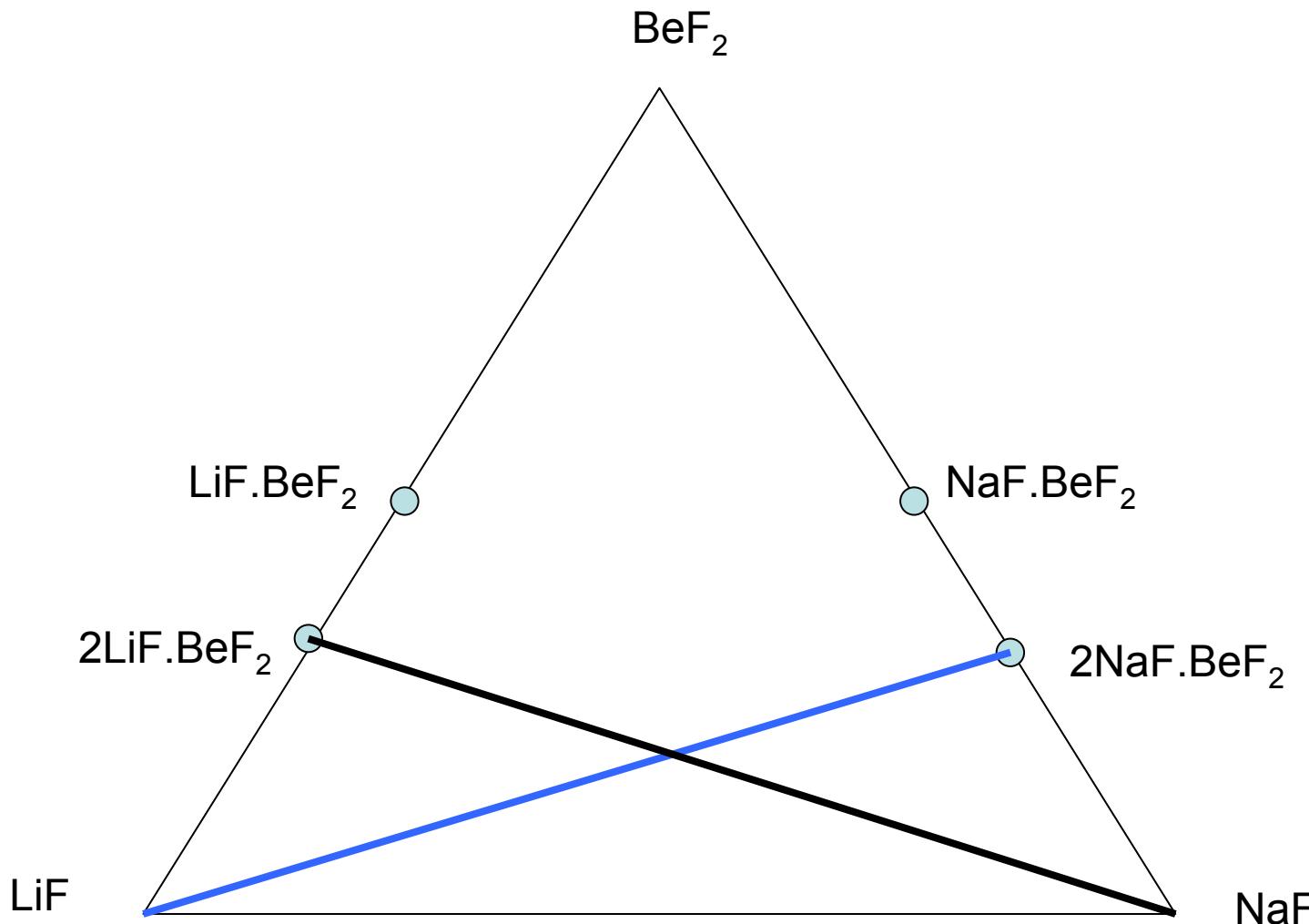
- $\text{LiF} + 2 \text{NaF} \cdot \text{BeF}_2 \rightarrow 2 \text{NaF} + \text{LiF} \cdot \text{BeF}_2$   
transformation à composition constante
- Une phase doit disparaître



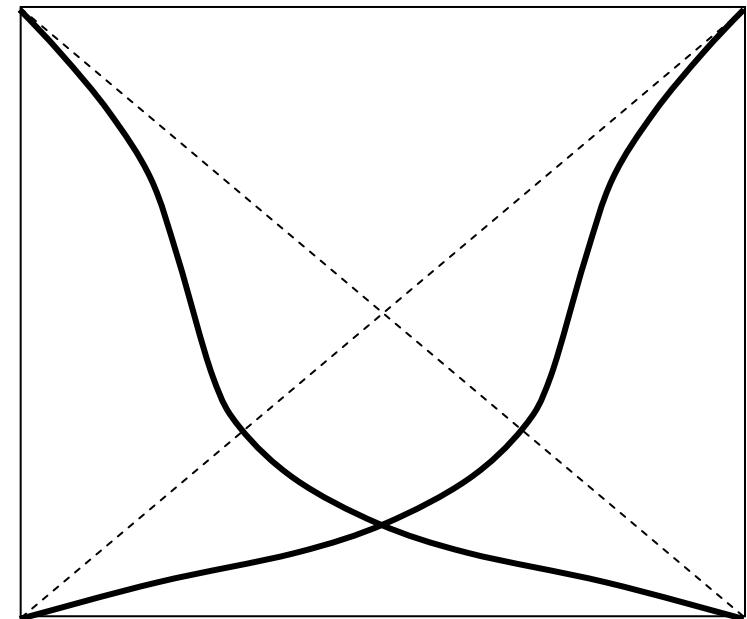
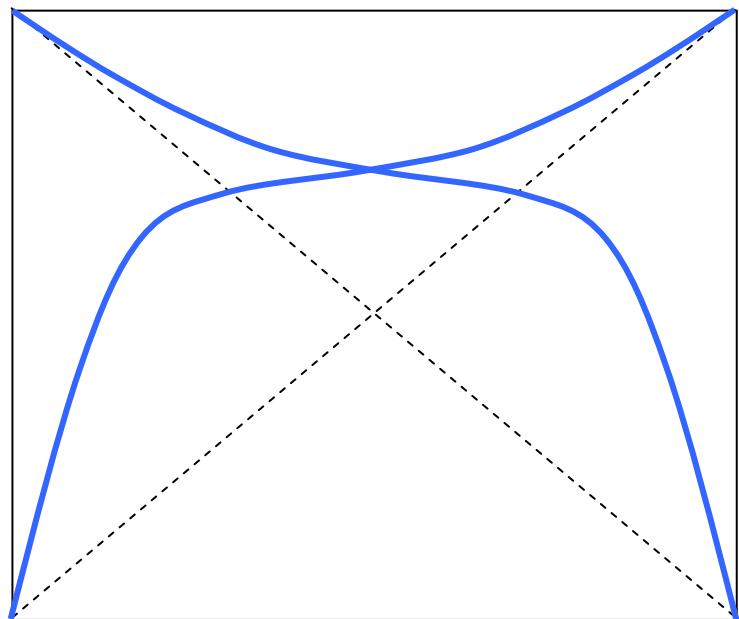
# Interchange des espèces liquides

