

Détermination expérimentale des grandeurs thermodynamiques dans les mélanges d'oxydes et les verres

Pierre Benigni
Jacques Rogez

IM2NP – CNRS – Marseille
IM2NP – CNRS – Marseille

Ecole “Du Verre au Liquide”

GDR Verres

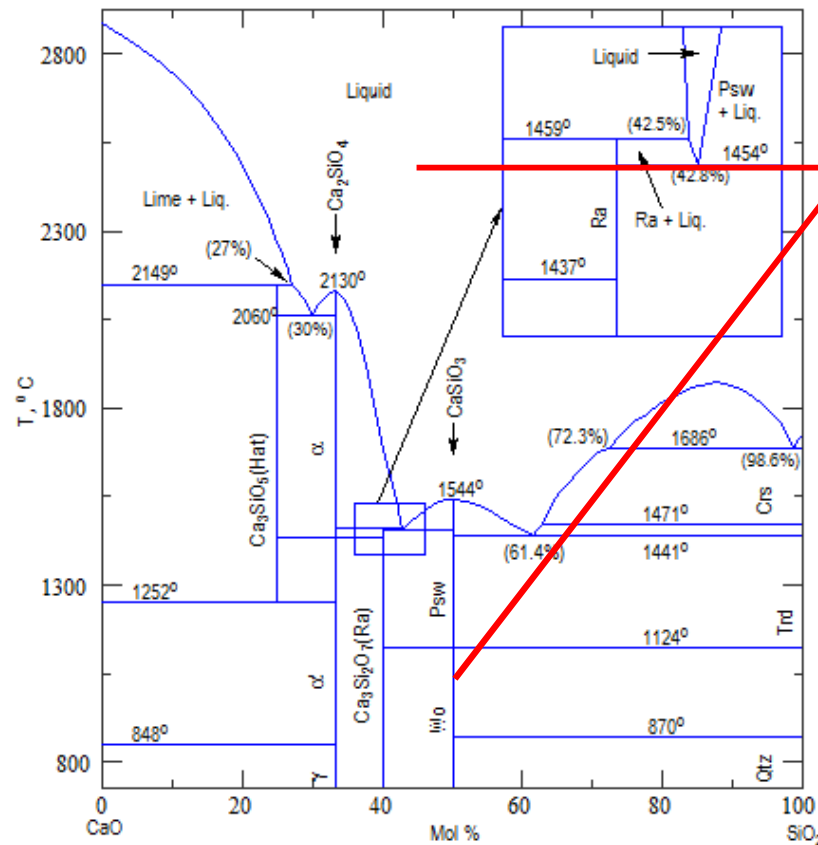
Fréjus 30 mars – 4 avril 2015

Introduction

- Accent mis sur les méthodes expérimentales
- Pour chaque grandeur thermodynamique on décrira la (les) méthode(s) expérimentale(s) permettant de la mesurer
 - L'analyse thermique fera l'objet d'un TD spécifique, en particulier les déterminations par ATD des lignes d'équilibres entre phases et de T_g
- Les méthodes seront illustrées par des exemples pris principalement dans les systèmes d'oxydes
 - En particulier CaO-SiO₂ qui sera traité par S. Gossé dans le TD d'optimisation thermodynamique par la méthode CALPHAD

Plan de l'exposé

CaO-SiO₂



*M. Hillert, B. Sundman, and X. Z. Wang,
Metall. Trans. B, 21 [2] 303-312 (1990)*

- Quelques rappels de thermochimie
- Les phases stœchiométriques
 - Fonctions thermiques et de formation
 - Calorimétrie
- Les solutions : l'exemple du liquide
 - Les grandeurs intégrales et partielles de mélange
 - FEM, KEMS, calorimétrie
- Le verre
 - La description « thermodynamique » du verre de Simon
 - La température de transition vitreuse, l'enthalpie et l'entropie gelées dans le verre
- Bibliographie
- Compléments

Les phases stoéchiométriques

Les fonctions thermodynamiques-1

- Choix du potentiel thermodynamique pour décrire la phase
 - Système ouvert = échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur
 - Pour une transformation se produisant à T et P constantes, l'état d'équilibre stable correspond au minimum de l'enthalpie libre G du système

$$G(T, P, n_i) = H - T S$$

- Unité : J/mol

- Quelques relations utiles entre les fonctions thermodynamiques :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$$

$$H = \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_i} \quad \text{Relation de Gibbs-Helmholtz}$$

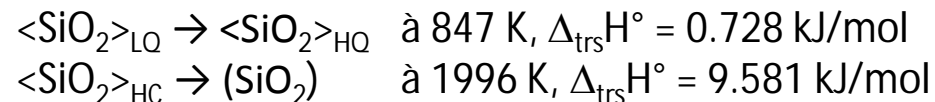
$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, n_i}$$

Les fonctions thermodynamiques-2

- **L'entropie S** (J/mol.K) a une valeur absolue
 - 3^{ème} loi de la thermodynamique
 - $S = 0$ pour une phase à l'équilibre à $T = 0$ K c'est-à-dire sous forme de cristal parfait
- **L'enthalpie H** (J/mol) n'a qu'une valeur relative
 - Il faut définir une **référence pratique** à utiliser « Standard Element Reference (SER) »
 - $H = 0$ pour les éléments dans leur état stable à 298.15K sous 1 bar
 - Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'une phase = enthalpie de formation de cette phase à partir des éléments à 298.15K sous 1 bar
 - $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$
 - exemple : $\langle \text{Si} \rangle + [\text{O}_2] \rightarrow \langle \text{SiO}_2 \rangle_{\text{LQ}}$
 $\Delta_f H^\circ = -910.857 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_f G^\circ = -856.443 \text{ kJ/mol}$
- **Transitions structurales**

$$\text{à } T = T_{\text{trs}}, \Delta_{\text{trs}} G = 0 \text{ et } \Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

exemples :



Les fonctions thermodynamiques-3

- Forme analytique de la capacité thermique pour les phases condensées SGTE Unary Database, pour $T > 298.15$ K :

$$C_p(T) = a + bT + \frac{c}{T^2} + dT^2$$

Equation de Maier-Kelley

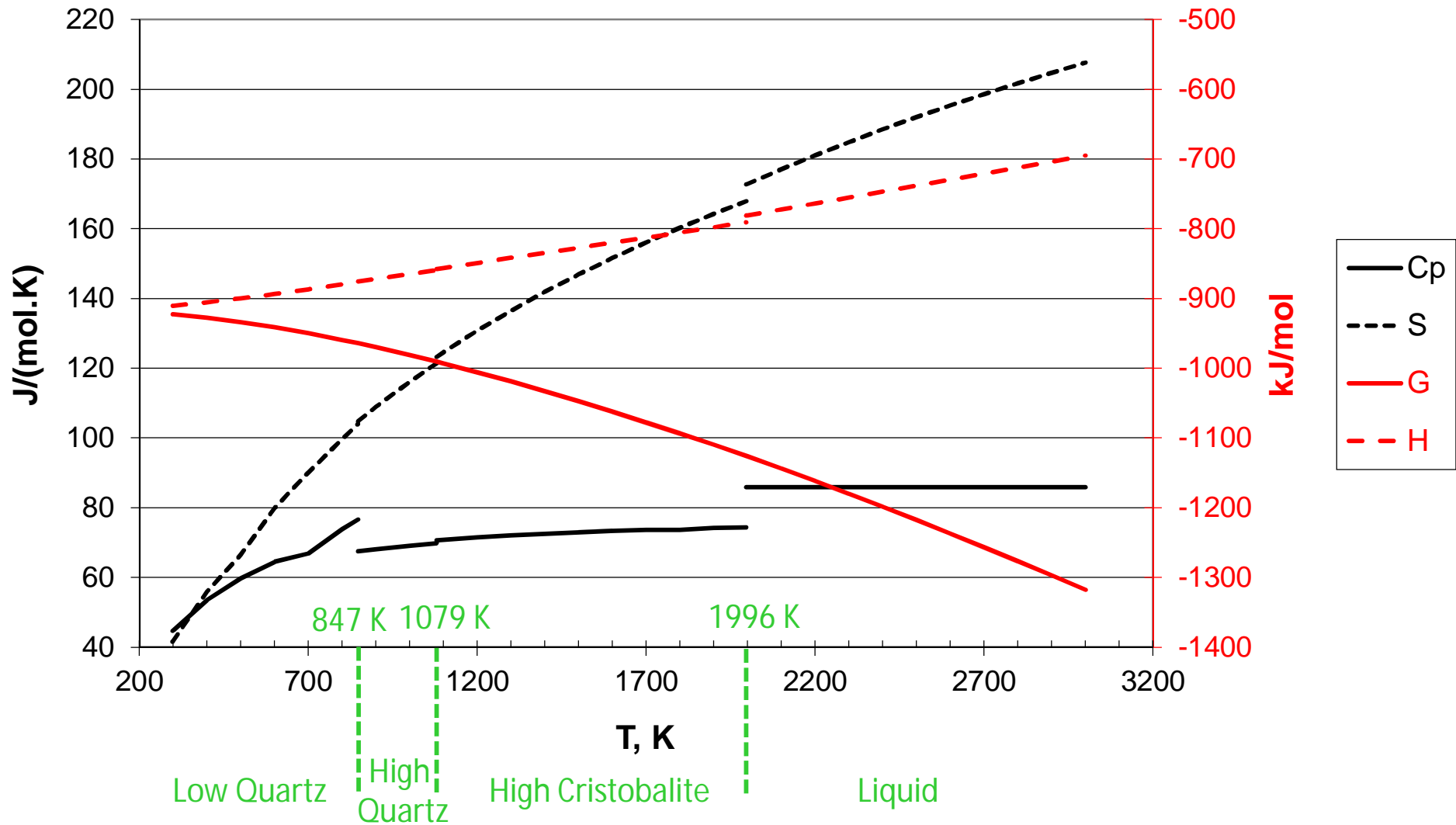
- Variations d'enthalpie et d'entropie entre 2 températures

$$\Delta H_{T_2}^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT + \sum \Delta_{trs} H$$

$$\Delta S_{T_2}^{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

Fonctions thermodynamiques de SiO₂

- D'après Barin (1995), données de JANAF (1967)



Détermination expérimentale des fonctions thermodynamiques

- Quelles grandeurs peut-on mesurer ? Comment fait-on ?
- On distingue 2 grands types de méthodes expérimentales
- Les méthodes calorimétriques
 - Pour les phases condensées, les expérimentations sont généralement réalisées à $P = \text{constante}$ et $\Delta H = \Delta Q$
 - La calorimétrie permet de mesurer les variations d'enthalpie
 - 3 types de calorimètres : adiabatique, isopéribolique ou isotherme
- Les méthodes d'équilibre hétérogène basées sur la loi d'action de masse
 - Mesure de grandeur(s) partielle(s) en isotherme
 - pression de vapeur
 - Force Electro-Motrice de piles (F.E.M.)

Les fonctions « thermiques »

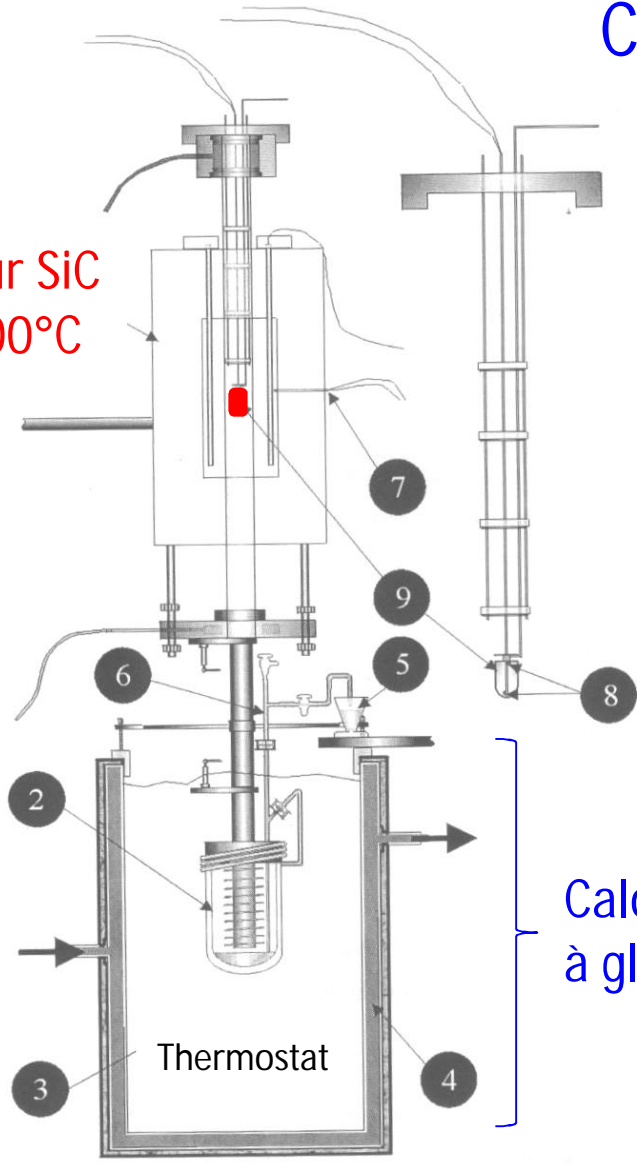
Méthodes de mesure des fonctions « thermiques »

Grandeur	Méthode
$\Delta H_{T_1}^{T_2}$	<u>Calorimétrie de chute directe ou inverse</u>
T_{trs}	Analyse Thermique Différentielle (ATD) Calorimétrie différentielle à balayage de température/ DSC (Differential Scanning Calorimetry)
$\Delta_{trs}H$	<u>Calorimétrie de chute $\Delta H_{T_{trs}-\epsilon}^{T_{trs}+\epsilon}$</u> Calorimétrie adiabatique DSC, ATD quantitative en énergie
C_p	Dérivation par rapport à T d'une courbe H(T) établie par des mesures de $\Delta H_{T_1}^{T_2}$ <u>Calorimétrie adiabatique</u> <u>DSC</u> méthodes continue ou <u>discontinue</u> , ATD quantitative en énergie

Calorimètre à glace de l'IPG Paris

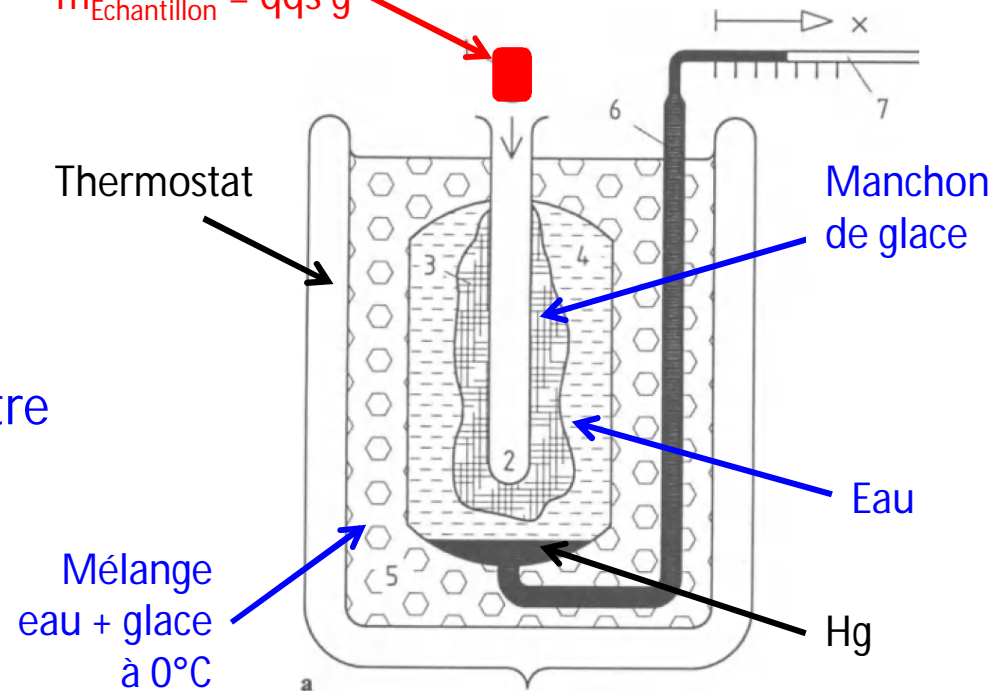
- D'après thèses P. Richet (1982), Y. Linard (2000)
 - Mesure de $H_T - H_{273}$
 - Précision 0.2%
 - 5-6 exp./j

Four SiC
1500°C



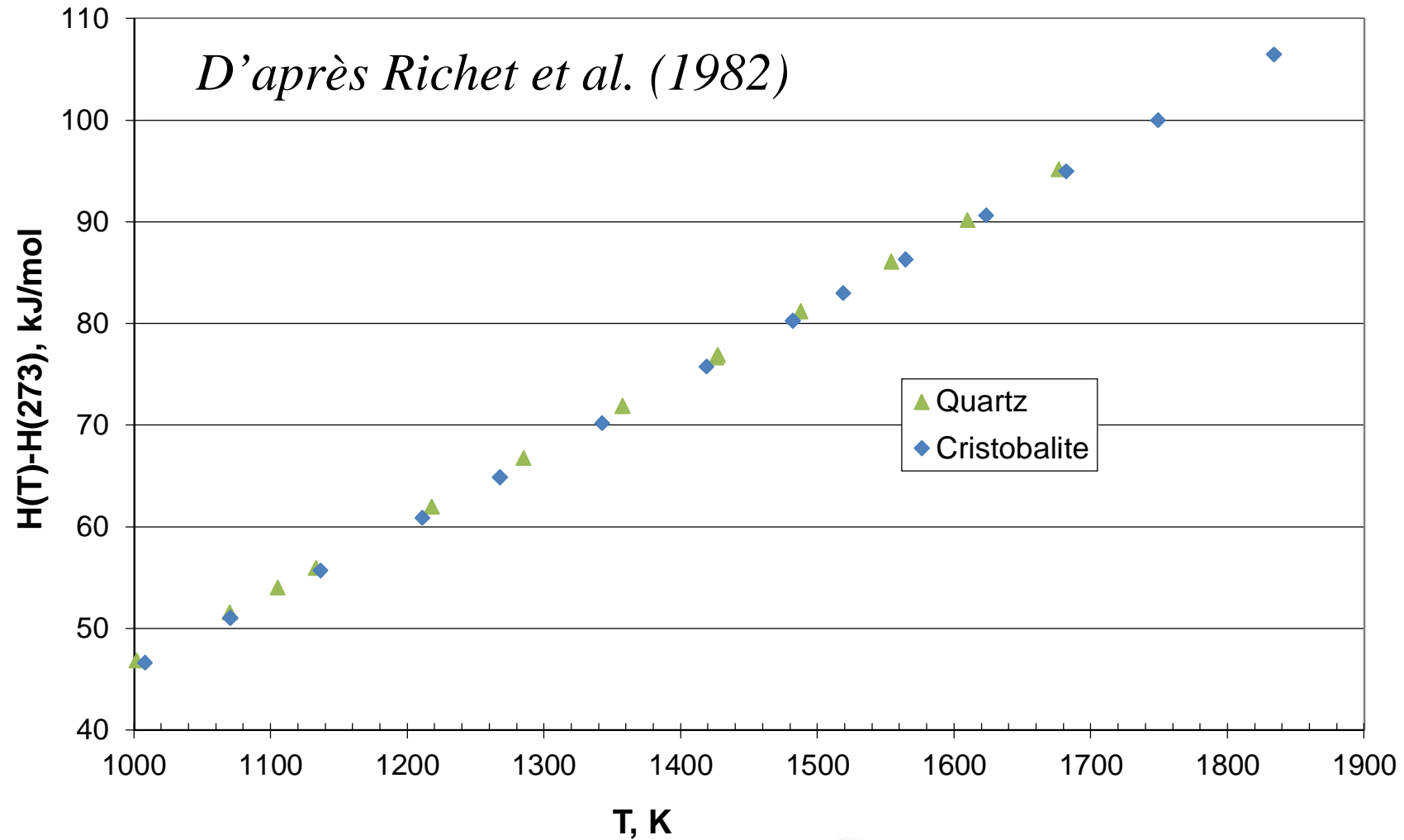
Creuset Pt-Rh15

$m_{\text{Echantillon}} = \text{qqqs g}$

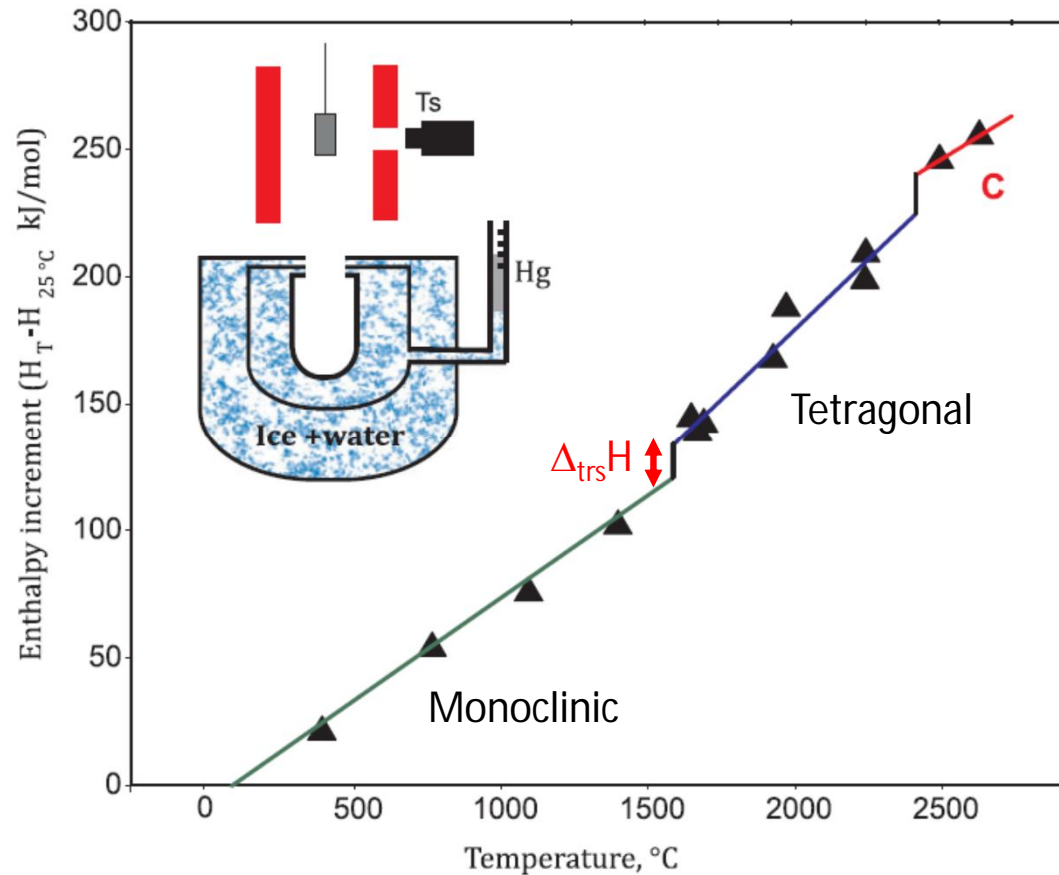


D'après Höhne et al. (2003)