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

# Activités le long des sections binaires

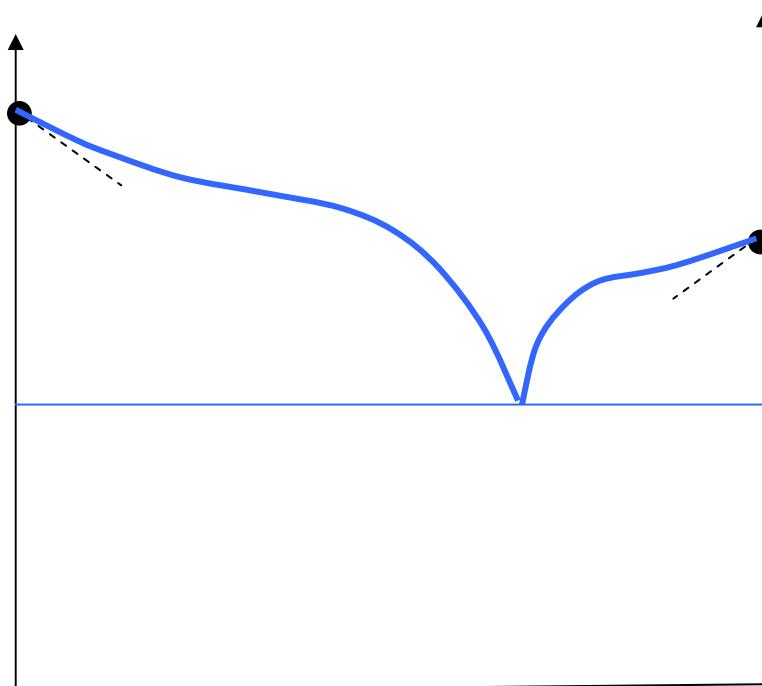


# Activités dans les sections binaires

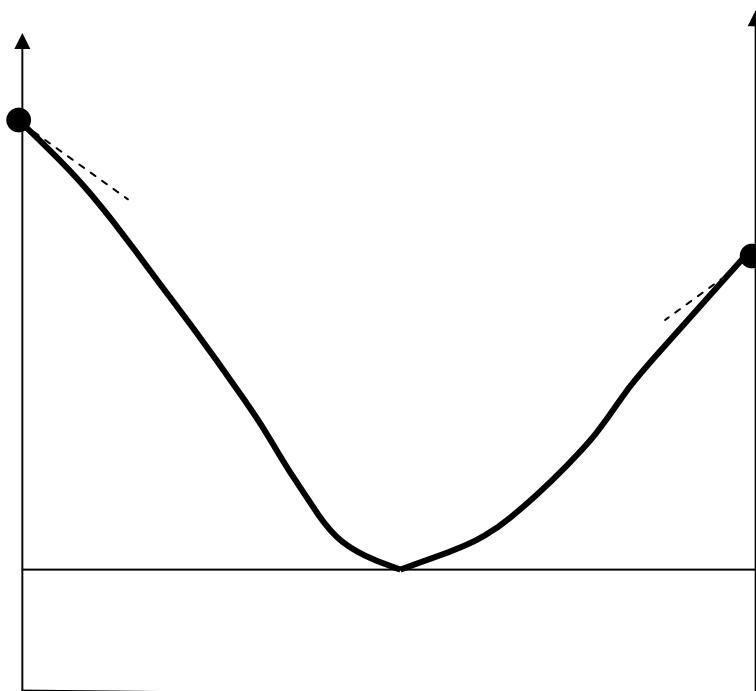


# Diagrammes de phase binaires

Activités fortes



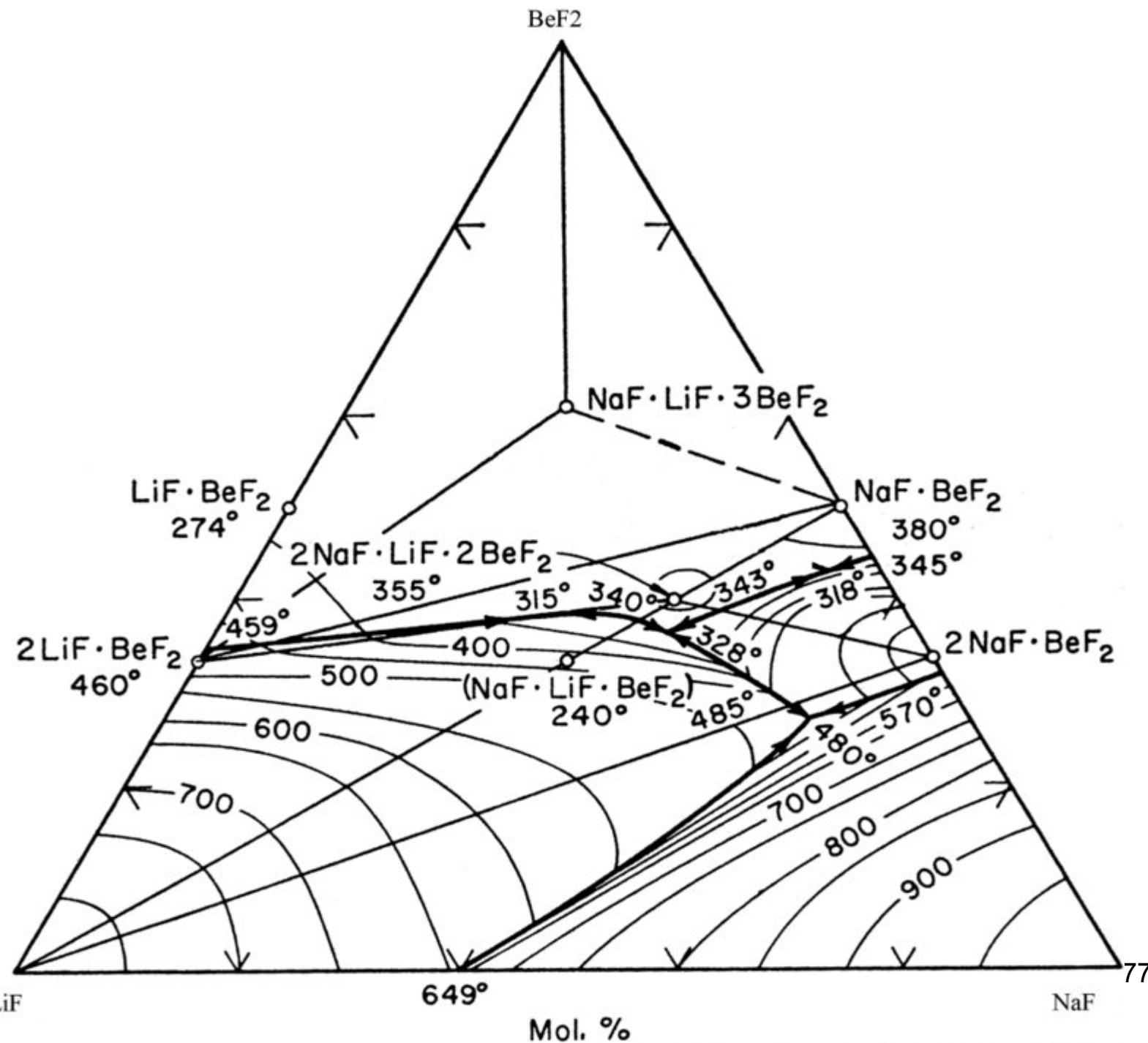
Activités faibles



Solides plus stables que le liquide

SELF Aussois juin 2008

Liquide plus stable que les solides

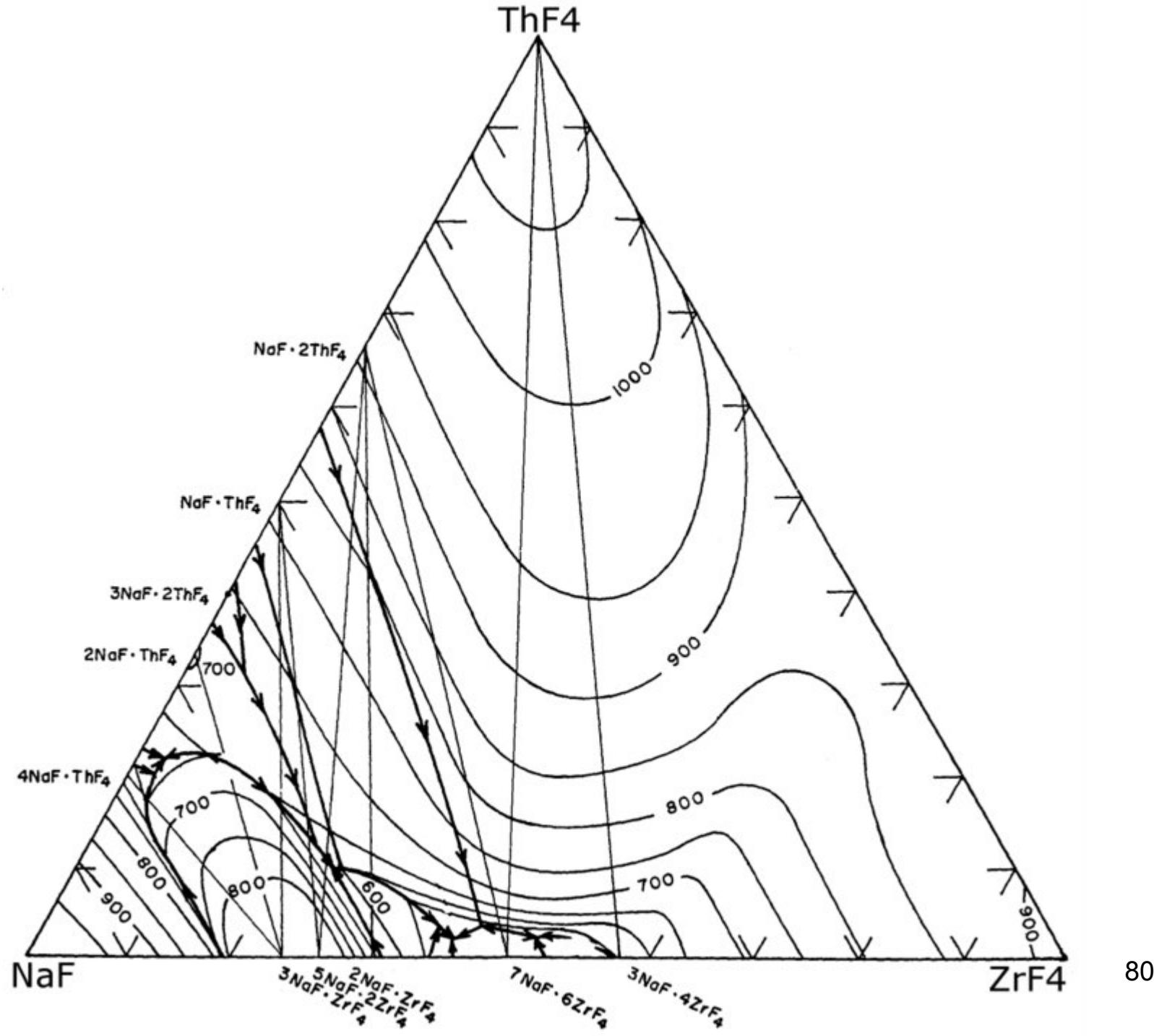


# Classement en stabilité ou fluo acido basicité

- Acide commun: BeF<sub>2</sub>
- Comparaison de deux bases: LiF et NaF
- Espèces les plus stables en solution:  
celles avec NaF →  
NaF plus basique que LiF

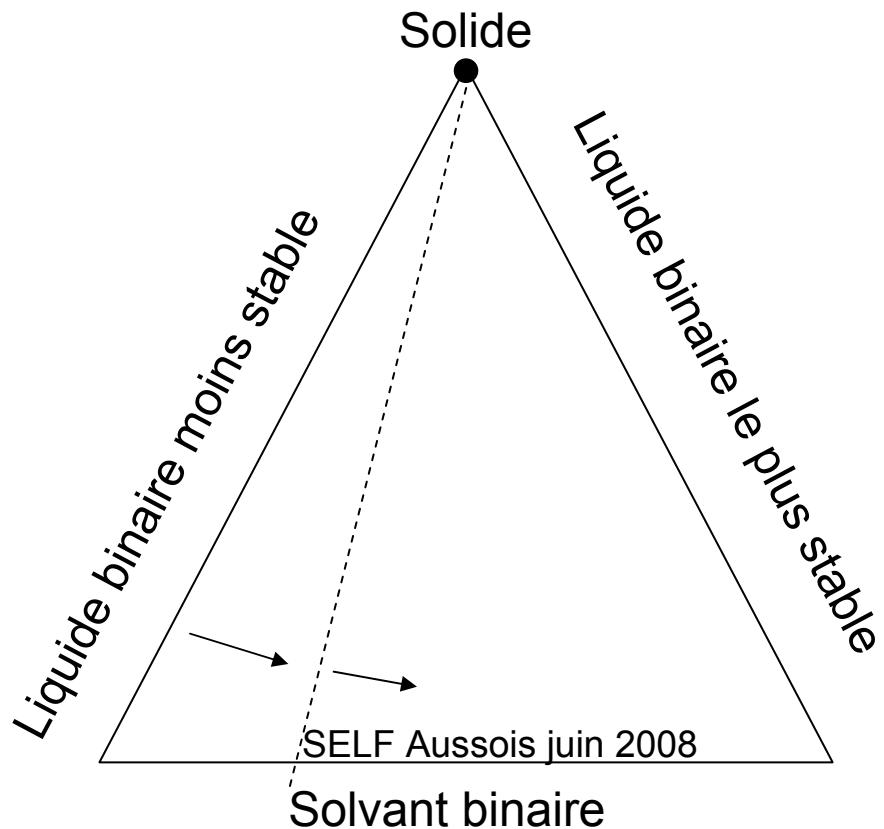
# Classement en stabilité ou fluo acido basicité