Incrément enthalpique de SiO₂



Incrément enthalpique de HfO_2



- *D'après Pears et al. (1963)*
- Calorimètre à glace
- Four à résistor graphite
- Mesure de T par visée pyrométrique

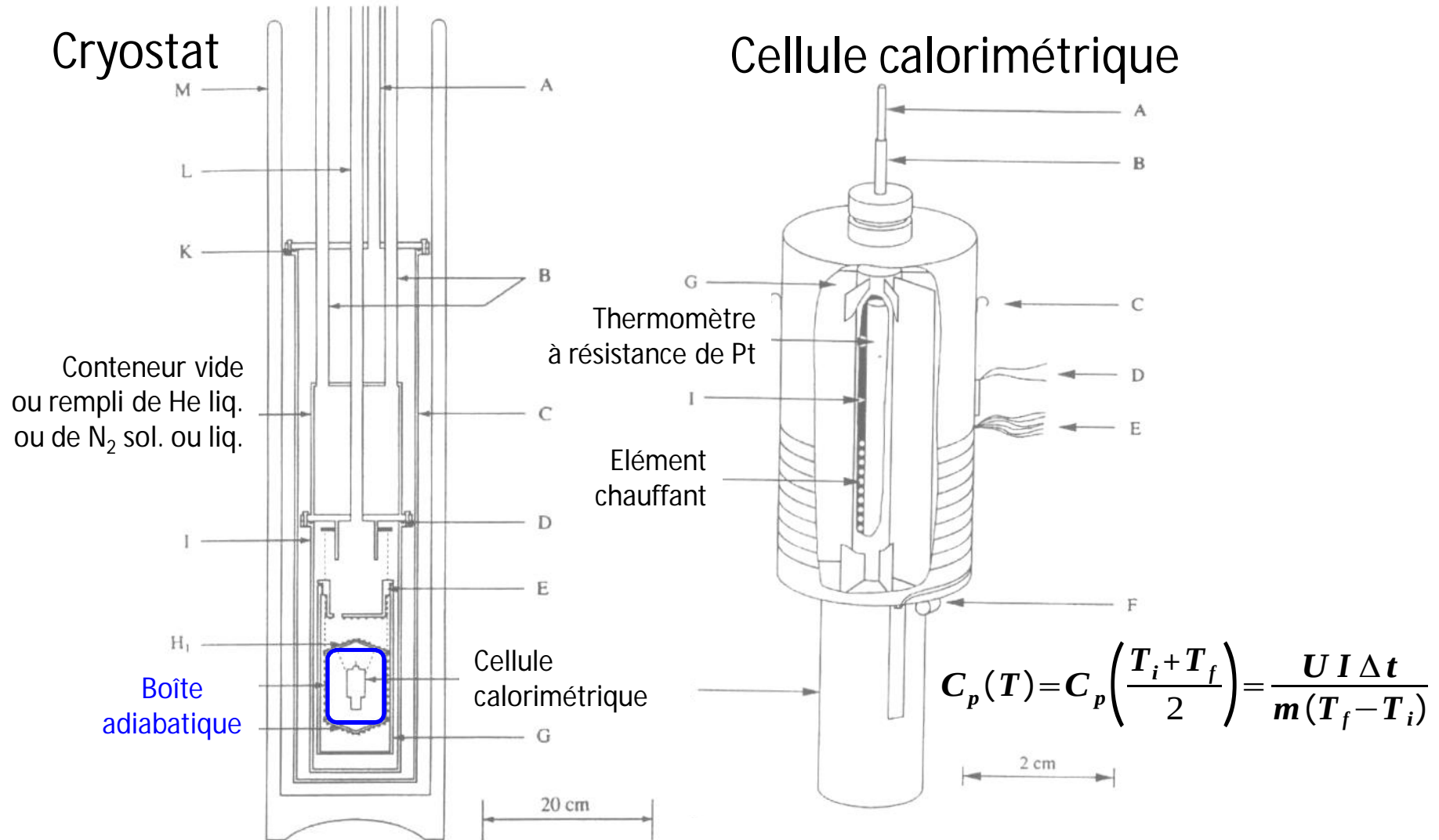
- $m_{\text{échantillon}} \approx 30\text{g}$

- Précision < 5%

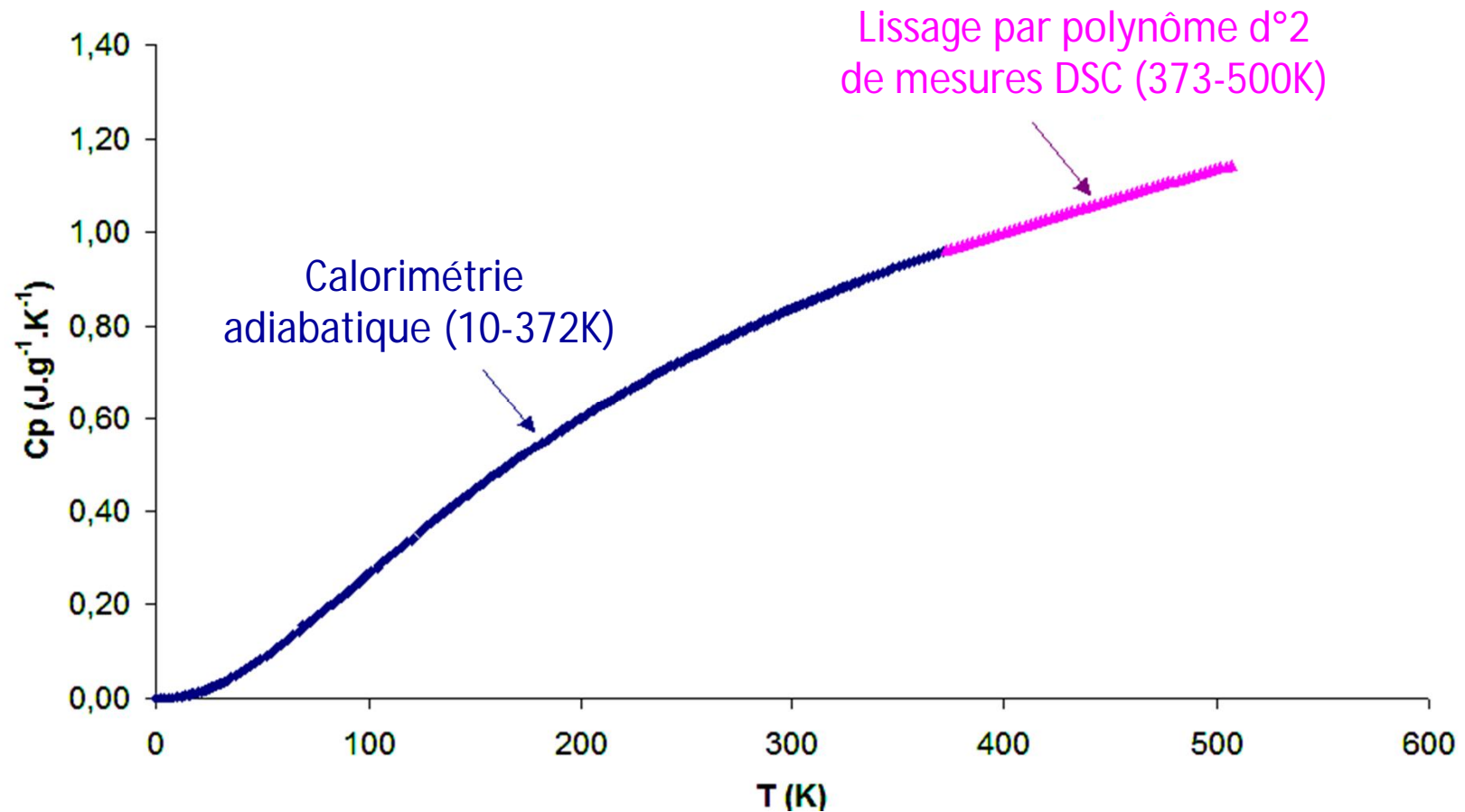
Mesure de capacité thermique

- Calorimètre adiabatique (la méthode de choix)
- DSC par méthode discontinue (voir compléments)
- DSC par méthode continue (sera abordée en TD)

Calorimètre adiabatique 10-300K de l'Institut de Technologie de Tokyo



Mesures de C_p sur une argile



Thèse Hélène Gailhanou (2005)

Les grandeurs de formation

Importance relative des contributions enthalpique et entropique à l'enthalpie libre de Gibbs de formation

	AlNi₃	SiC	MgO	Al₂O₃	MgSiO₃	SiO₂ (Quartz)
$\Delta_f H^{298K}$	-153	-73	-601	-1676	-1549	-911
$\Delta_f G^{298K}$	-152	-71	-569	-1582	-1462	-856
$\Delta_f H^{1800K}$		-123	-729	-1683	-1718	-948
$\Delta_f G^{1800K}$		-56	-360	-1098	-981	-588

En kJ/mol, d'après Barin (1995) et Robie et al. (1979)

Grandeurs de formations d'une phase stœchiométrique

Grandeur	Méthode
$\Delta_f H^\circ$	<u>Calorimétrie de réaction directe</u> <u>Calorimétrie de dissolution</u> Analyse en 2 ^{ème} loi de la variation d'une constante d'équilibre sur un intervalle de température Analyse en 3 ^{ème} loi d'une mesure individuelle de constante d'équilibre à T si les entropies absolues des tous les produits et les réactants de la réaction sont connues
$\Delta_f G^\circ$	Mesure de constante d'équilibre hétérogène $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Calorimétrie de dissolution

Principe de la calorimétrie de dissolution

- Exemple : wollastonite ou pseudowollastonite CaSiO_3
- Dissolutions séparées dans un solvant S à T de CaSiO_3 , CaO et SiO_2
 - $\text{CaSiO}_3 + (())_{2S} \rightarrow ((\text{CaO}, \text{SiO}_2))_{2S}$ (1)
 - $\text{CaO} + (())_S \rightarrow ((\text{CaO}))_S$ (2)
 - $\text{SiO}_2 + (())_S \rightarrow ((\text{SiO}_2))_S$ (3)
- Pour la réaction de formation à partir des oxydes :
 - $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
 - $\Delta_f H(\text{CaSiO}_3) = \Delta_{\text{sol}} H^\infty(2) + \Delta_{\text{sol}} H^\infty(3) - \Delta_{\text{sol}} H^\infty(1)$
- La somme des états finals des réactions (2) et (3) doit être la même que l'état final de la réaction (1), ce qui impose :
 - L'absence d'interaction entre CaO et SiO_2 dans le bain résultant de la réaction (1)
 - Que les ΔH de toutes les réactions soient mesurés à dilution infinie
- En pratique :
 - $\Delta_{\text{sol}} H$ sont mesurés en fonction de la concentration et extrapolés à concentration nulle
 - Si $\Delta_{\text{sol}} H$ à forte dilution dépendent peu de la concentration, l'extrapolation à dilution infinie n'est pas nécessaire

Choix du solvant

- Caractéristiques d'un bon solvant
 - Doit dissoudre le composé à étudier ET toutes les références de manière à atteindre un état final d'équilibre
 - Peut parfois imposer le choix de références secondaires
 - Dans un temps raisonnable compatible avec la stabilité thermique du calorimètre
 - $\Delta_{\text{sol}}H^\infty$ du composé et de toutes les références ($i = 1, \dots, n$) doivent avoir le même ordre de grandeur que $\Delta_f H$ pour obtenir une bonne précision sur $\Delta_f H$
- Le phénomène de dissolution peut être décomposé en plusieurs effets...
 - La destruction du réseau de la substance à dissoudre
 - L'effet de dissolution dans le solvant
 - Par exemple, l'ionisation d'un métal dans une solution aqueuse acide...
 - D'éventuelles réactions secondaires avec le solvant
 - formation de composés par précipitation, complexation...
- ... et dépend de
 - La nature des liaisons chimiques dans le soluté
 - La nature du solvant
 - La température
- Pour dissoudre les oxydes, on utilise :
 - Des solutions aqueuses acides (ou parfois basiques) autour de la température ambiante
 - Des mélanges liquides d'oxydes à haute température

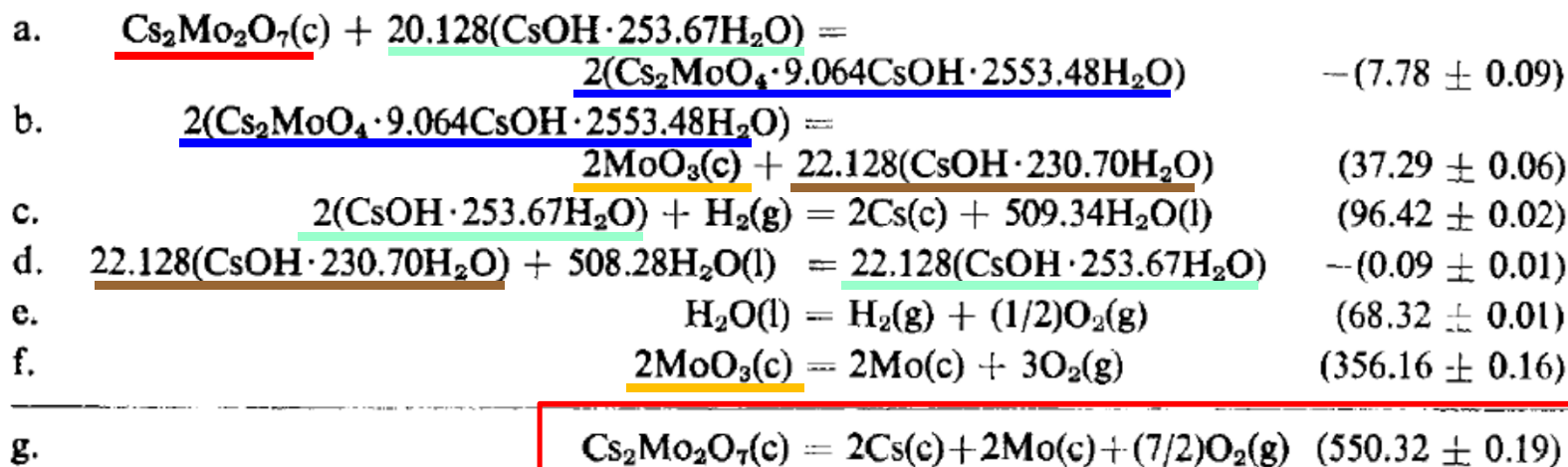
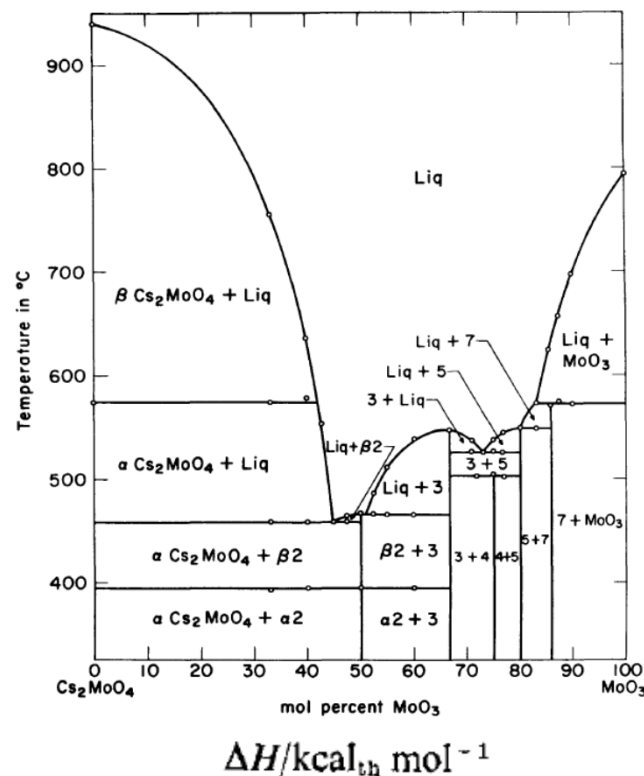
Calorimétrie de dissolution à température ambiante

Choix du solvant

- Solutions aqueuses acides ...
 - Mélanges d'acides (HF, HNO₃, HCl, H₂SO₄...) contenant du HF pour les verres et les composés silicates
 - Ex. : HF (13M) – HNO₃ (6M) pour une argile de type Beidellite
- ... ou basiques
 - Ex. : hydroxydes alcalins CsOH (0.2M) pour MoO₃ et les molybdates alcalins
- Généralement pas d'effet tampon dans le solvant
 - Les effets thermiques de dissolution (réactions redox, réactions acide-base, solvatation, précipitation...) évoluent significativement avec la concentration et même parfois à forte dilution
 - Il faut choisir une combinaison de plusieurs réactions spécifiques

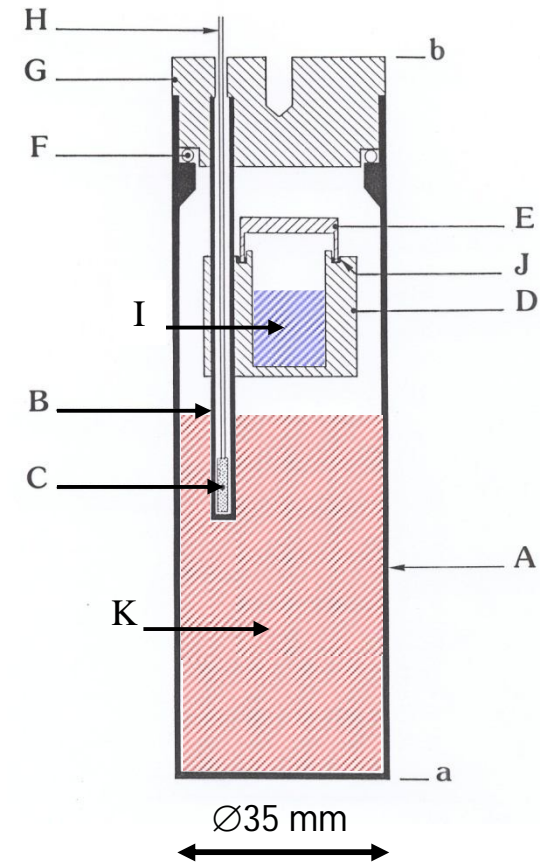
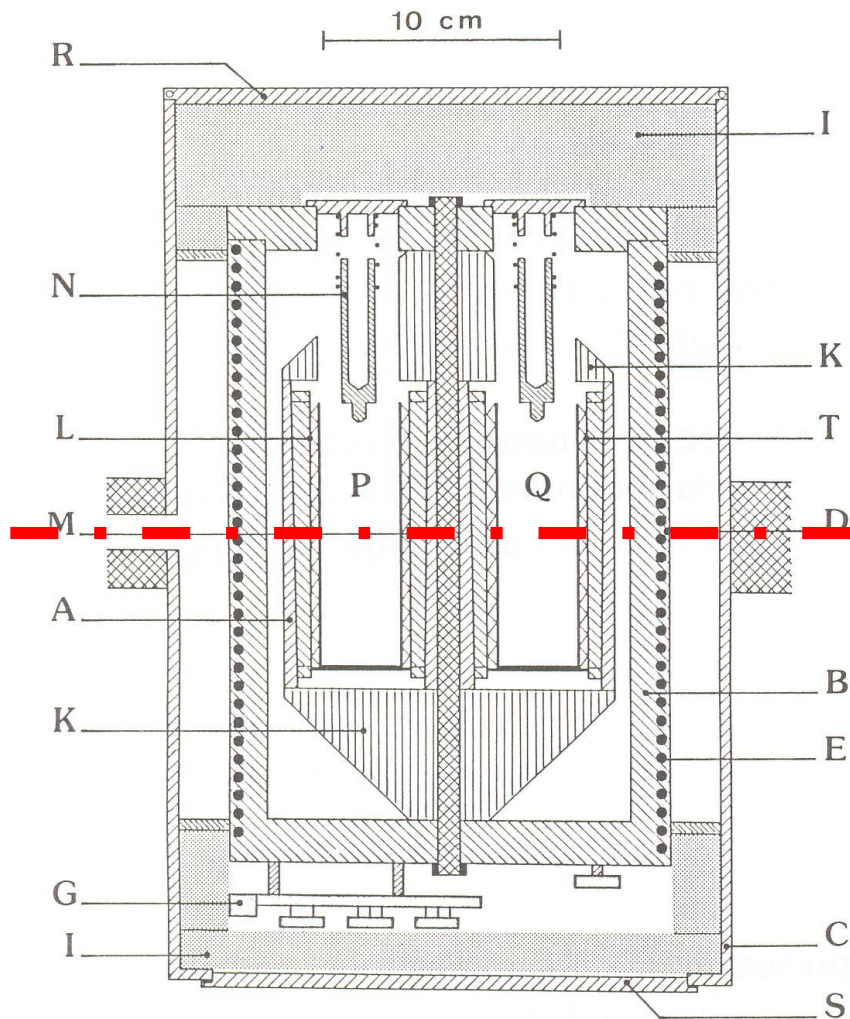
Enthalpies de formation des polymolybdates $\text{Cs}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ dans le système $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$

- Dissolution de $\text{Cs}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ et de MoO_3 dans 2 solutions aqueuses basiques d'hydroxyde du même alcalin que le molybdate mais de concentrations différentes
- Exemple : $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ d'après O'Hare et Hoekstra (1975)



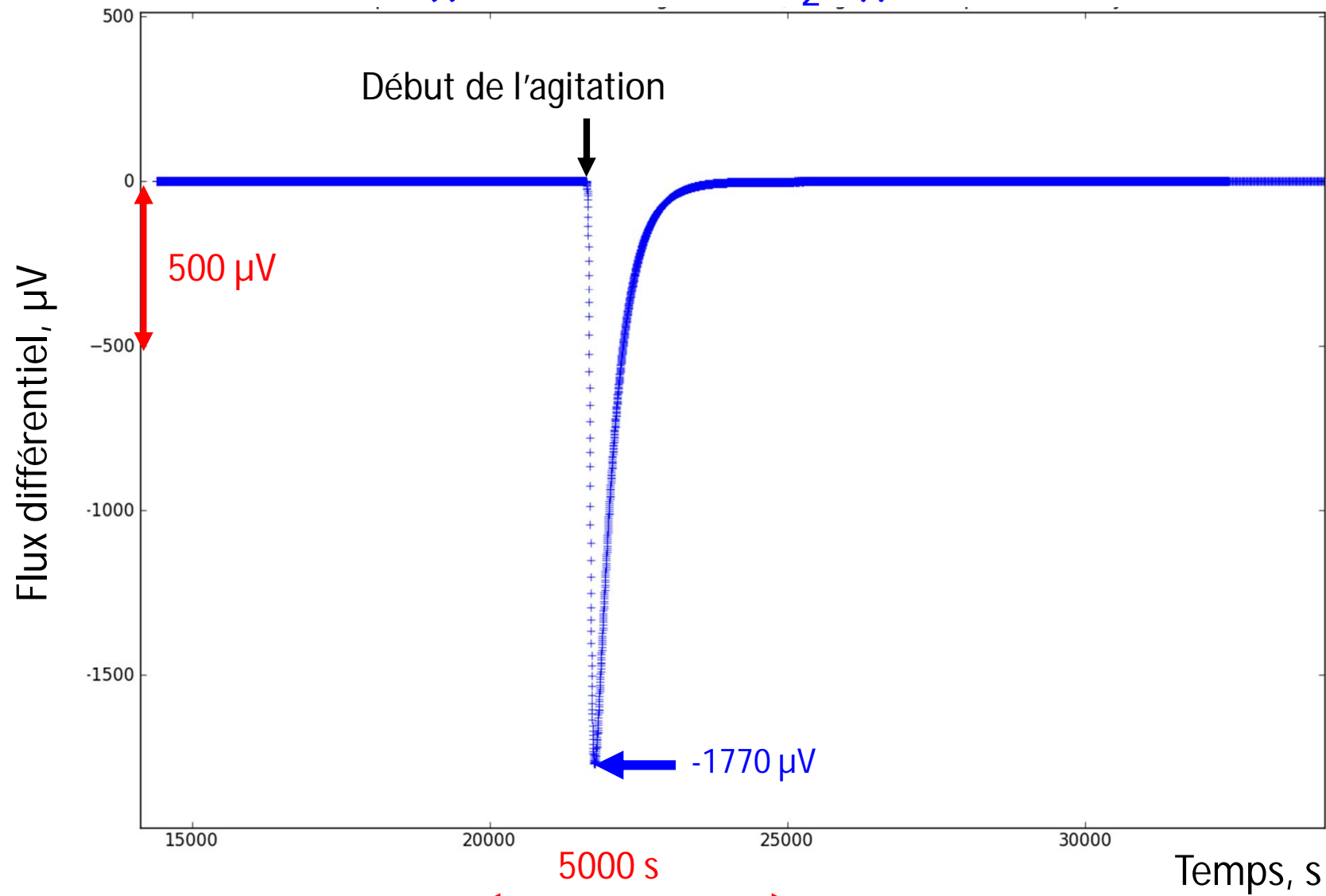
Calorimètre basculant CAL SOL à 298.15 K de l'IM2NP

(d'après 1991Ganteaume)

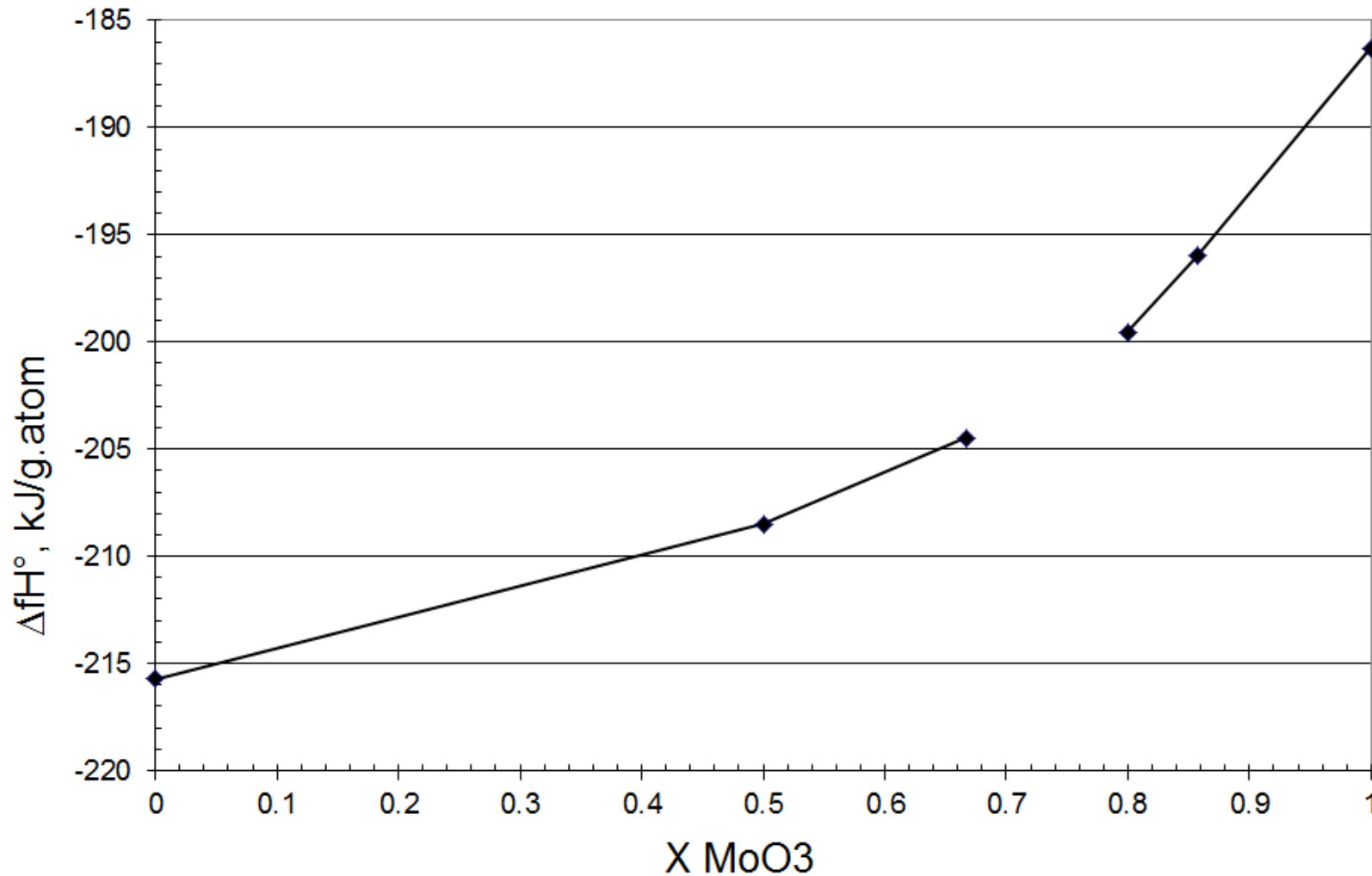


- Très grande sensibilité = $0.05 \mu\text{W}/\text{cm}^3$
- Très grande stabilité de la ligne de base sur plusieurs jours
- Réponse constante
 - Le coefficient d'étalonnage (chimique ou électrique) ne change pas sur plusieurs années
- Sources principales d'erreurs
 - Le choix de la ligne de base quand la cinétique de dissolution est très lente (plusieurs jours)
 - La pesée pour des masses d'échantillons $< 1 \text{ mg}$

Signal calorimétrique de dissolution de MoO₃ dans ((CsOH, 230.7 H₂O))



$\Delta_f H^\circ$ des $Cs_2Mo_nO_{3n+1}$ mesurées par calorimétrie de dissolution en bain ((CsOH, x H₂O)) à 298K

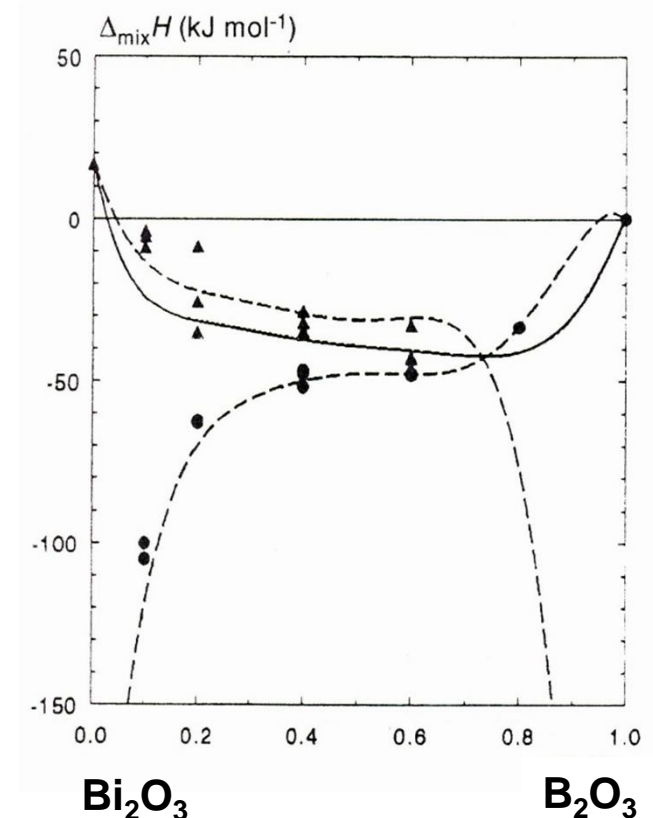


Calorimétrie de dissolution à haute température

Choix du solvant

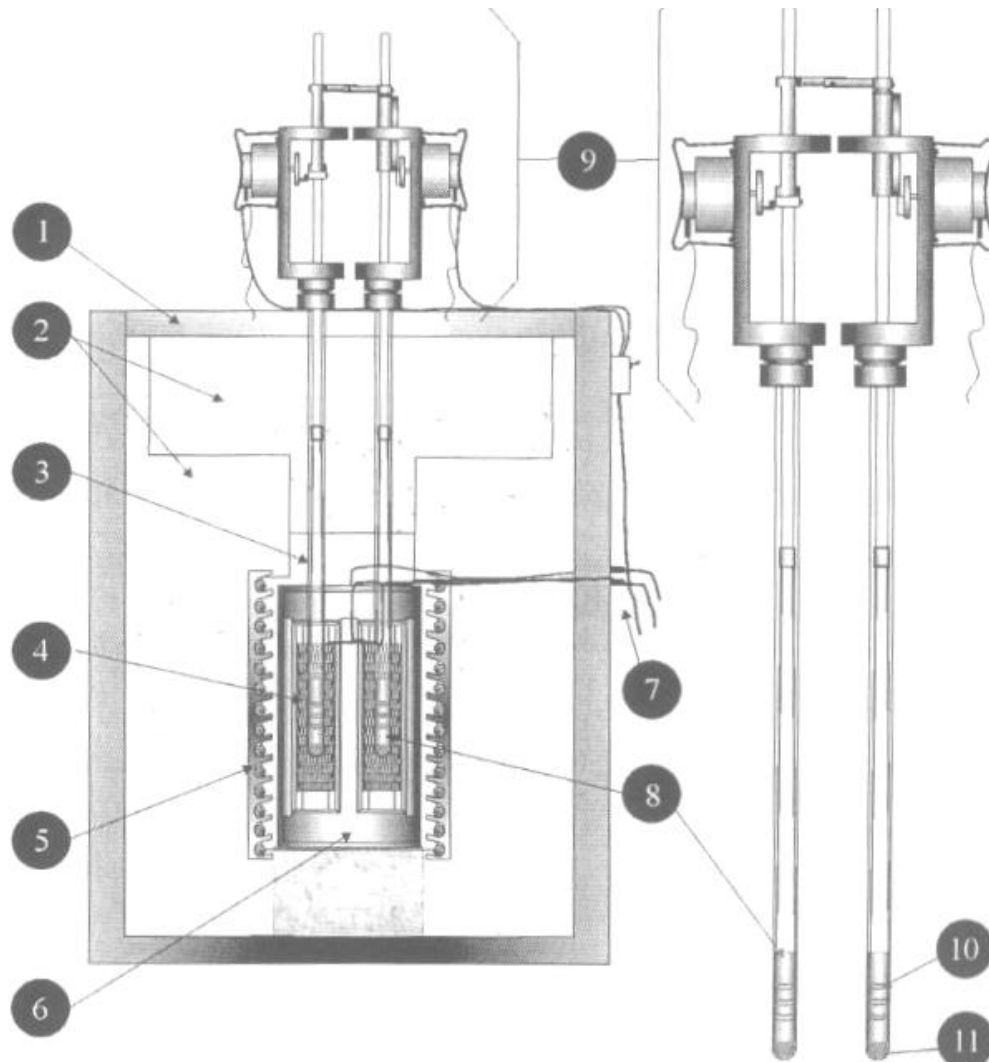
- Caractéristiques attendues
 - Aptitude à dissoudre avec une cinétique « suffisamment rapide » à la fois les oxydes acides (ex. SiO_2) et les oxydes basiques (ex. CaO or MgO)
 - Un liquidus relativement bas (< 1300 K) et une viscosité faible
 - Un comportement tampon acide – base pour éviter des évolutions significatives des $\Delta_{\text{diss}}H$ lors de petites variations de concentrations du soluté et du solvant
- Exemples de systèmes d'oxydes retenus comme solvants

Basic oxide	Acid Oxide	Reference
PbO	B_2O_3	Holm et Kleppa, 1967
PbO	GeO_2	Müller et Kleppa, 1973
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$	B_2O_3	Amosse et Mathieu, 1980



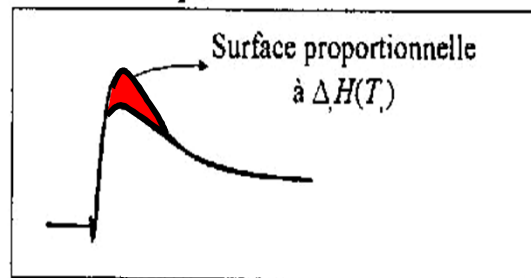
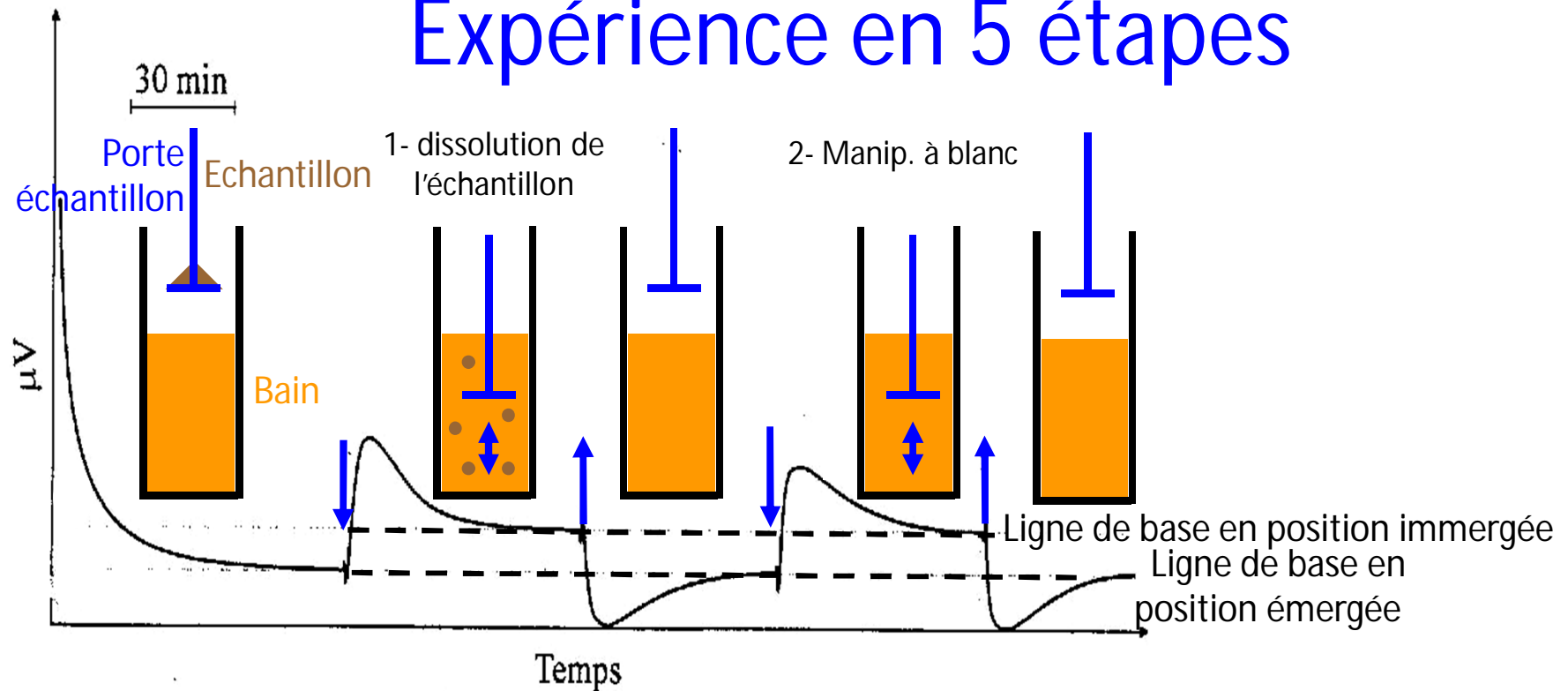
- *Holm et Kleppa (1967)* : $2\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ = métaborate de plomb
 - Composition eutectique complètement liquide à 773 K (500°C)
 - Facile à élaborer et à stocker car vitreux et faiblement hygroscopique à T ambiante

Calorimètre Tian-Calvet HT ($T < 1300\text{K}$) de l'IM2NP - Marseille



- Calorimètre différentiel
- 2 cellules cylindriques jumelles (labo et référence) équipées de 2 thermopiles montées en différentiel
- Mode isotherme
- Agitation mécanique du solvant par translation verticale du porte échantillon en Pt
- Etalonnage chimique par chute de billes de Pt