- Une base commune: NaF
- Comparons deux acides: ThF<sub>4</sub> et ZrF<sub>4</sub>



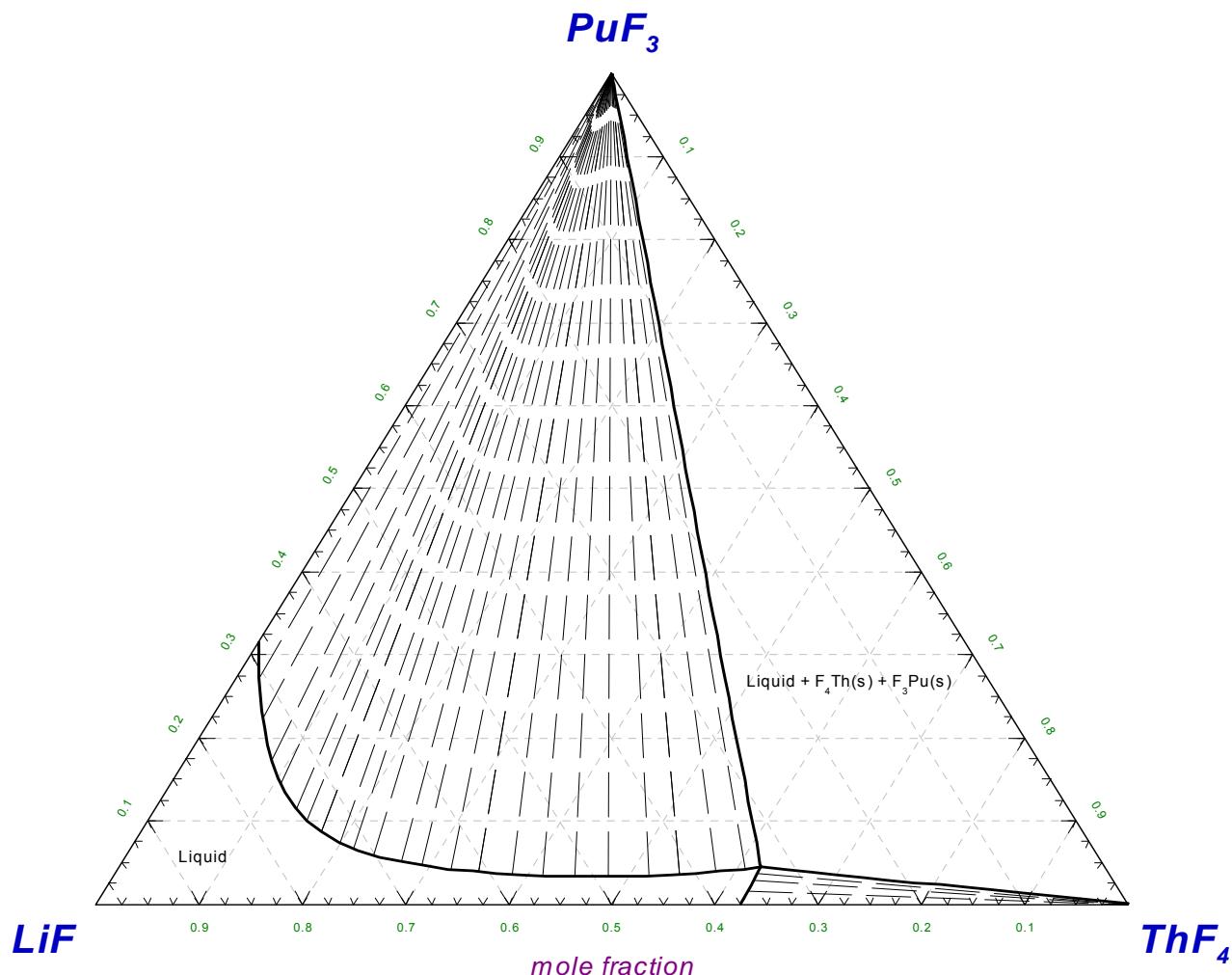
# Solubilité

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



**ThF<sub>4</sub> - PuF<sub>3</sub> - LiF**

900C

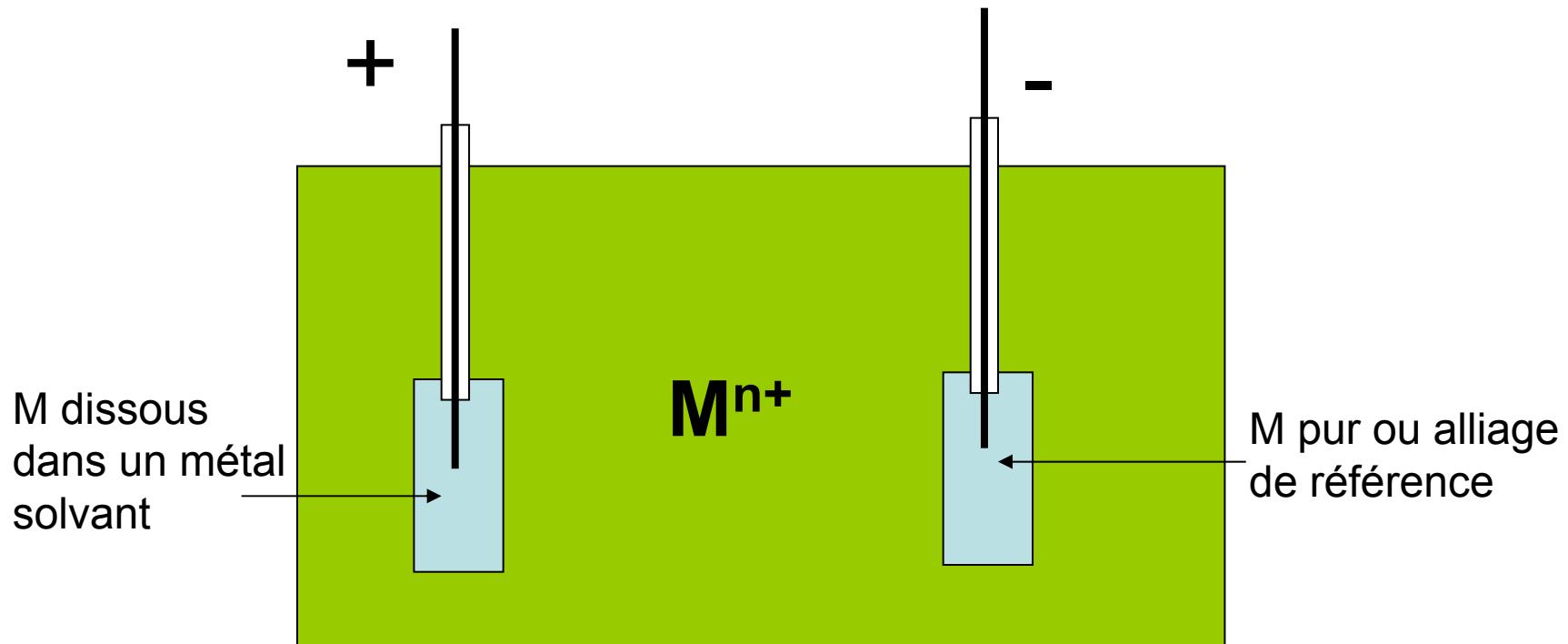


# MESURES

- 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

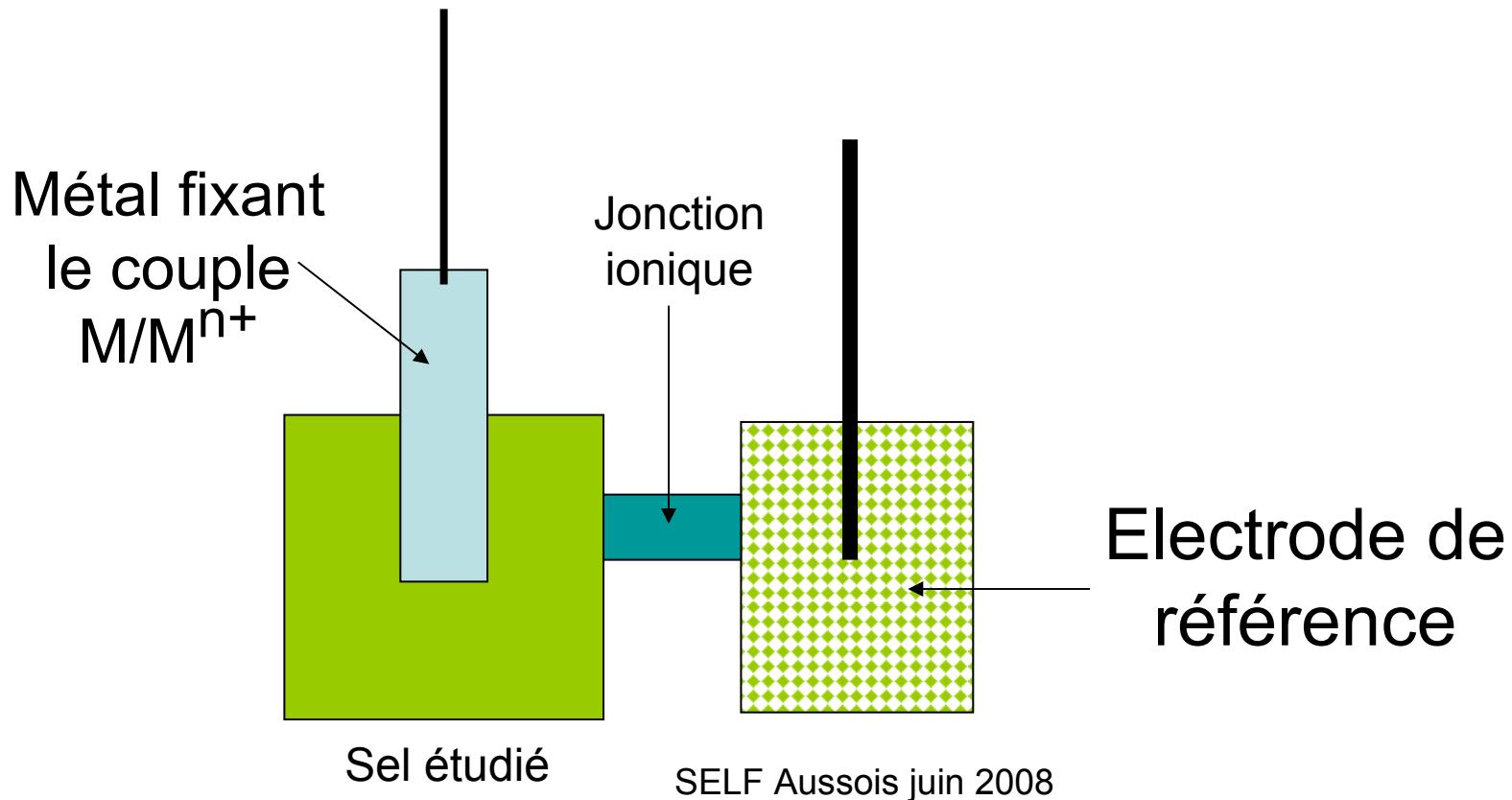
- $M \rightarrow M^{n+} + ne$
- $E_{pur} - Es = \Delta G^\circ/nF$
- $E_{alliage} - Es = \Delta G^\circ/nF - RTIna_M/nF$
- $Eal - Ep = - RTIna_M/nF > 0$

# 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.
- $C_{\text{solution}} \leftrightarrow C_{\text{gaz}} \quad G^\circ g + RT \ln P - G^\circ s - RT \ln a_C = 0$
- $C_{\text{pur (référence)}} \leftrightarrow C_{\text{gaz}} \quad G^\circ g + RT \ln P^\circ - G^\circ s = 0$ 
  - $RT \ln a_C = RT \ln P/P^\circ$
  - $P^\circ = \text{pression de vapeur du corps pur (ref.)}$