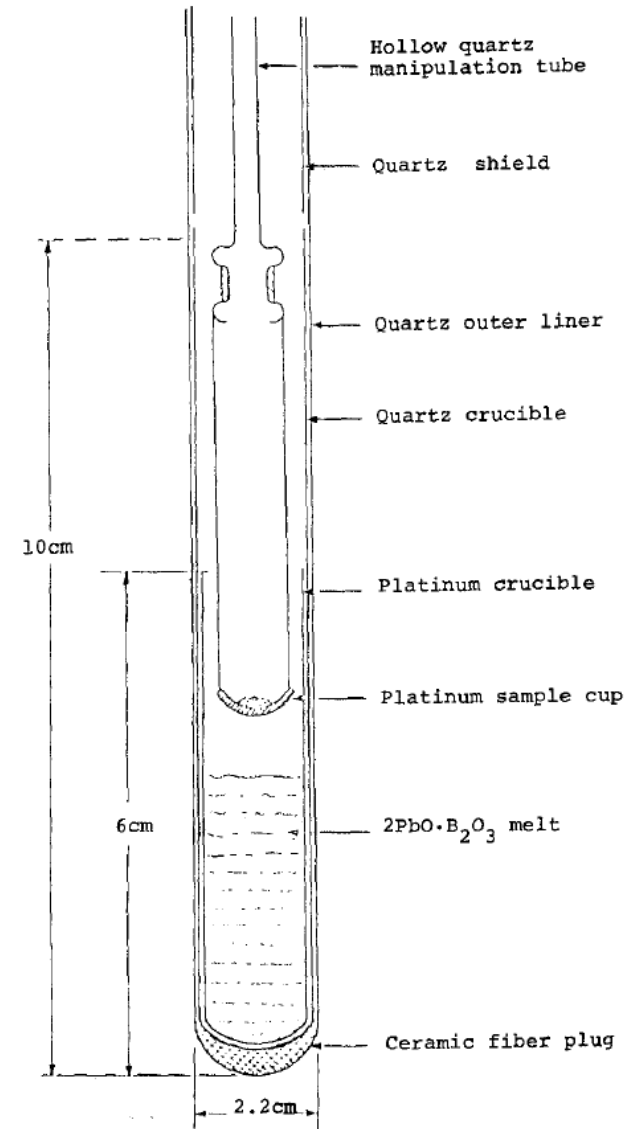
Expérience en 5 étapes



- L'effet thermique net est obtenu en faisant la différence entre les énergies mesurées lors de la dissolution de l'échantillon et la manip. à blanc
 - Les expériences sont longues
 - La détermination de la ligne de base peut s'avérer difficile

Enthalpie de formation de CaSiO_3 par calorimétrie de dissolution

- Charlu et al. 1978
 - Calorimètre Tian-Calvet HT à bloc de Ni de l'Université de Chicago
 - Dissolution de CaO , SiO_2 et CaSiO_3 dans solvant $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ à $T = 970\text{K}$
 - Thermalisation de l'échantillon à 970K puis dissolution assistée par agitation mécanique
 - Etalonnage par chutes de billes de Pt
- $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$
 - $\Delta H(\text{CaSiO}_3\text{-w})$ à $970\text{K} = -89.9 \pm 1.5\text{ kJ/mol}$
 - $\Delta H(\text{CaSiO}_3\text{-pw})$ à $970\text{K} = -83.3 \pm 1.3\text{ kJ/mol}$



Les solutions, exemple du liquide

Rappels sur la thermodynamique des solutions (1)

Grandeurs intégrales et grandeurs partielles - Euler

- Solution = phase dont la composition peut être modifiée de manière continue par mélange de divers constituants
 - Il existe des solutions fluides (liquide ou gaz) et solide
- Soit une grandeur X de la solution (dite **grandeur intégrale**) $X(T, P, n_i)$
 - à T et P constantes $(dX)_{T,P} = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i$
- On définit la **grandeur partielle** : $\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$
- X étant une fonction homogène de degré 1 (grandeur extensive), on peut démontrer que, pour 1 mole de mélange :

$$\bar{X}_m = \sum_i x_i \bar{X}_i \quad \text{relation d'Euler}$$

Grandeur intégrale molaire
Grandeur partielle

Rappels sur la thermodynamique des solutions (2)

Relation entre grandeurs partielles – Gibbs-Duhem

- Application de la **relation d'Euler** à la fonction G : $G_m = \sum_i x_i G_i$
- Avec $G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i$
 - L'enthalpie libre partielle de i est appelée **potentiel chimique** μ_i de i

$$G_m = \sum_i x_i \mu_i$$

- Les relations entre grandeurs intégrales s'appliquent aux grandeurs partielles :

$$G_i = \mu_i = H_i - T S_i$$

- Les variations des grandeurs partielles sont liées par la **relation de Gibbs-Duhem** qui, à T et P constantes, s'écrit :

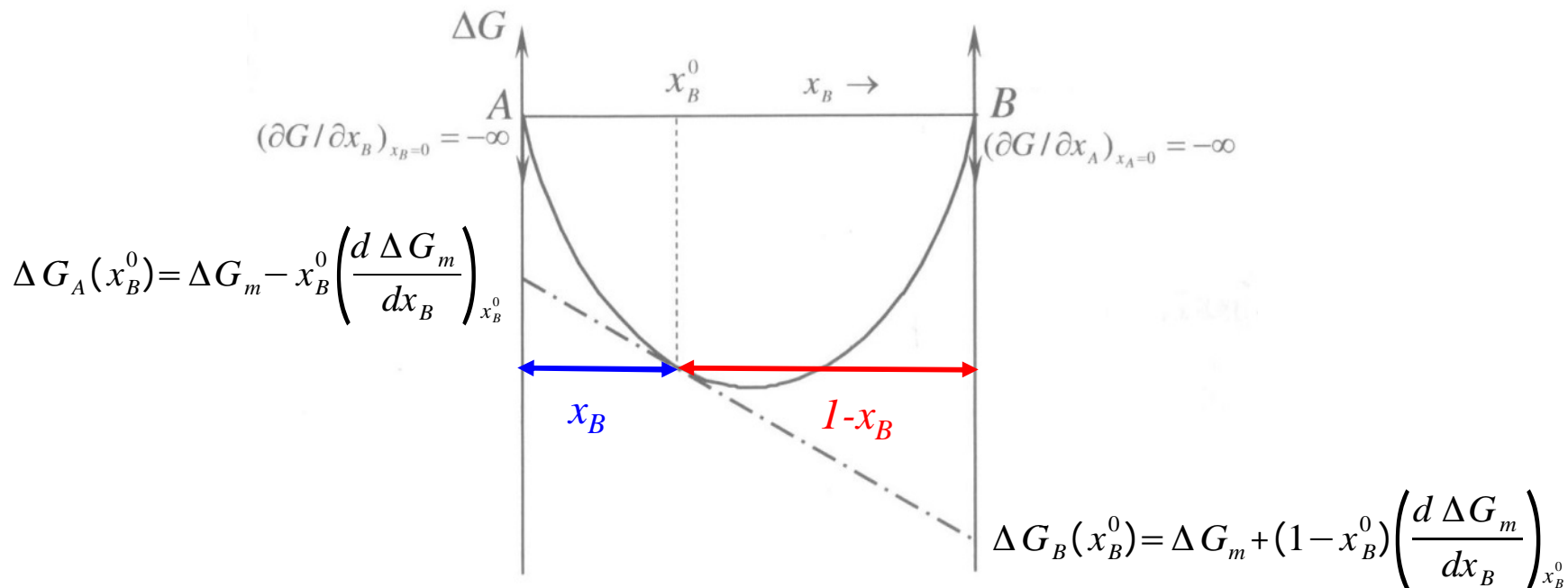
$$\sum_i x_i d X_i = 0$$

Rappels sur la thermodynamique des solutions (3)

Grandeurs de mélange

- Les **grandeurs de mélange** représentent les **différences entre les propriétés d'une solution et celles d'un mélange mécanique** des composants ayant la même composition globale
- A et B étant dans le même état physique que la solution, par exemple l'état liquide
 - n_A moles de (A) + n_B moles de (B) \rightarrow ($n_A + n_B$) moles de solution ((A,B))
 - Pour une mole de solution :

$$\Delta G_m = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B$$

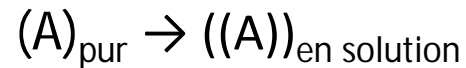


D'après Desré et Hodaj (2010) et Richet (2000)

Rappels sur la thermodynamique des solutions (4)

Activité et coefficient d'activité

- Soit la réaction de dissolution d'un constituant A dans une solution, par exemple un mélange liquide, à T sous $P_{\text{ext}} = P^\circ = 1 \text{ bar}$:



- L'**activité** est définie par :

$$\Delta G_A = \bar{G}_{((A))} - G_{(A)}^0 = RT \ln a_A$$

- Soit :

$$\mu_{((A))} - \mu_{(A)}^0 = RT \ln a_A$$

Etat de référence A pur liquide à T et P = 1 bar

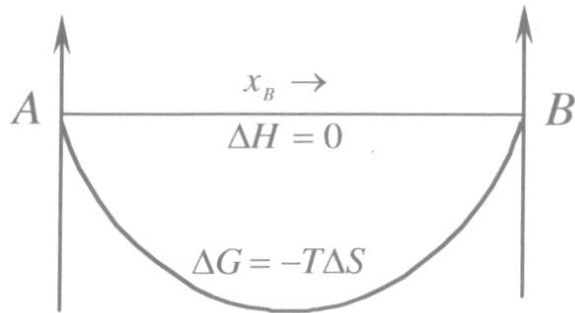
- Il est utile pour les applications d'exprimer l'activité du constituant A en fonction de sa fraction molaire, on introduit le **coefficient d'activité** γ_A défini par :

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A}$$

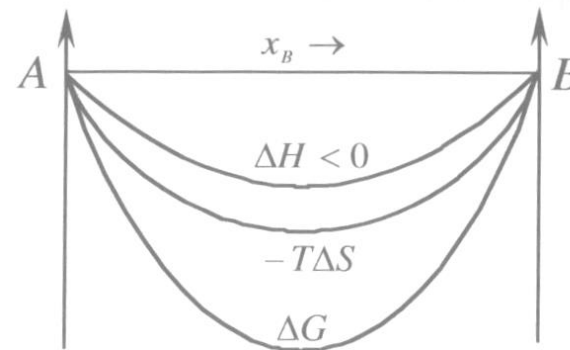
Adapté d'après Desré et Hodaj (2010)

Modèle de solution binaire A-B régulière

- Enthalpie de mélange : $\Delta H = \lambda x_A x_B$
- Entropie de mélange idéale : $\Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

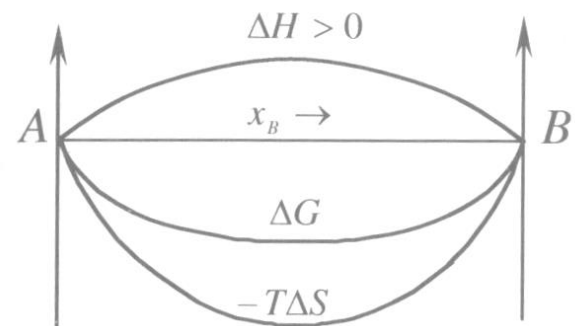


Solution idéale

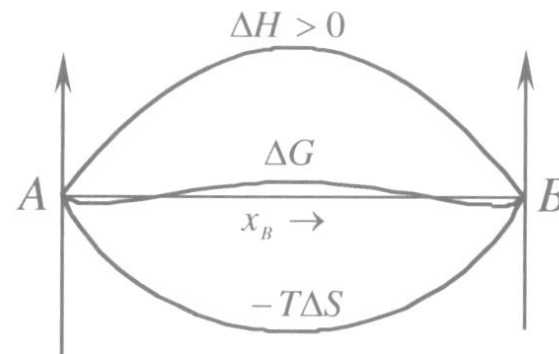


Enthalpie de mélange négative

D'après Desré et Hodaj (2010)



Enthalpie de mélange positive



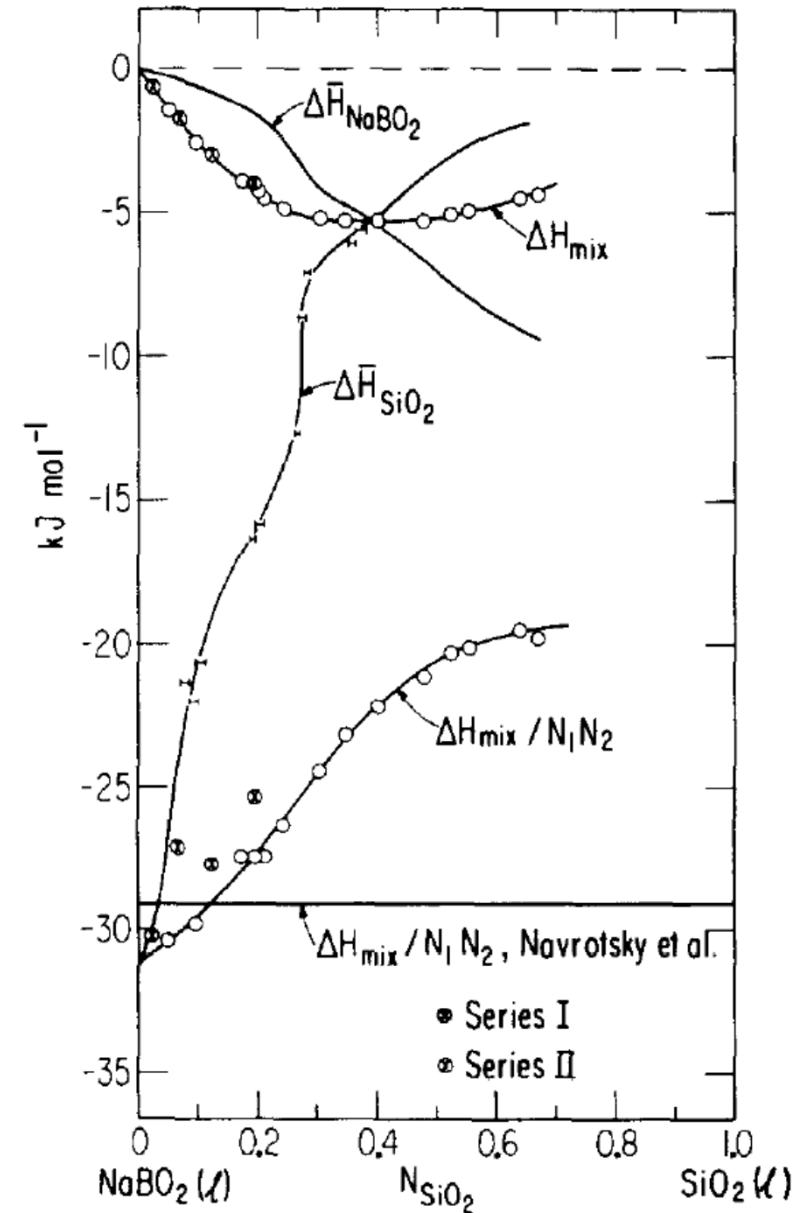
Enthalpie de mélange suffisamment positive pour entraîner une **démixtion**

Méthodes de mesure dans les solutions

Grandeur	Méthode
$\Delta_{mix} H$	<p><u>Calorimétrie de réaction directe</u></p> <p>Calorimétrie de dissolution</p>
$\Delta \bar{G}_i$	<p><u>Equilibre entre une phase condensée et sa vapeur (effusion de Knudsen)</u></p> <p><u>Equilibre électrochimique (méthode de F.E.M.) $\Delta \bar{G}_i = -nFE$</u></p> <p>Equilibre isopiéstique</p>
$\Delta \bar{H}_i$	<p><u>Calorimétrie de réaction directe</u></p> <p>Calorimétrie de dissolution</p> <p><u>Utilisation de la relation de Gibbs-Helmholtz : $\Delta \bar{H}_i = \left(\frac{\partial(\Delta \bar{G}_i/T)}{\partial(1/T)} \right)_{P, n_i}$</u></p>

Mesure $\Delta_{\text{mix}}H$ dans le liquide $\text{NaBO}_2\text{-SiO}_2$

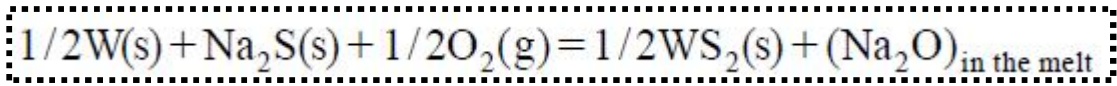
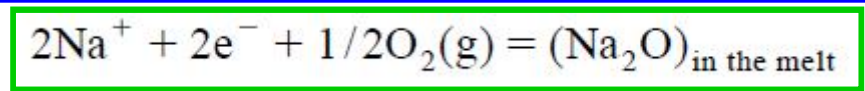
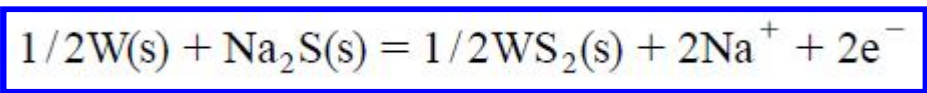
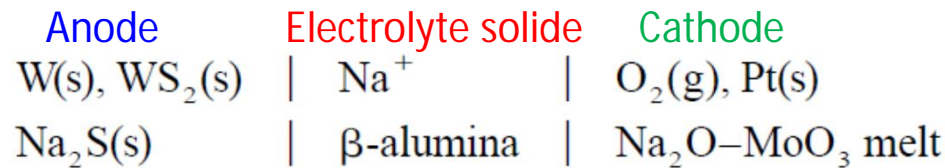
- D'après Julsrud et Kleppa (1986)
 - Calorimètre Tian-Calvet HT à 1394K
 - Réaction directe par ajout de SiO_2 (quartz) dans un bain de $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$



Mesure d'activité

Mesure d'activité de Na₂O dans le liquide Na₂O-MoO₃ par méthode de F.E.M

- Cellule électrochimique



Si E est la F.E.M à I = 0, d'après la formule de Nernst:

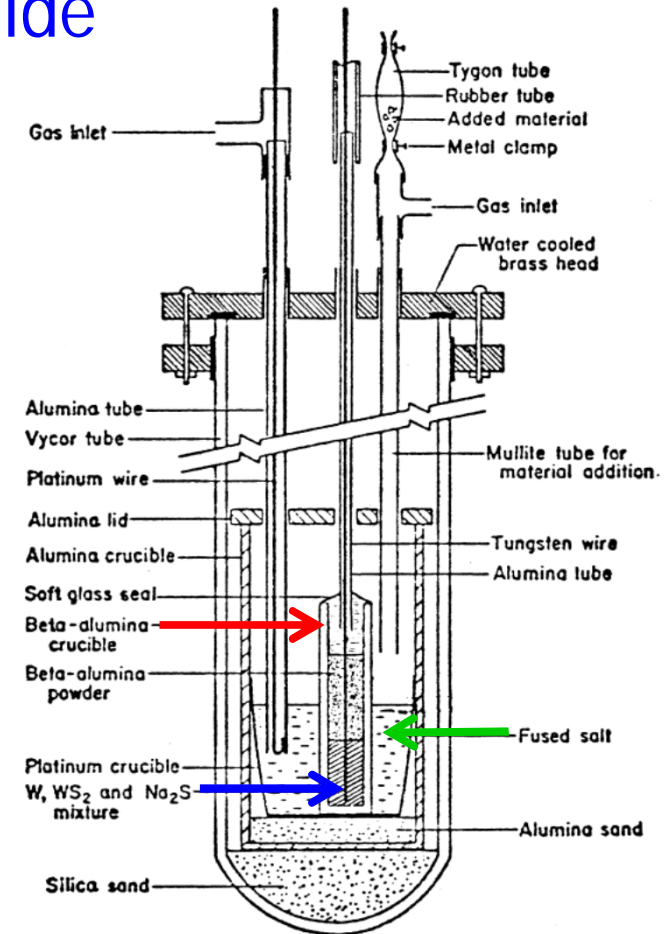
$$\Delta G = -zFE = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Na_2O} a_{WS_2}^{1/2}}{a_W^{1/2} a_{Na_2S} P_{O_2}^{1/2}} \right) = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Na_2O}}{P_{O_2}^{1/2}} \right)$$

D'après Lin et Elliott (2001)

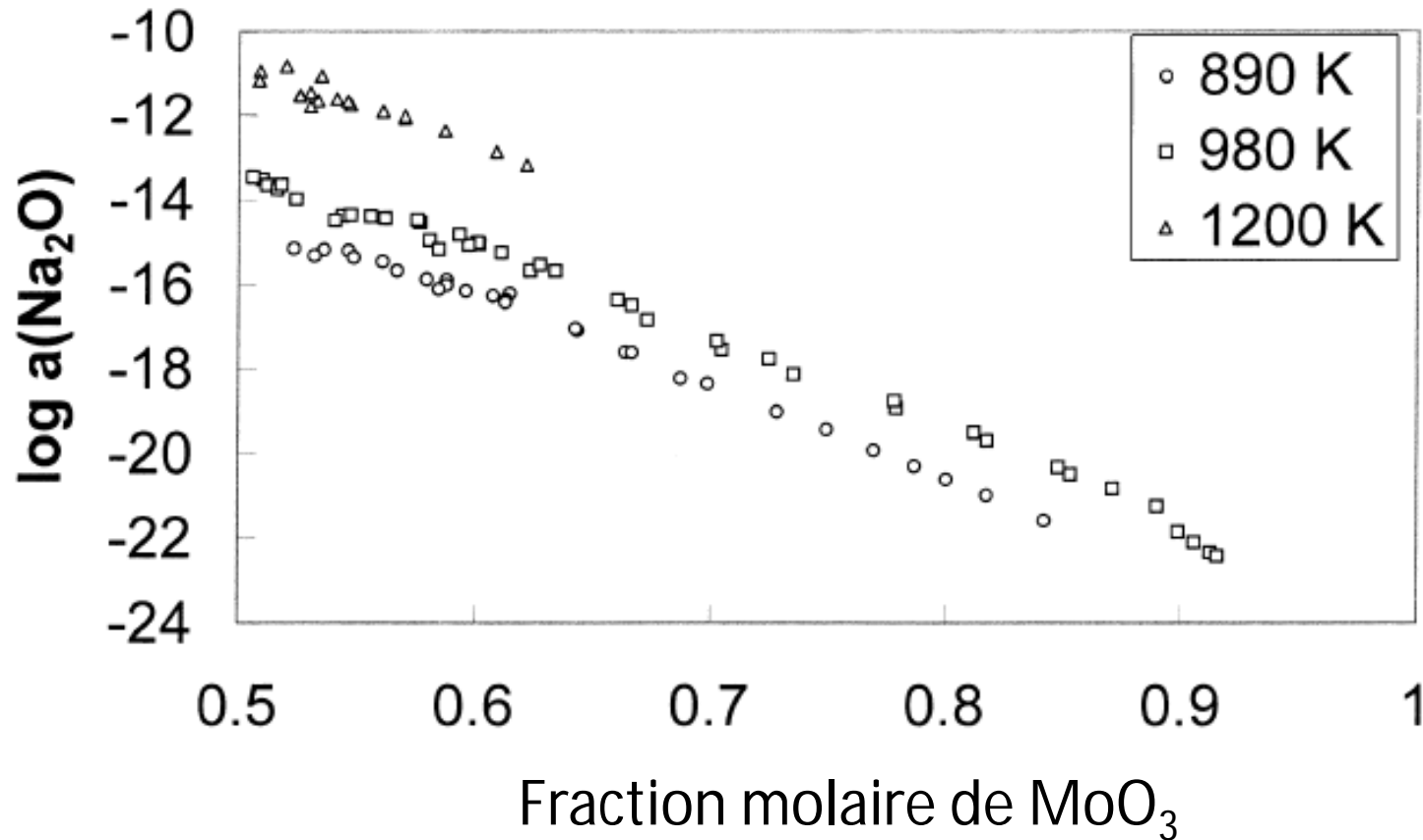
avec $z=2$ et $\Delta G^\circ = \frac{1}{2} \Delta G^\circ_{WS_2(s)} + \Delta G^\circ_{Na_2O(l)} - \Delta G^\circ_{Na_2S(s)}$

$$\log a_{Na_2O} = 1/2 \log P_{O_2} - 2.63 - (10\,080E - 5233)/T$$



Activité de Na_2O dans le liquide $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

- D'après Lin et Elliott (2001)

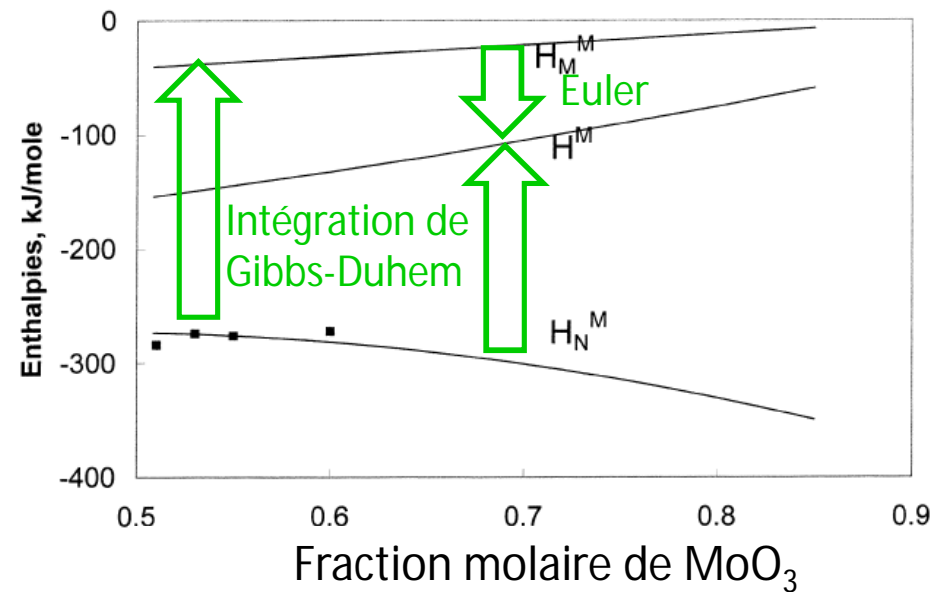
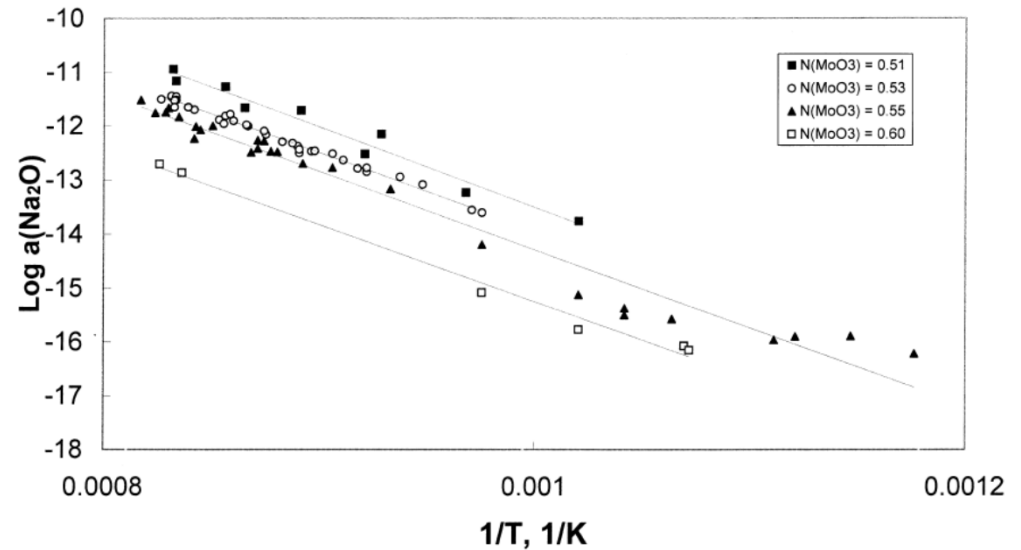


Enthalpie partielle de Na_2O dans le liquide $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

- D'après Lin et Elliott (2001)
- Relation de Gibbs-Helmholtz:

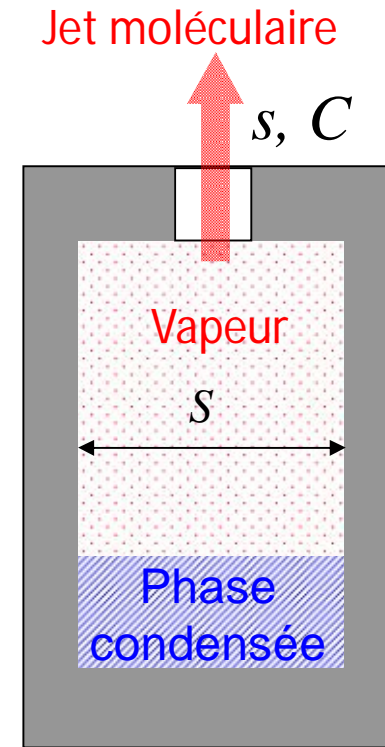
$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial (\Delta G_{\text{Na}_2\text{O}}/T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_{\text{Na}_2\text{O}}}$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{O}} = \left(\frac{\partial (R \ln a_{\text{Na}_2\text{O}}/T)}{\partial (1/T)} \right)_{P, n_{\text{Na}_2\text{O}}}$$



Spectrométrie de masse couplée à l'effusion de Knudsen

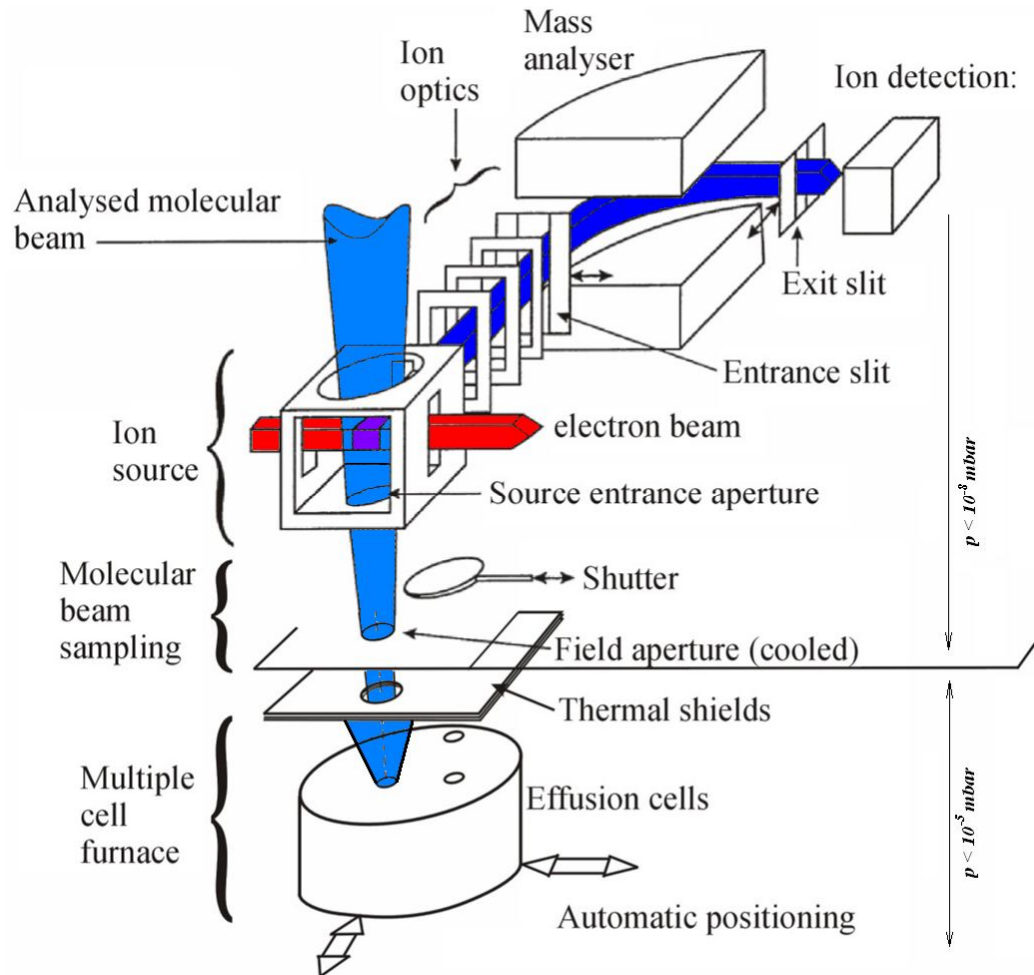
- KEMS = Knudsen Effusion Mass Spectrometry
- HTMS = High Temperature Mass Spectrometry
- Principe
 - Equilibre entre une phase condensée et sa vapeur dans une cellule de Knudsen chauffée à $T < 2500\text{K}$ sous vide
 - Echantillonnage de la vapeur en régime moléculaire
 - Analyse quantitative de la vapeur par spectrométrie de masse
 - Identification des molécules présentes dans la vapeur qui peut être complexe
 - Mesure des pressions partielles individuelles des espèces gazeuses dans la gamme $10^{-12} < P < 10^{-4}$ atm



- Equation de Hertz-Knudsen

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{p_i s C}{\sqrt{2\pi M_i RT}}$$

Schéma de principe d'un KEMS



(D'après Chatillon et al.)

$$p_i = S \frac{I_i}{\sigma_i \beta_i} T$$

p_i : partial pressure of i

S : device constant

I_i : ion current

σ_i : ionization cross section

β_i : relative detector sensitivity

T : cell temperature

Principe de la mesure d'activité

- A l'intérieur de la cellule de Knudsen, **équilibre entre une phase condensée solide, liquide (ou verre)**

– $a_i = \gamma_i x_i$

x_i = fraction molaire de i

γ_i = coefficient d'activité

Et sa vapeur

– $a_i = p_i/p_i^\circ$

p_i = pression partielle de i **au dessus du liquide ou du verre**

p_i° = pression partielle de i **au dessus d'une référence condensée** (ex. oxyde pur liquide)

- **2 expériences successives sont requises pour mesurer a_i dans une phase condensée,**

– Échantillon (p_i) + référence (p_i°)

– Or S ne peut pas être maintenu constant car il faut

- Remettre à l'air le spectromètre pour changer l'échantillon
- Arrêter la source d'ions

$$a_i = \left(\frac{SI_i T}{\sigma_i \beta_i} \right)_{run 1} \left(\frac{\sigma_i \beta_i}{SI_i^0 T} \right)_{run 2}$$

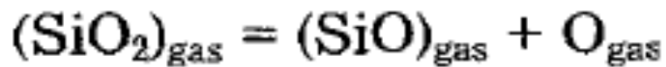
- Différentes méthodes ont été mises en place dans la littérature pour surmonter cette difficulté, elles sont basées soit sur
 - la mesure simultanée des intensités ioniques pour 2 espèces différentes de manière à évaluer ou éliminer les quantités inconnues
 - l'utilisation des **dispositifs d'effusion comprenant de 2 à 6 cellules**

Mesure d'activités dans le liquide CaO-SiO₂ par KEMS monocellule

- D'après Stolyarova et al. (1991)
- Cellule d'effusion en W à 1933 K
- Espèces gazeuses : SiO, Ca, CaO, SiO₂, O, and CaSiO₃

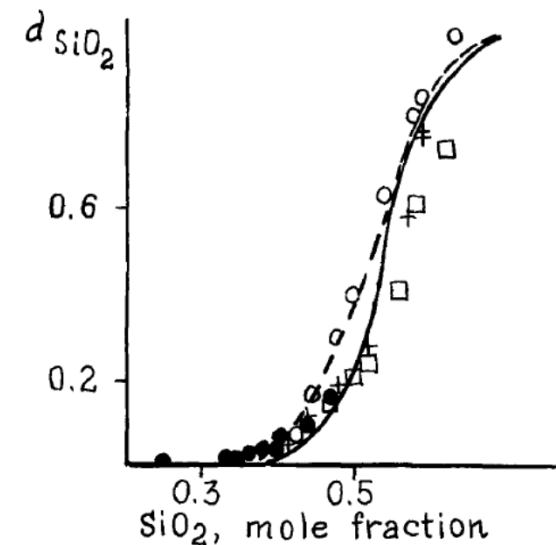
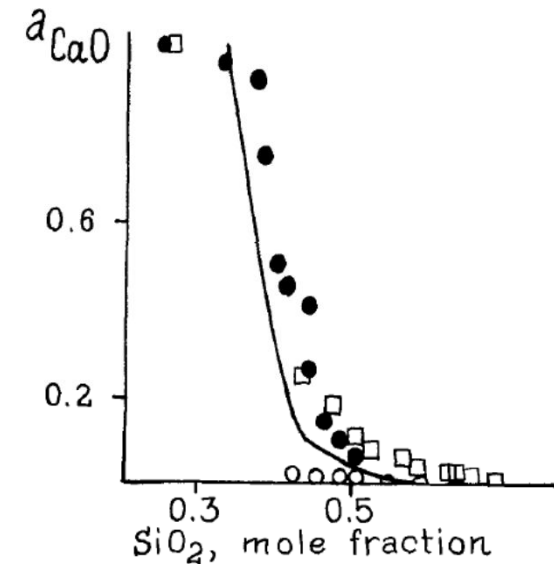
$$a_{\text{CaO},T} = P_{\text{CaO}}/P_{\text{CaO}}^{\circ} = \frac{k \cdot I_{\text{CaO}^+} T \cdot \sigma_{\text{CaO}} \gamma_{\text{CaO}^+}}{k \cdot I_{\text{CaO}^+}^{\circ} T \cdot \sigma_{\text{CaO}} \gamma_{\text{CaO}^+}} = \frac{I_{\text{CaO}^+}}{I_{\text{CaO}^+}^{\circ}}$$

- Pour SiO₂ équilibres de dissociation utilisés :



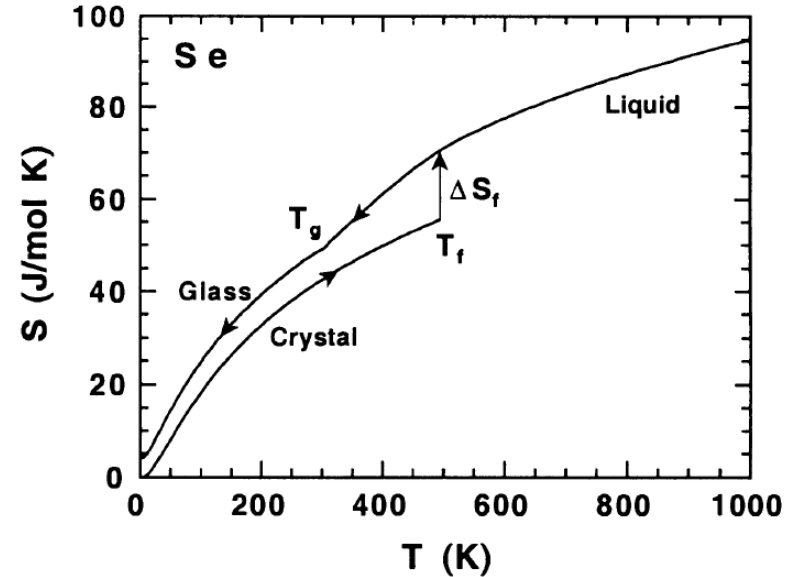
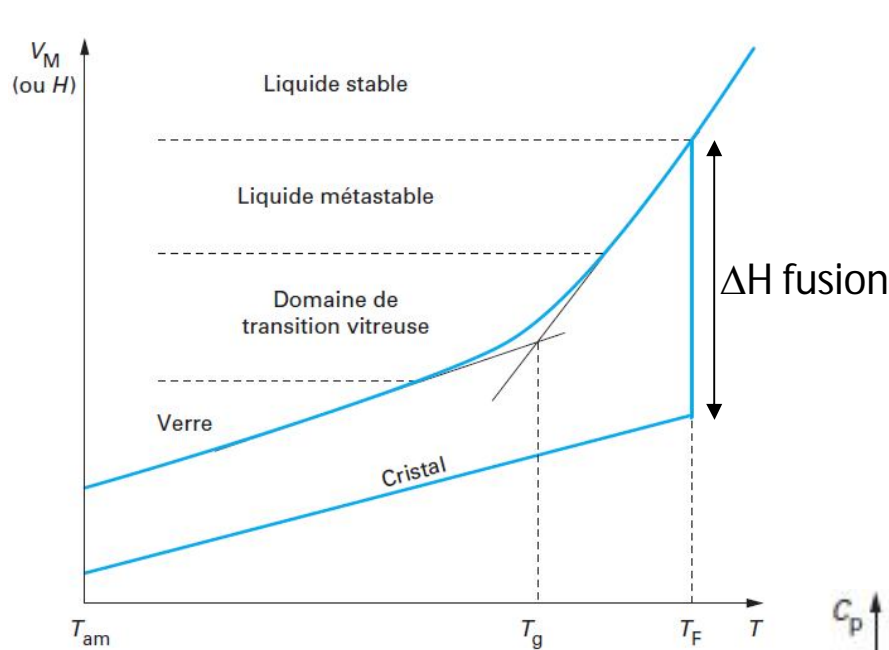
- D'où :

$$a_{\text{SiO}_2} = I_{\text{SiO}^+} (I_{\text{WO}_3} / I_{\text{WO}_2}) / I_{\text{SiO}^+}^{\circ} (I_{\text{WO}_3} / I_{\text{WO}_2})^{\circ}$$



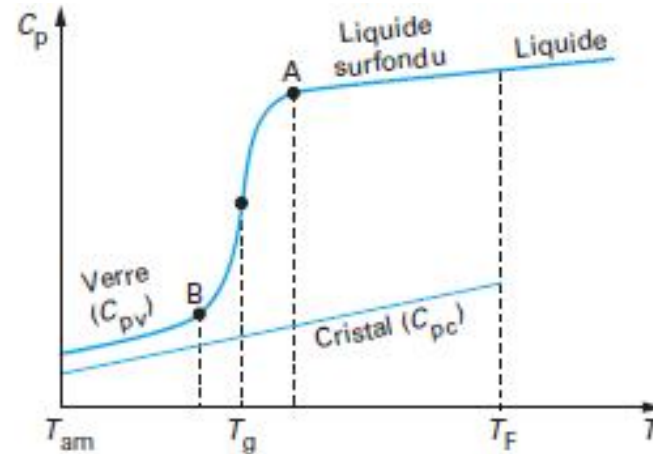
Le verre

Evolution des grandeurs thermodynamiques H , S , C_p lors de la transition vitreuse