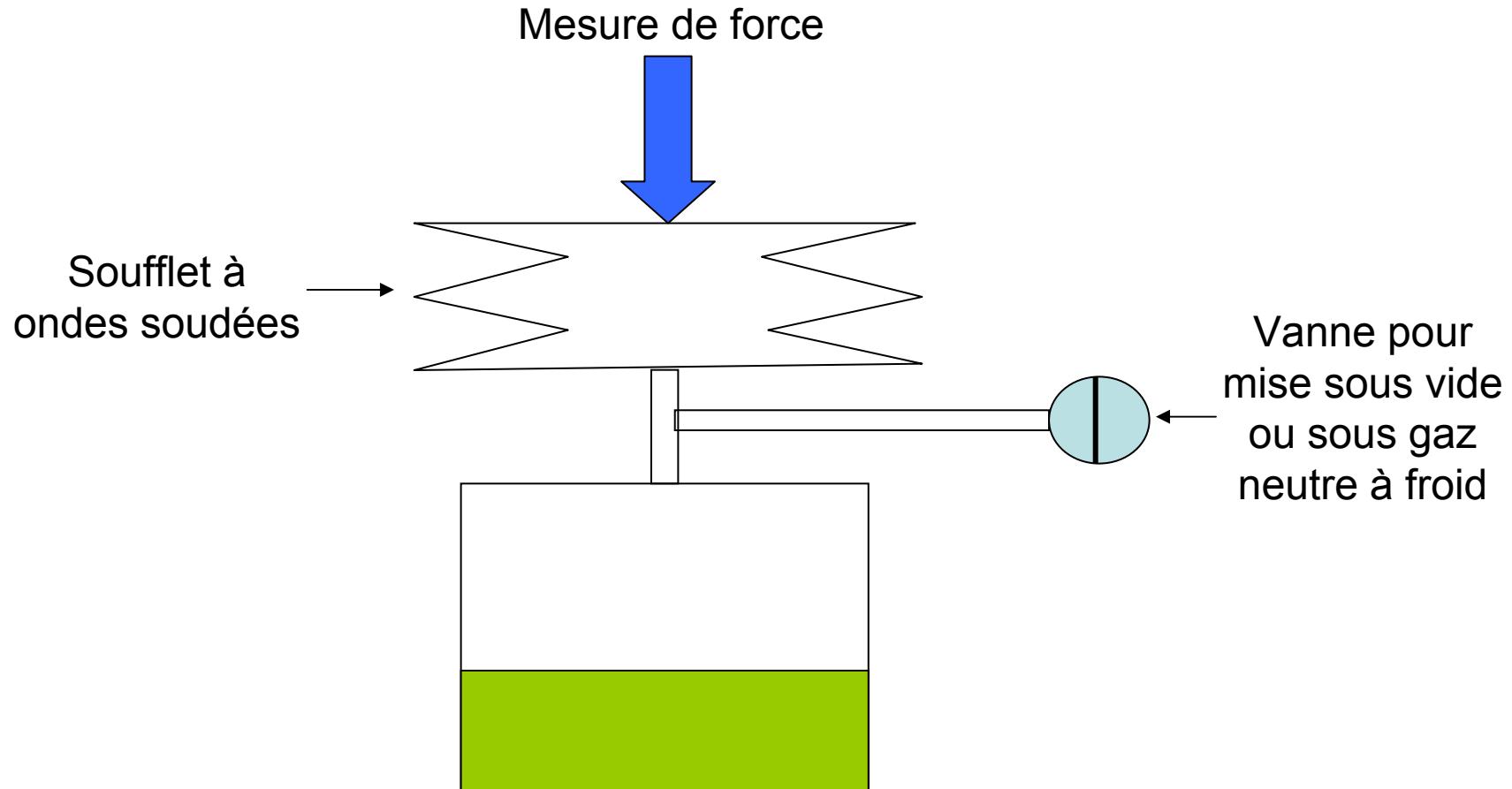
# Mesure de la pression d'un gaz condensable

Pas de manomètre à haute température.

Transmission de la pression par membrane  
= corrosion + étanchéité?

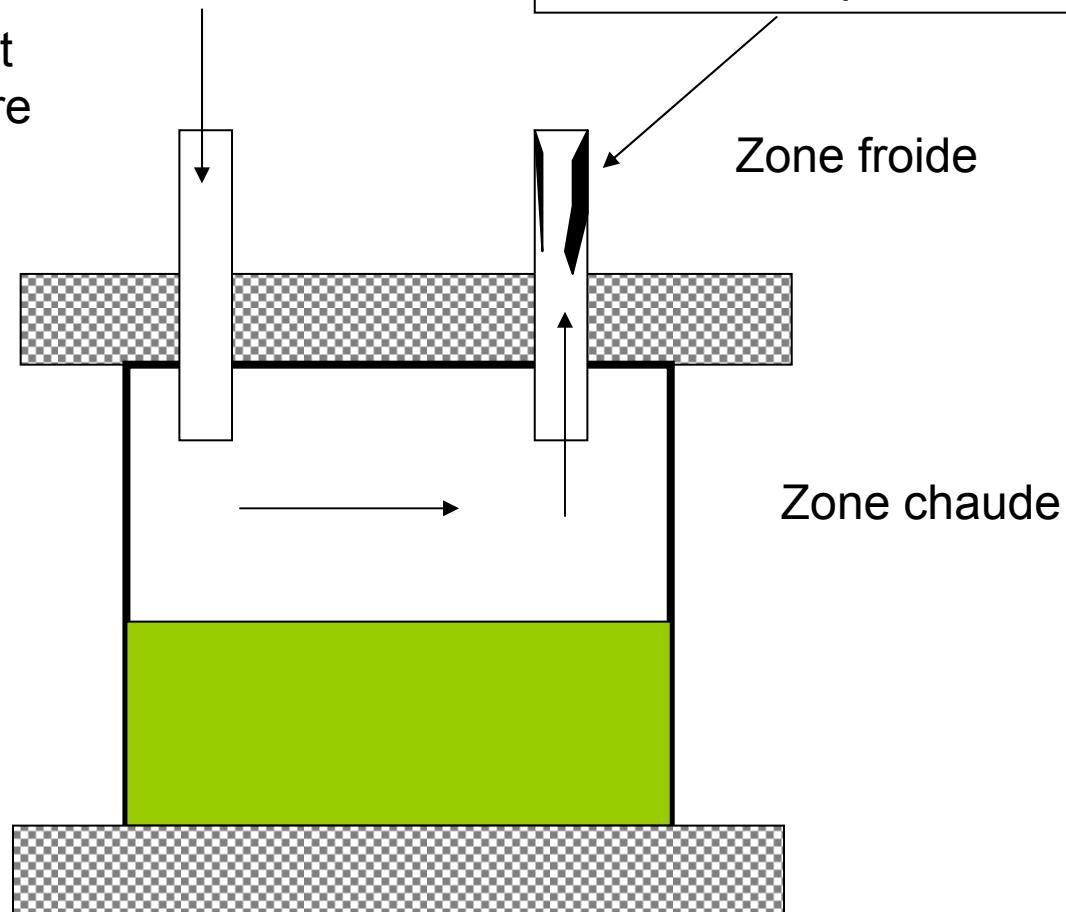
Pas de manomètres « basse pression »  
 $< 1 \text{ mB} (100 \text{ hPa})$