T_F : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse

*D'après Phalippou (AF3600)
 et Richet (2001)*



A B : domaine de transition entre le liquide surfondu et le verre

Effet de la vitesse de refroidissement

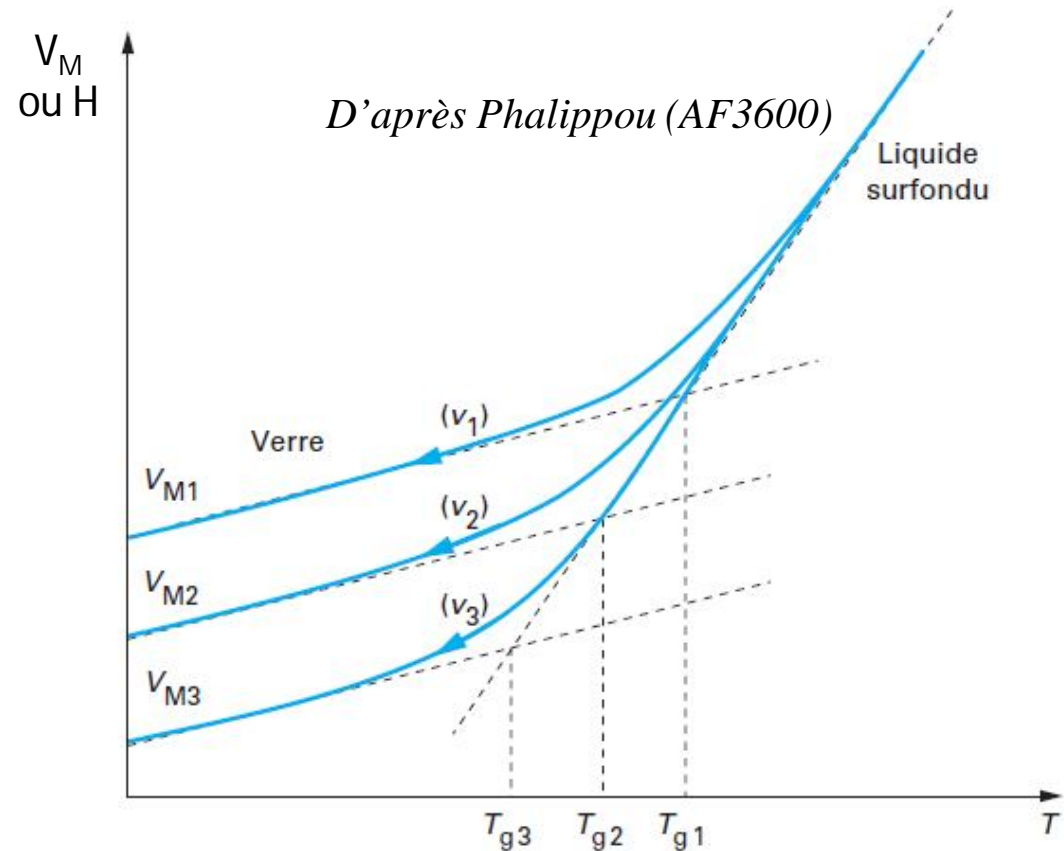
- Pour une composition donnée
- T_g et les fonctions H , V_M du verre ne dépendent pas que de T et P
 - mais dépendent de facteurs cinétiques comme la vitesse de refroidissement

- On observe que :

– $T_g \nearrow$ quand $v \nearrow$

– Par contre $C_P^{verre} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

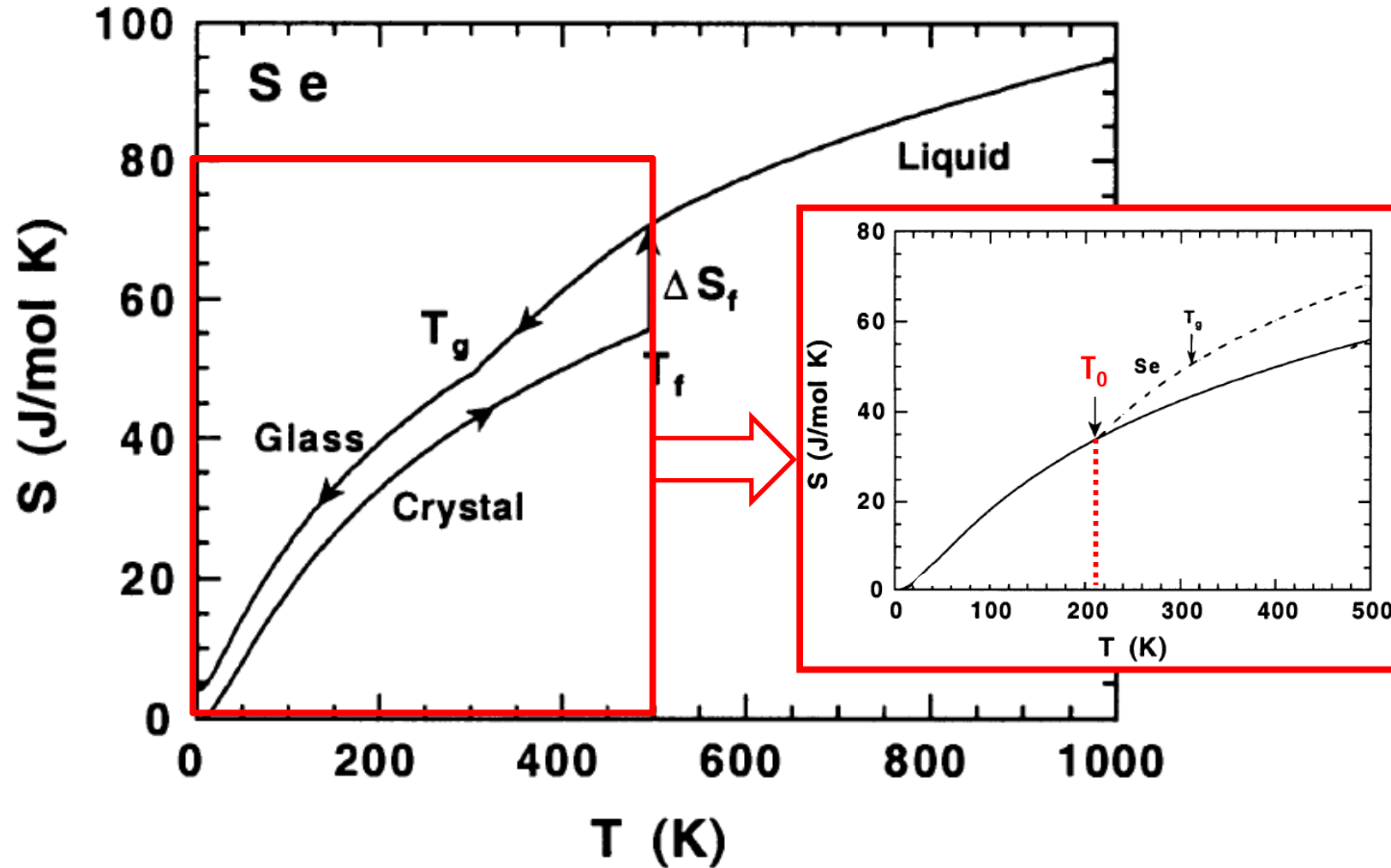
est \approx indépendant de v



V_{M1} , V_{M2} , V_{M3} indiquent les volumes molaires respectifs des verres obtenus pour les différentes vitesses de refroidissement :

$$v_1 > v_2 > v_3$$

Borne inférieure de T_g – température de Kauzmann T_0



(D'après Richet 2001)

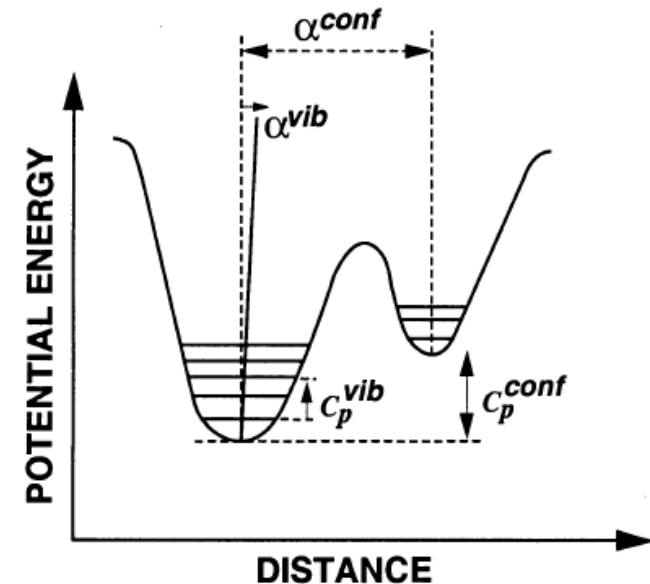
Nature de l'état vitreux

- **Configuration**
 - Arrangement microscopique de la matière correspondant à un état macroscopique donné du système
- **Intervalle de transition vitreuse**
 - Intervalle de température, typiquement quelques dizaines de K, dans lequel les propriétés physiques, en particulier thermodynamiques, évoluent avec le temps à T constante
- Dans cet intervalle, au refroidissement, sous l'effet de la très forte augmentation de la viscosité, les processus de relaxation structuraux dans le liquide surfondu deviennent si lents qu'ils ne peuvent plus suivre les variations imposées par les paramètres externes (en particulier T)
- Pour $T < T_g$, une certaine configuration moléculaire est gelée dans le verre : **le verre est un état hors équilibre dans lequel une configuration désordonnée du liquide a été cinétiquement gelée**

D'après Richet (2000)

Entropies de vibration et de configuration

- Si les temps de relaxation structuraux \gg périodes de vibrations atomiques (10^{-12} - 10^{-14} s dans un solide)
 - les vibrations se produisent dans un environnement structural fixe
 - On peut scinder les propriétés physiques, dont l'entropie, en une partie vibration et une partie configuration
- L'entropie est une mesure quantitative du désordre global dans un système
 - la distribution dans l'espace de l'énergie et de la matière
- Entropie de vibration (ou thermique)
 - Elle est associée aux vibrations atomiques
 - Elle représente le nombre de façons différentes de répartir l'énergie thermique entre les atomes sans changement de leur position d'équilibre
- Entropie de configuration (ou de position)
 - Elle représente le nombre de façons dont les atomes eux-mêmes peuvent se répartir dans l'espace
- Si on apporte une quantité de chaleur Q à un verre :
 - A $T \ll T_g$, augmentation des vibrations (amplitude, fréquence) des atomes qui restent localisés dans leurs puits de potentiel
 - A plus haute température, l'énergie thermique devient suffisamment élevée pour que les atomes commencent à franchir les barrières les séparant des puits voisins = début de la relaxation



(D'après Richet 2001)

Représentation thermodynamique du verre dans l'approximation de Simon

- L'intervalle de transition vitreuse est remplacé par une température unique T_g , déterminée par la cinétique
- On considère qu'à T_g :
 - Le liquide surfondu est gelé en verre de manière abrupte
 - La transition sigmoïde du C_p est remplacée par une discontinuité
- De plus les expériences montrent que :

$$\text{Pour } T \leq T_g : C_{pg} \approx C_{pc} \text{ donc } \Delta C_p = C_{pg} - C_{pc} \approx 0$$

- Conséquences :

Pour $T \leq T_g$:

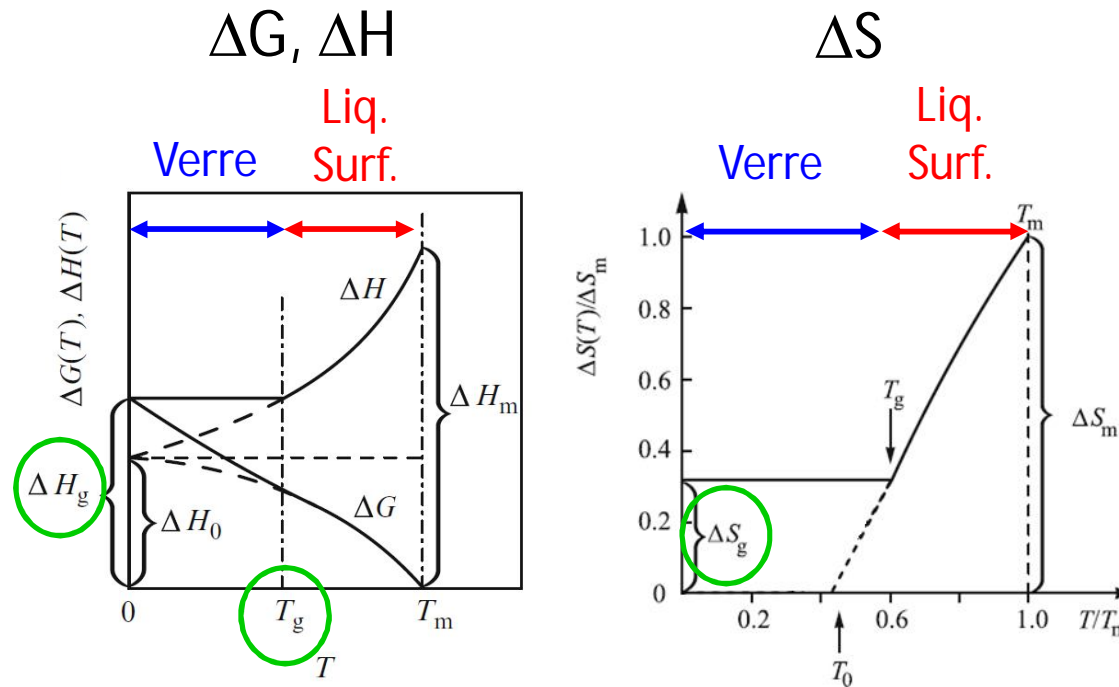
$$\Delta H(T) = H_g(T) - H_c(T) = \Delta H(T_g) = \Delta H_g = \text{const.}$$

$$\Delta S(T) = S_g(T) - S_c(T) = \Delta S(T_g) = \Delta S_g = \text{const.}$$

$$\Delta G(T) = G_g(T) - G_c(T) = \Delta H_g - T \Delta S_g$$

D'après Schmelzer et Gutzow (2011)

Fonctions thermodynamiques du verre dans l'approximation de Simon



$$\Delta H(T) = H_{g,l}(T) - H_c(T)$$

$$\Delta S(T) = S_{g,l}(T) - S_c(T)$$

$$\Delta G(T) = G_{g,l}(T) - G_c(T)$$

D'après Schmelzer et Gutzow (2013)

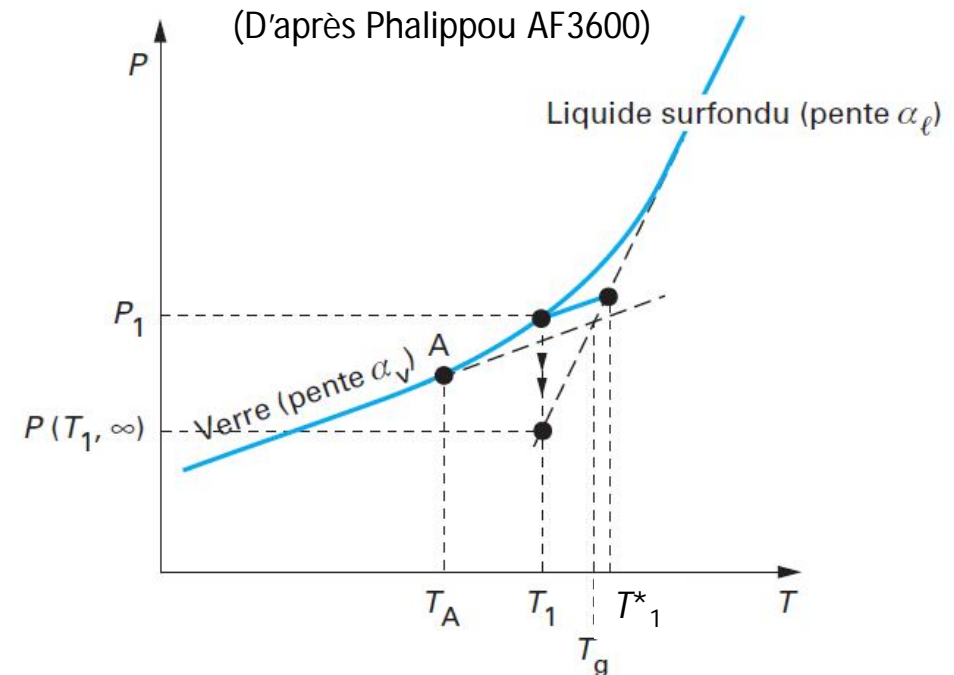
Paramètres caractérisant l'état d'un verre

- Pour une composition donnée, l'état d'un verre ne dépend pas que de T et P
- **Un paramètre supplémentaire au moins est nécessaire pour caractériser la configuration d'équilibre du liquide figée à la transition vitreuse :**
 - $G(T, P, n_j, X...)$
- $X =$
 - Température caractéristique : **T_g ou T^*** (température fictive)
 - *a priori* dépend de la propriété observée
 - Entropie gelée dans le verre : ΔS_g
 - Enthalpie gelée dans le verre : ΔH_g
 - Paramètre d'ordre $0 \leq \xi \leq 1$ lié à la structure (*Gutzow et al.*) :
 - $\xi =$ fraction de volume libre
 - $\xi = 0$ pour le cristal parfaitement ordonné
 - $\xi = 1$ pour un état complètement désordonné
 - ...

Notion de température fictive T^*

- Définition

- On mesure la valeur instantanée P_1 de la propriété P à la température T_1 dans l'intervalle de transition vitreuse
- P n'est pas à sa valeur d'équilibre à T_1
- Imaginons un changement très rapide de la température – c'est-à-dire suffisamment rapide pour qu'aucun changement structural de configuration ne puisse se produire – permettant d'atteindre une valeur de T telle que P soit maintenant à l'équilibre
- La nouvelle valeur de T requise, notée T^*_1 , est la température fictive du matériau

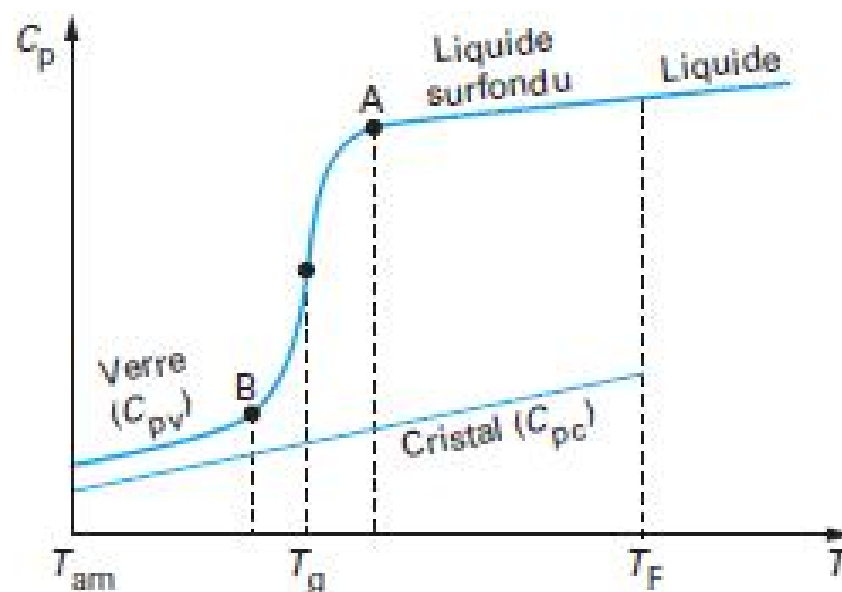


- **T^* est la température à laquelle la configuration du verre serait la configuration d'équilibre du liquide surfondu**

- $T < \text{domaine de transition vitreuse} : T^*_1 = T_g$
- Dans le domaine de transition vitreuse : $T^*_1 \neq T_g$
- $T > \text{domaine de transition vitreuse} : T^*_1 = T$

Détermination de T_g ou T^* par analyse thermique/DSC

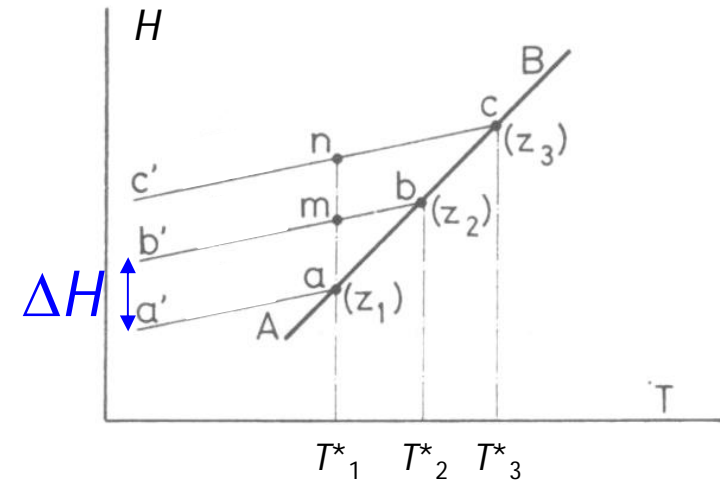
- Le choix de T_g à partir de la courbe expérimentale $C_p(T)$ fera l'objet d'un TD spécifique



A B : domaine de transition entre le liquide surfondu et le verre

Intérêt pratique de la température fictive T^*

- Plus facile à déterminer que ΔS_g et ΔH_g
- Permet de quantifier les différences d'enthalpie ou d'entropie entre 2 verres obtenus à 2 vitesses de refroidissement v_1 et v_2 et de températures fictives T^*_1 et T^*_2
 - Car $C_{pg} \approx$ indépendant de $v_{\text{refroidissement}}$



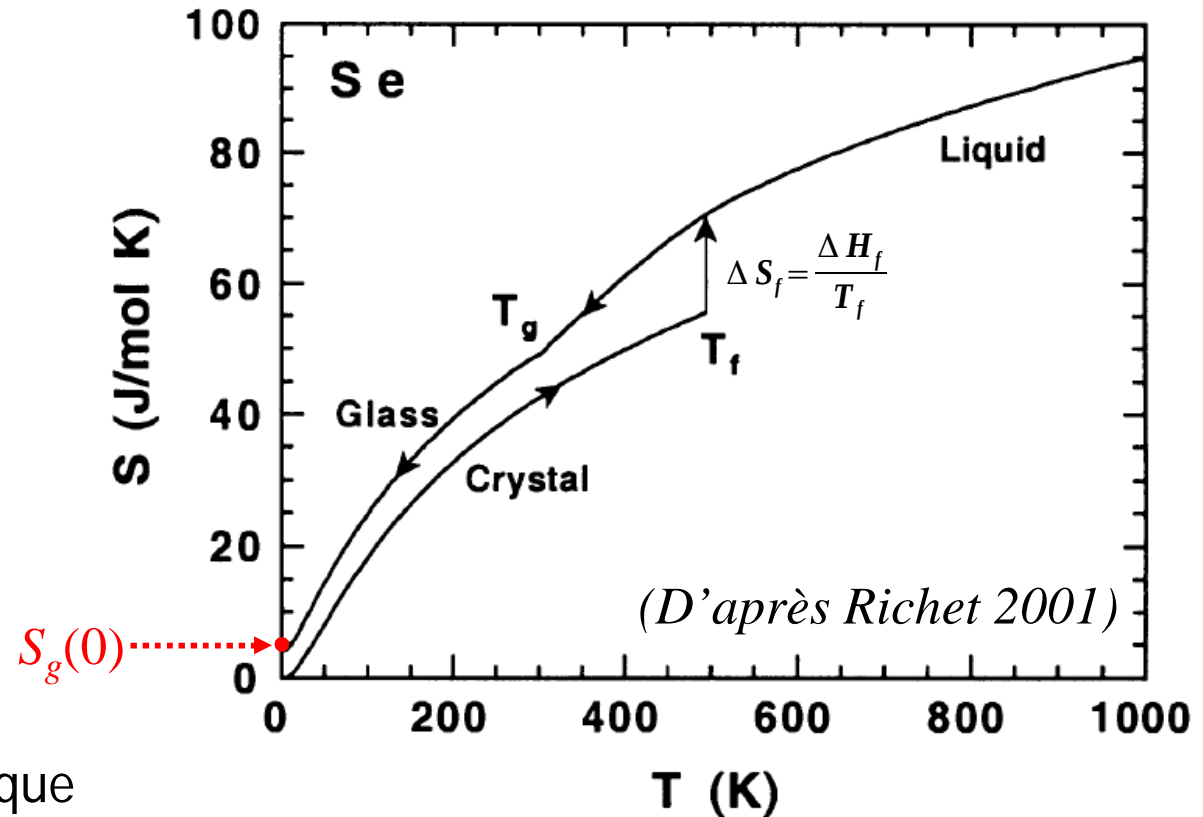
Vitesses de refroidissement

$$v_1 < v_2 < v_3$$

$$\Delta H = \int_{T^*_1}^{T^*_2} (C_{pl} - C_{pg}) dT$$

$$\Delta S = \int_{T^*_1}^{T^*_2} \frac{(C_{pl} - C_{pg})}{T} dT$$

Principe de la détermination calorimétrique de l'entropie résiduelle du verre à 0K



- Cycle thermodynamique

$$S_g(0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{pc}}{T} dT + \Delta S_f + \int_{T_f}^{T_g} \frac{C_{pl}}{T} dT + \int_{T_g}^0 \frac{C_{pg}}{T} dT$$

Entropies à 0K de verres déterminées par calorimétrie

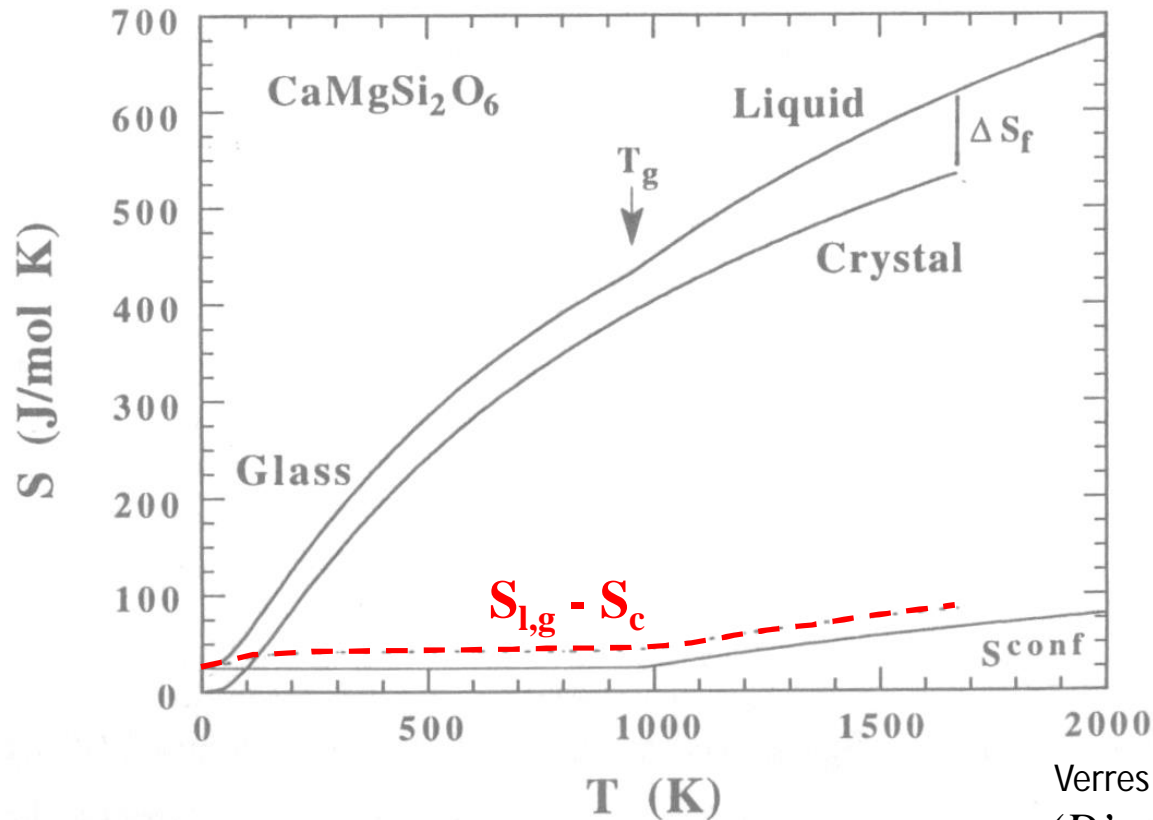


Table 1. Configurational entropies determined by calorimetry (J/mol K) ^a

Composition	T_g (K)	$S_{conf}(T_g)$
B ₂ O ₃	543	11.2 ± 1.0
GeO ₂	980	6.3 ± 1.0
SiO ₂	1480	5.1 ± 1.0
CaSiO ₃	1065	8.5 ± 3.0
MgSiO ₃	874	8.7 ± 5.0
CaMgSi ₂ O ₆	1005	24.3 ± 3.0
NaAlSi ₃ O ₈	1100	36.7 ± 6.0
NaAlSi ₂ O ₆	1130	16.0 ± 5.0
NaAlSiO ₄	990	9.7 ± 2.0
KAlSi ₃ O ₈	1221	28.3 ± 6.0
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	1035	56.3 ± 13.0
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1160	36.8 ± 4.0

^a Data from de Ligny et al. (1995), Richet (1984), Richet et al. (1982, 1986, 1990, 1993) and Téqui et al. (1991).

Verres trempés dans des conditions comparables
(D'après Richet et Bottinga 1995)

- Ce type de cycle thermodynamique
 - N'est possible que dans les cas où le verre, le cristal (ici le diopside) et le liquide existent à la même composition : composé à fusion congruente, absence de démixtion dans le verre
 - Nécessite des mesures de C_p dans un très large intervalle de T (0 à T_f), donc plusieurs calorimètres et plusieurs séries d'expériences

Intérêt de la mesure de l'entropie résiduelle à 0K

- Permet la détermination de l'entropie de configuration du liquide...

$$S^{conf}(T) = S^{conf}(T_g) + \int_{T_g}^T \frac{C_p^{conf}}{T} dT$$

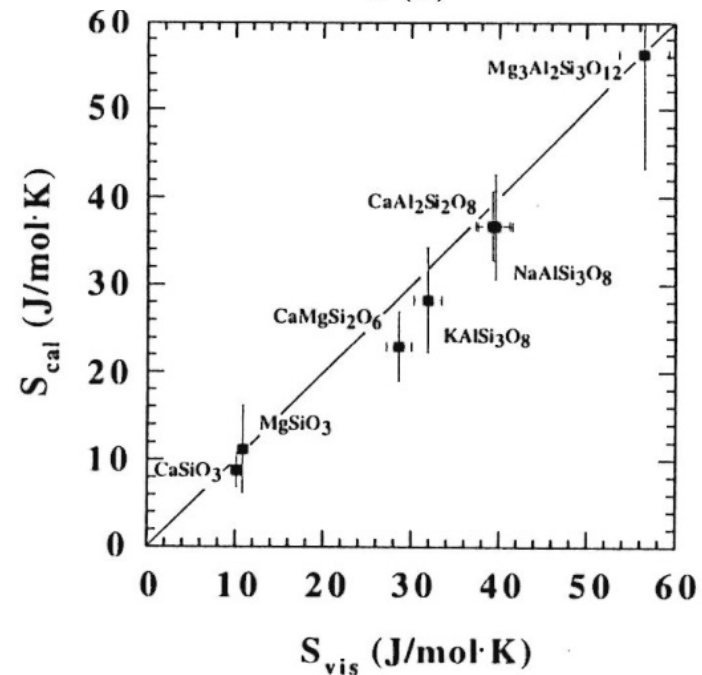
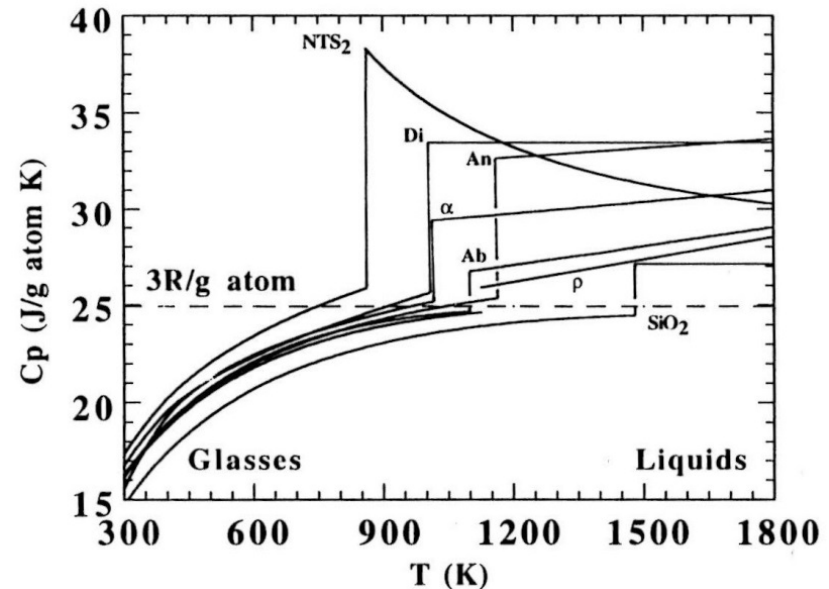
$$C_p^{conf}(T) = C_{pl}(T) - C_{pg}(T_g)$$

$$C_p^{conf}(T) \approx C_{pl}(T) - 3R$$

- ... Et la corrélation avec l'entropie de configuration déterminée à partir des mesures de viscosité dans le liquide

$$\eta = A_e \exp\left(\frac{B_e}{T S^{conf}}\right) \quad (\text{Adam et Gibbs})$$

(D'après Richet et Bottinga 1995)



Détermination par calorimétrie de dissolution de l'enthalpie gelée dans un verre

(1) Verre + Solvant \rightarrow Solution (ΔI_g)

(2) Cristal + Solvant \rightarrow Solution (ΔI_c)

(1)-(2) Verre \rightarrow Cristal (ΔH_g)

$$\Delta H_g = \Delta I_g - \Delta I_c$$

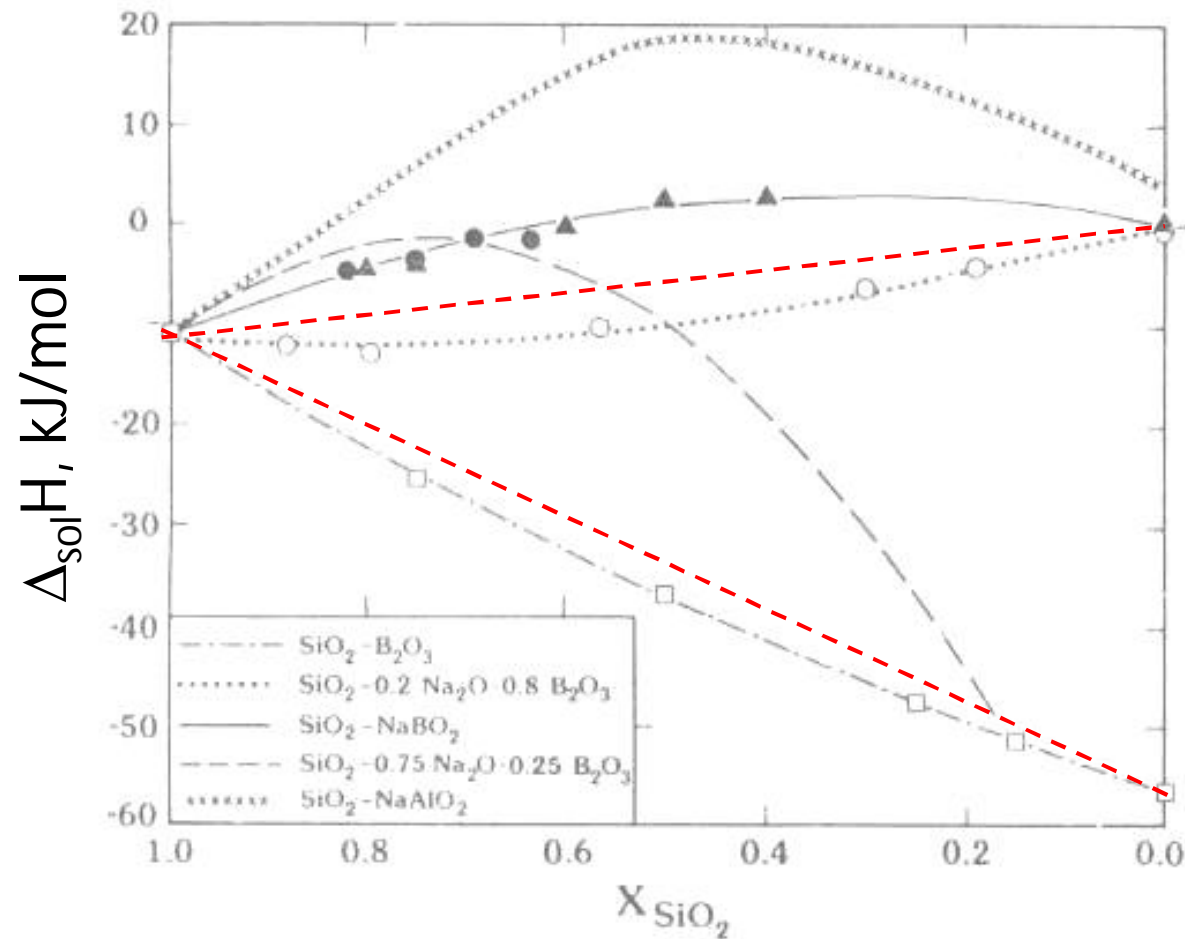
- Ordre de grandeur de ΔH_g
 - Exemple wollastonite CaSiO_3 (*données de Robie et Hemingway 1995*)
 - $\Delta_f H$ (cristal à partir de CaO et quartz à 298.15K) = -89 kJ/mol
 - ΔH_g (verre à partir du cristal à 298.15K) = 26 kJ/mol

Détermination des enthalpies de formation et de mélange de la « solution » vitreuse par calorimétrie de dissolution

- Principe pour un verre = $x \text{ SiO}_2, y \text{ B}_2\text{O}_3, z \text{ Na}_2\text{O}$
- Dissolution séparées dans un solvant S à T du verre et de ses oxydes constitutifs
 - Verre + 3 S $\rightarrow ((x \text{ SiO}_2, y \text{ B}_2\text{O}_3, z \text{ Na}_2\text{O}))_{3S}$ (a)
 - $x \text{ SiO}_2 + S \rightarrow ((x \text{ SiO}_2))_S$ (b)
 - $y \text{ B}_2\text{O}_3 + S \rightarrow ((y \text{ B}_2\text{O}_3))_S$ (c)
 - $z \text{ Na}_2\text{O} + S \rightarrow ((z \text{ Na}_2\text{O}))_S$ (d)
- Pour la réaction de formation :
 - $x \text{ SiO}_2 + y \text{ B}_2\text{O}_3 + z \text{ Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Verre}$
 - $\Delta_f H(\text{Verre}) = \Delta_{\text{sol}} H^\infty(b) + \Delta_{\text{sol}} H^\infty(c) + \Delta_{\text{sol}} H^\infty(d) - \Delta_{\text{sol}} H^\infty(a)$

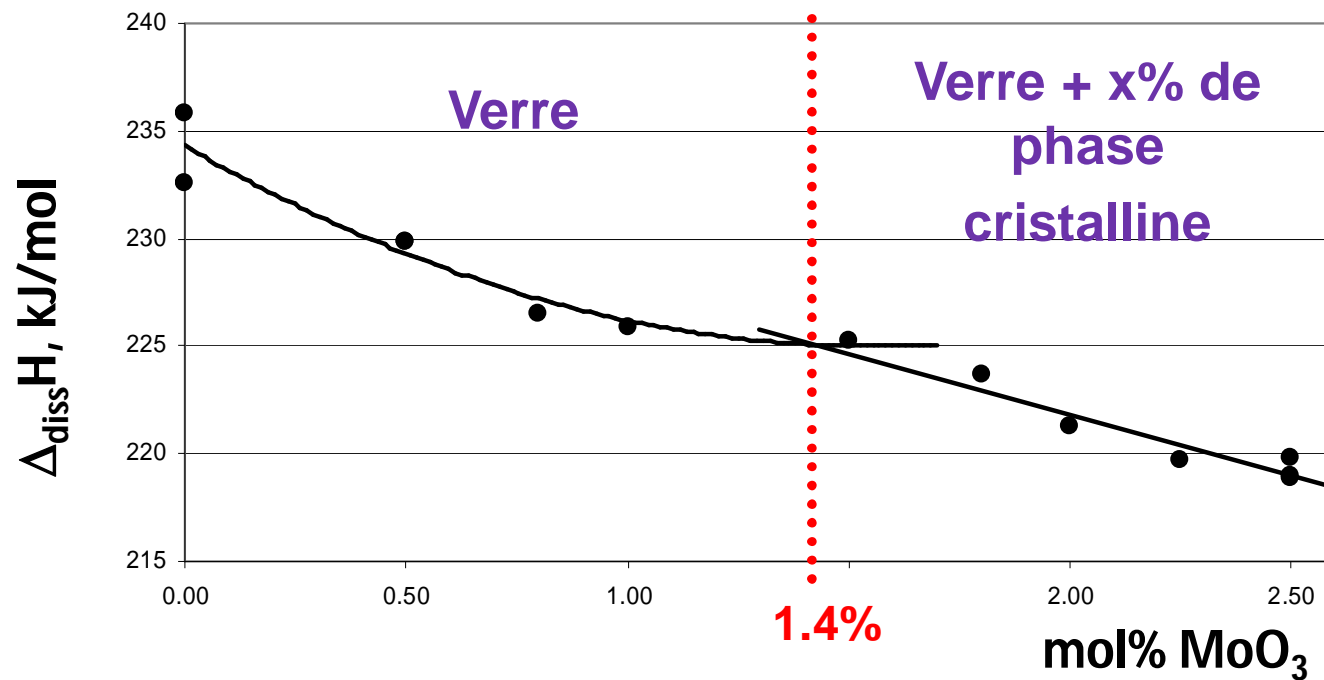
Enthalpie de mélange dans les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