$1\text{hPa} < \text{Pressions} < 1\text{MPa}$   
 $T < 500^\circ\text{C}$



# Méthode de transport

Balayage lent  
par gaz neutre



# 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

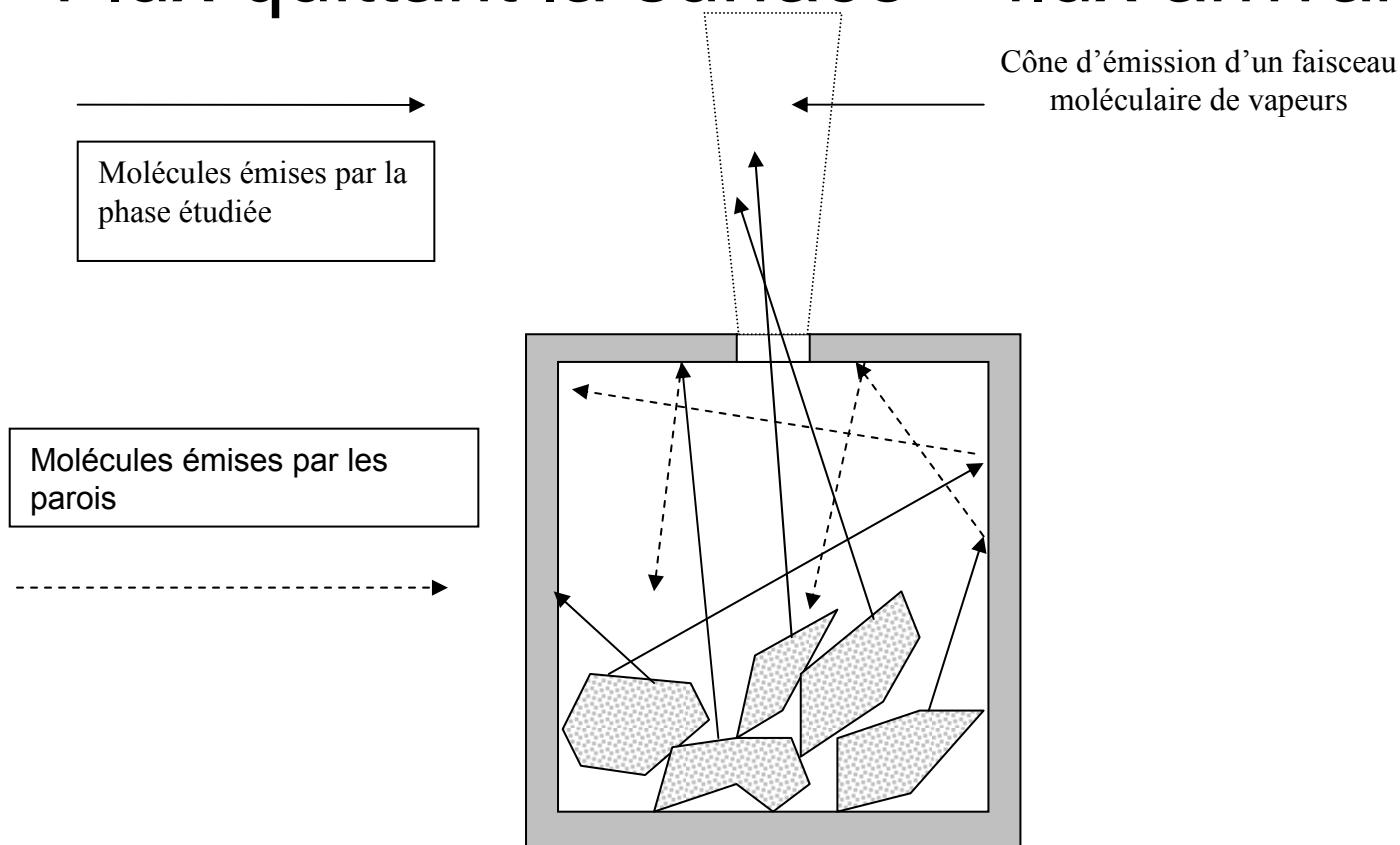
- Rareté des matériaux adaptés, pas d'assemblage possible: très hautes températures, liquides très corrosifs
- Facilité du dosage: matières radioactives
- Gamme: 0.1 Pa – 100 Pa

# 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

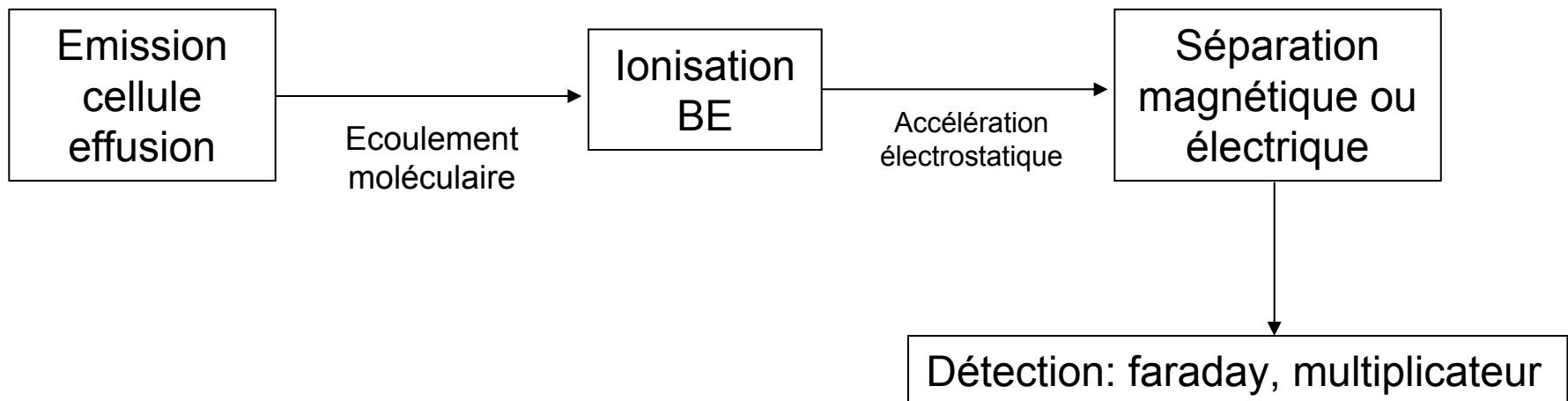


# Équilibre des flux de gaz

- 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

- $I \cdot T = P \cdot S$
- 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

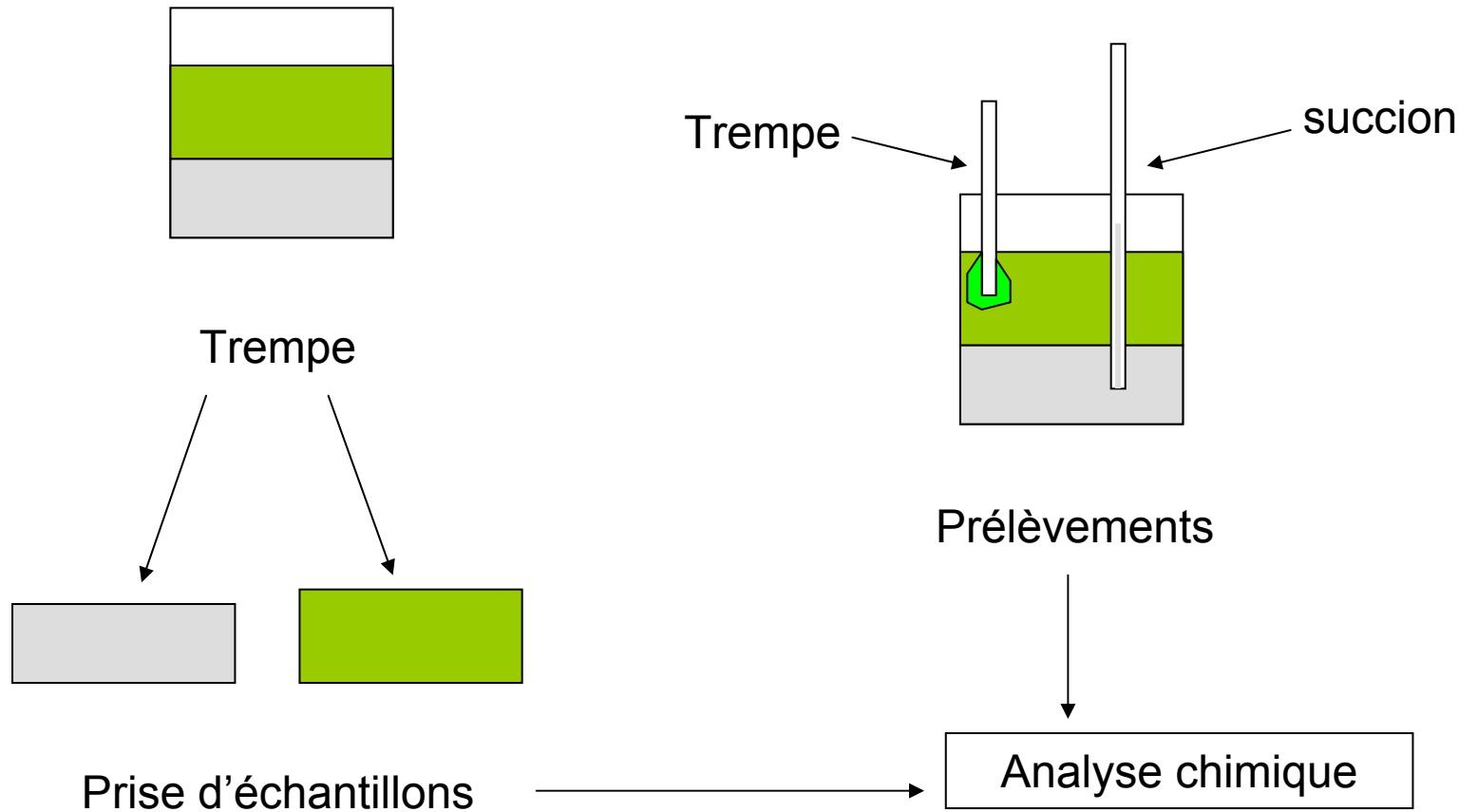
# Difficultés

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

# Equilibre entre phases condensées

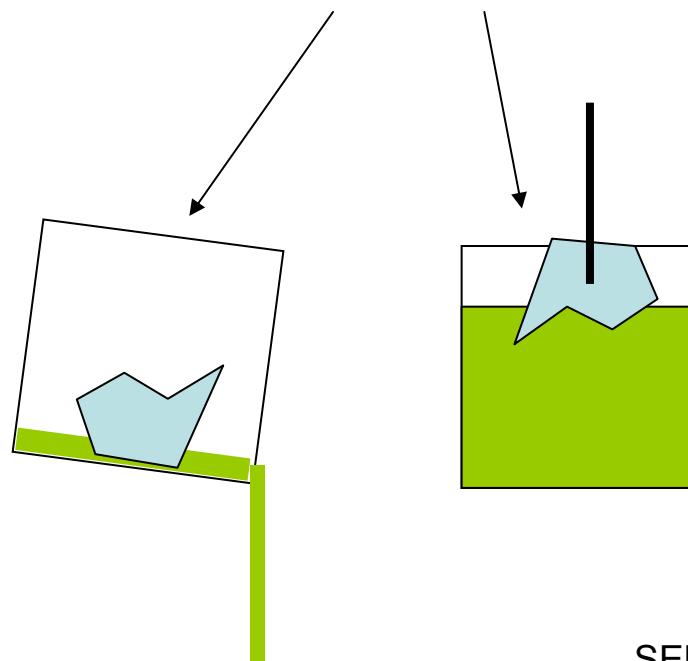
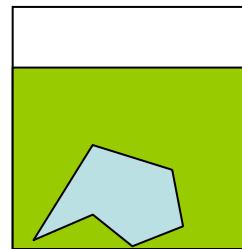
- Réaliser un équilibre: liquide-liquide, liquide-solide.
- Séparer les phases pour analyse
- Exploiter les relations thermodynamiques pour extrapolation.

# Réalisation d'équilibres

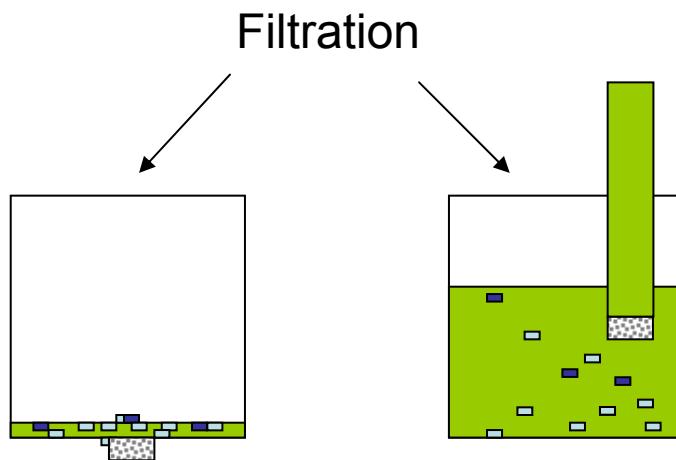
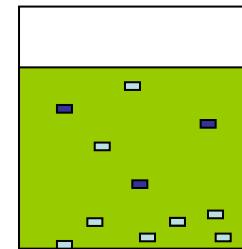


# Séparation sel fondu - solide

Solide massif



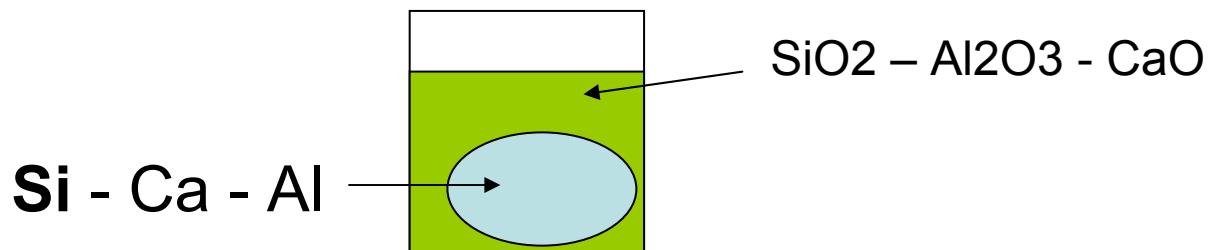
Solides dispersés



# 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  $\text{O}_2$  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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Isoconcentration Ca = isoactivité CaO

# Représentation cartographiée