- Par calorimétrie de dissolution dans $2\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ à 974K
- D'après *Hervig and Navrotsky (1985)*



Limite de solubilité d'une phase cristalline dans un verre

- Collaboration IM2NP (J. Rogez) – CEA Marcoule (S. Schuller)
- Verre R7T7 ($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - x \text{MoO}_3$) simplifié
 - Trempé depuis 1300°C
 - Effet de %mol MoO_3 étudié par calorimétrie de dissolution en bain acide à 298K



- La calorimétrie permet une détermination précise de la limite de solubilité de MoO_3 dans ce verre

Conclusions

- L'étude complète des propriétés thermodynamiques dans les systèmes d'oxydes, les liquides verriers et les verres nécessite de combiner un ensemble de méthodes expérimentales car
 - l'intervalle de T à couvrir peut être large
 - Ex : mesure de C_p depuis quelques K jusqu'à T_F
 - Des méthodes complémentaires doivent être mises en œuvre
 - Calorimétrie estime la contribution enthalpique à la stabilité
 - Contribution entropique est essentielle à haute température d'où l'importance des méthodes d'équilibre hétérogènes (KEMS, FEM)
- Pour les verres
 - À $T \ll T_g$ le verre n'évolue pas pendant la durée des expériences, sa « stabilité thermodynamique » par rapport au cristal peut être caractérisée par ΔH_g , ΔS_g qui dépendent de la vitesse de refroidissement
 - Ces grandeurs, ainsi que T_g , sont mesurables
 - Il est donc possible de faire des « calculs d'équilibre » impliquant des phases vitreuses
- Les enthalpies de mélange dans les liquides verriers et les verres
 - sont faibles (\approx quelques kJ/mol)
 - Voire parfois endothermiques (>0), la solution liquide ou le verre ne sont alors stabilisés que par l'effet entropique de mélange
 - Ces solutions peuvent être déstabilisées par une diminution de température entraînant des phénomènes de démixtion

Bibliographie

Quelques livres

- Manuels de thermochimie
 - *P. Richet, Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie, Belin (2000)*
 - *P. Desré et F. Hodaj, Thermodynamique des matériaux, équilibres de phases et métastabilité, EDP Sciences (2010)*
- Thermochimie et description des méthodes expérimentales
 - *O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, Materials Thermochemistry 6th Ed. Revised, Pergamon Press (1993)*
 - *Hemminger, W. F., & Höhne, G. W. H. (1984). Calorimetry. Fundamentals and Practice (p. 310). Verlag Chemie*
- Thermodynamique des verres
 - *J.W.P. Schmelzer et I.S. Gutzow, Glasses and the Glass Transition, Wiley-VCH (2011)*
 - *I.S. Gutzow et J.W.P. Schmelzer, The Vitreous State, Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization, 2nd Ed., Springer (2013)*

Quelques revues sur les études expérimentales des fonctions thermodynamiques dans les oxydes et les verres

- Calorimétrie à haute température
 - Navrotsky, A., Progress and New Directions in High Temperature Calorimetry. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2(1-2), 89–104 (1977)
 - Navrotsky A., Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24(3), 222–241 (1997)
- KEMS
 - Stolyarova V.L., G.A. Semenov, "Mass spectrometric study of the vaporization of oxides systems", 2nd Ed. Wiley (1994)
 - M. Miller and K. Armatys, "Twenty Years of Knudsen Effusion Mass Spectrometry : Studies Performed in the Period 1990-2010," *The Open Thermodynamics Journal*, no. March, pp. 2–9, 2013
- Mesure de FEM
 - Ipser H., Mikula A., Katayama I., Overview: the emf method as a source of experimental thermodynamic data, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 34 (2010) 271-278

Compléments

Les variables thermodynamiques

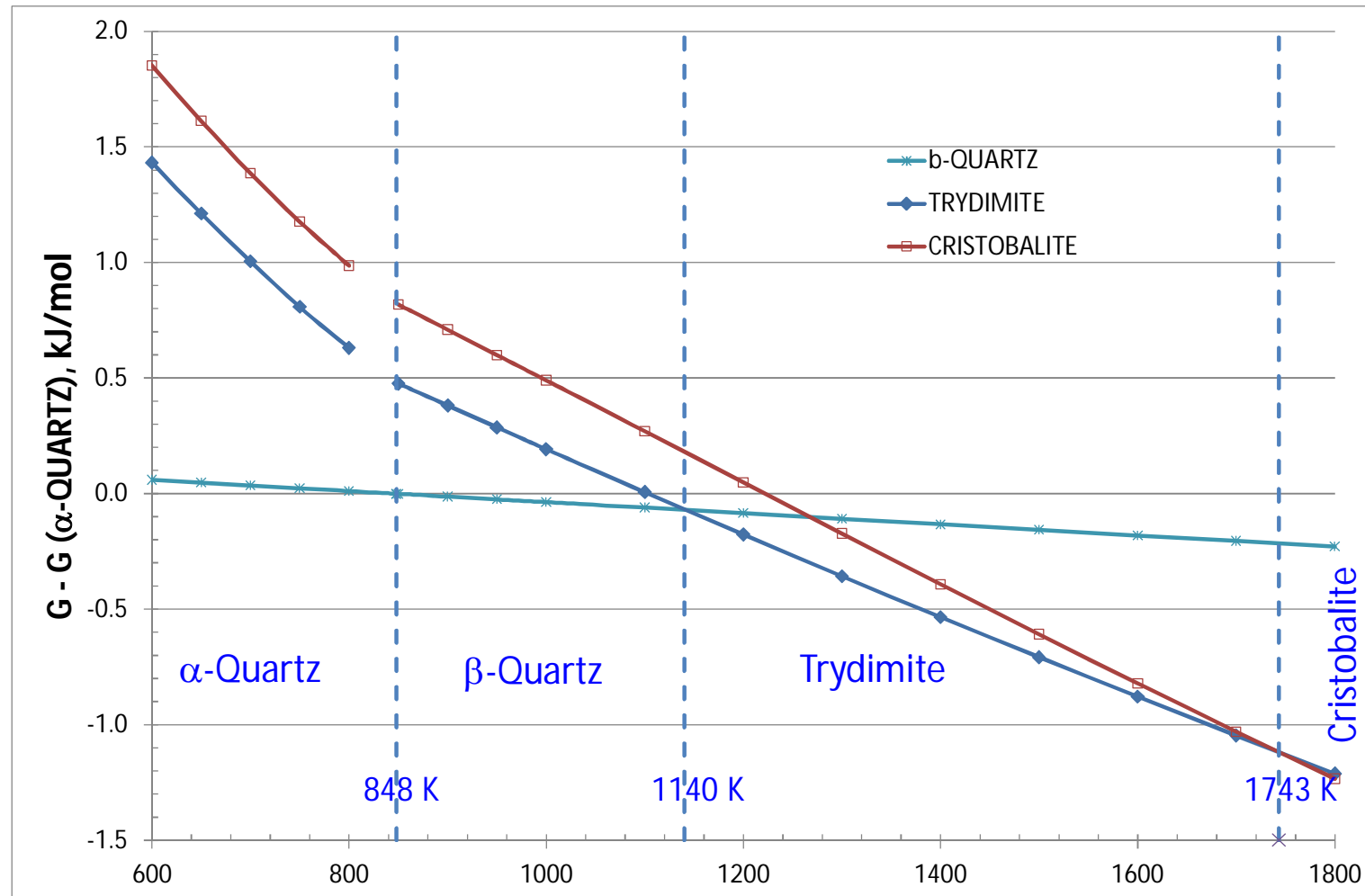
- Tout échange d'énergie correspond à un transfert d'une extensité (grandeur extensive) entre des réservoirs d'énergie placés à des tensions (grandeurs intensives) différentes
- Couples de variables tension/extensité conjuguées pour différentes formes d'énergie
 - Mécanique : (P, V) ; (σ, A) ; (F, L)
 - Thermique : (T, S)
 - Chimique : (μ_i, n_i)
 - Electrostatique : (U tension, q charge)
 - Magnétique : (H champ , M aimantation)
 - ...

Etats de la matière et notion de phase

- Phase : portion macroscopique de matière structuralement homogène caractérisée par ses grandeurs intensives
- Etat gazeux : phase gaz
 - Faible densité atomique ou moléculaire ($2 \cdot 10^{25}$ atomes. m^{-3} à T et P ambiantes) et faibles interactions entre atomes ou molécules, leurs mouvements individuels sont relativement indépendants sur des distances excédant largement leur taille
- Etats condensés
 - Forte densité atomique ou moléculaire (≈ 1000 fois plus dense que le gaz) et fortes interactions entre atomes ou molécules, les mouvements ont un caractère coopératif
 - Liquide
 - Ordre à courte distance (limité aux plus proches voisins)
 - nombre de coordinence et distance moyenne aux plus proches voisins
 - Grande mobilité des atomes
 - Solide cristallin
 - Ordre à courte distance + ordre à grande distance => possibilité d'anisotropie
 - La structure cristallographique définit la phase
 - Solide vitreux
 - Ordre à courte distance, absence d'ordre à longue distance et isotropie
 - Très faible mobilité des atomes
- La phase est une notion complexe
 - Différence entre un gaz et un liquide au delà du point critique ? (État fluide supercritique)
 - Démixtion en phases liquide ou solide = 2 phases de même « structure »
 - Une limite entre 2 phases est marquée par une discontinuité d'au moins une grandeur intensive

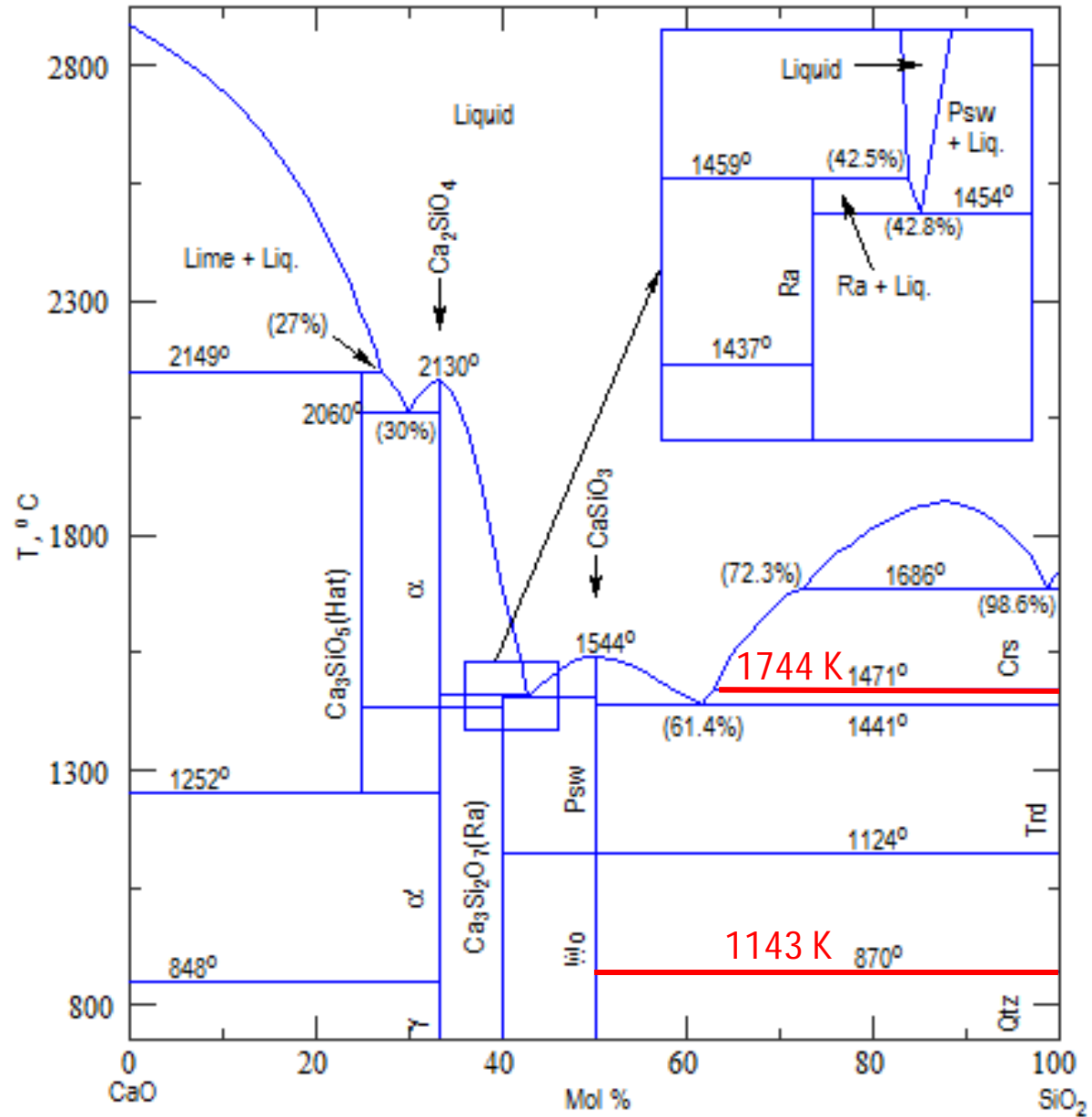
Stabilité des phases de SiO₂ à P ambiante

- D'après données CODATA, Fabrichnaya et al. (2004)

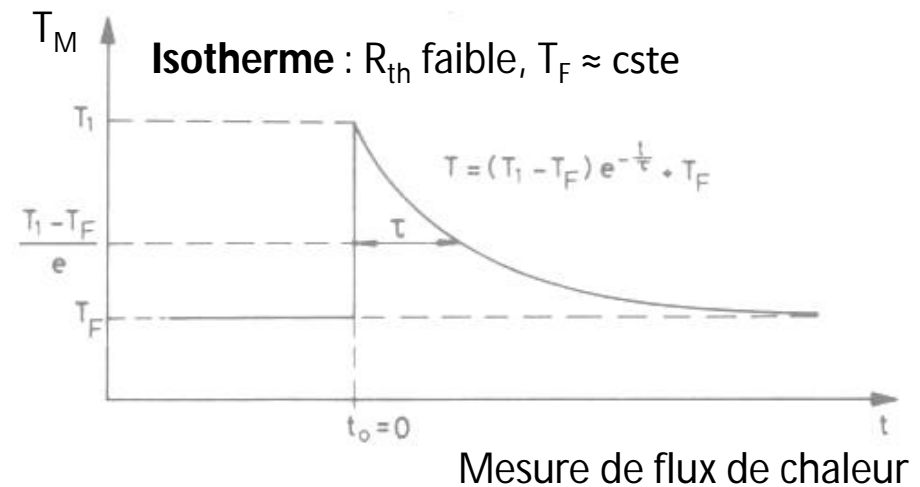
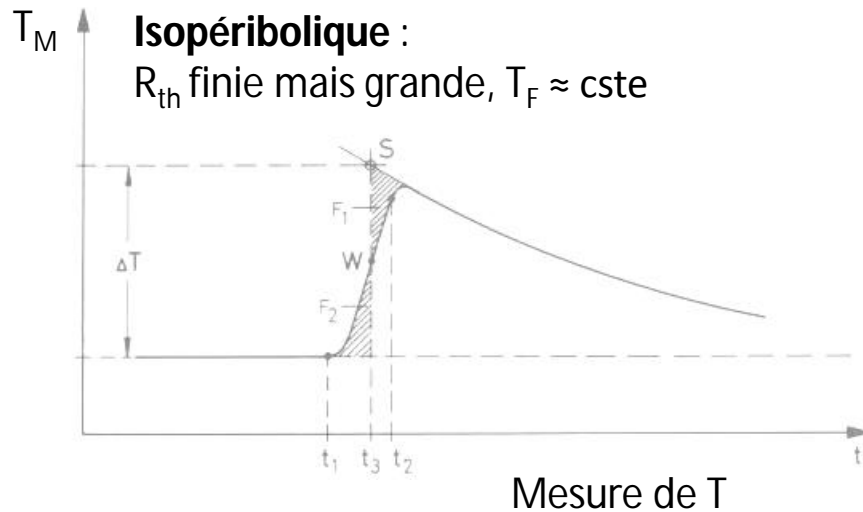
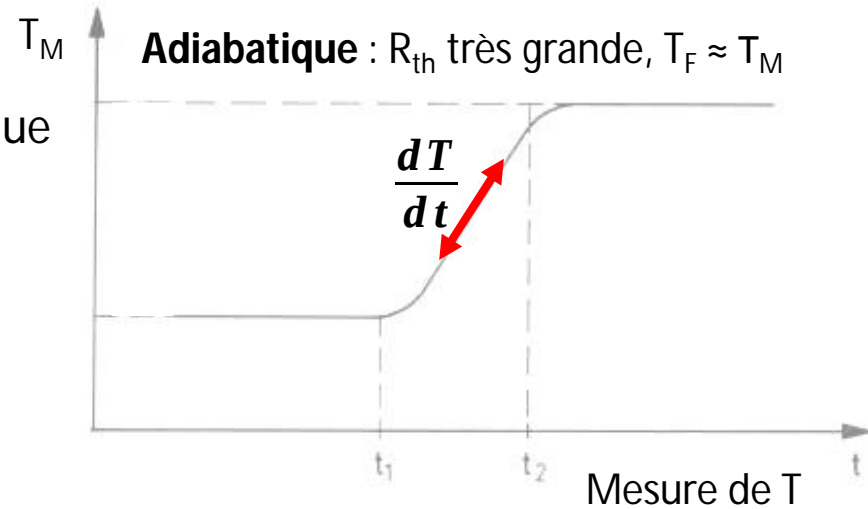
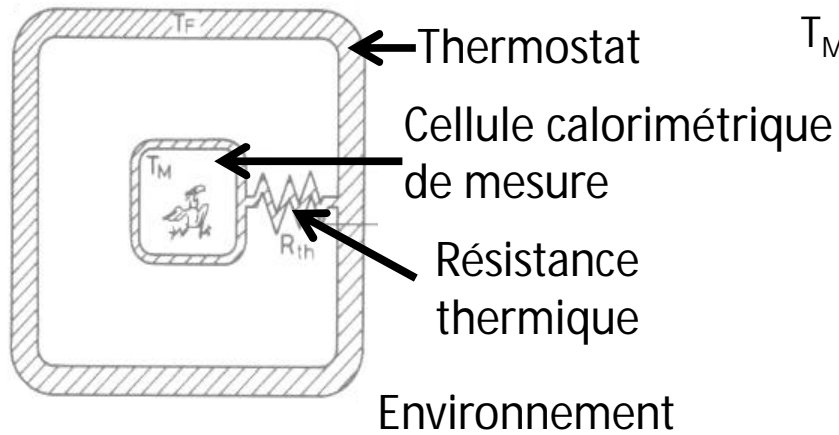


CaO-SiO₂

*M. Hillert, B. Sundman,
and X. Z. Wang, Metall.
Trans. B, 21 [2] 303-
312 (1990)*



Types de calorimètres



- *Adapté d'après Hemminger et Höhne (1984)*

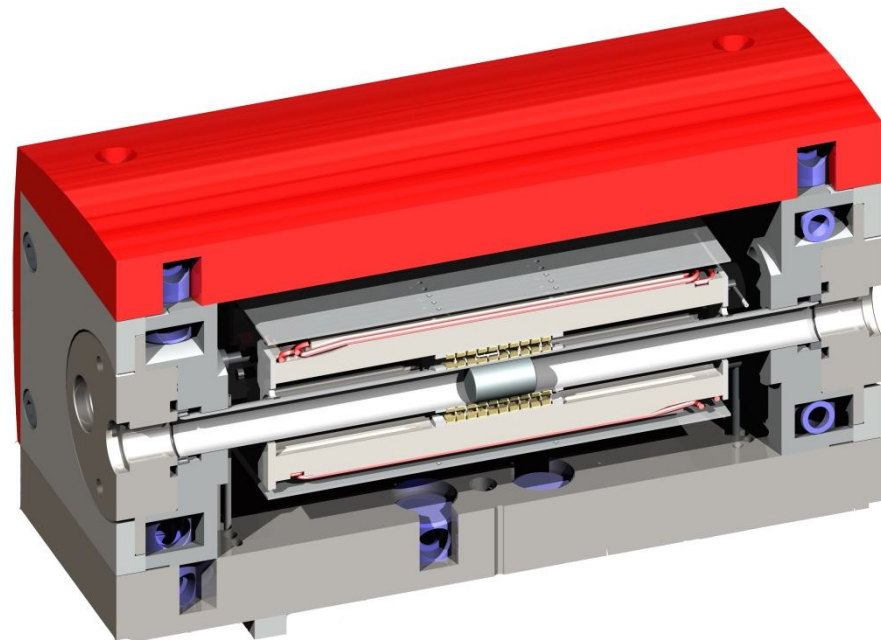
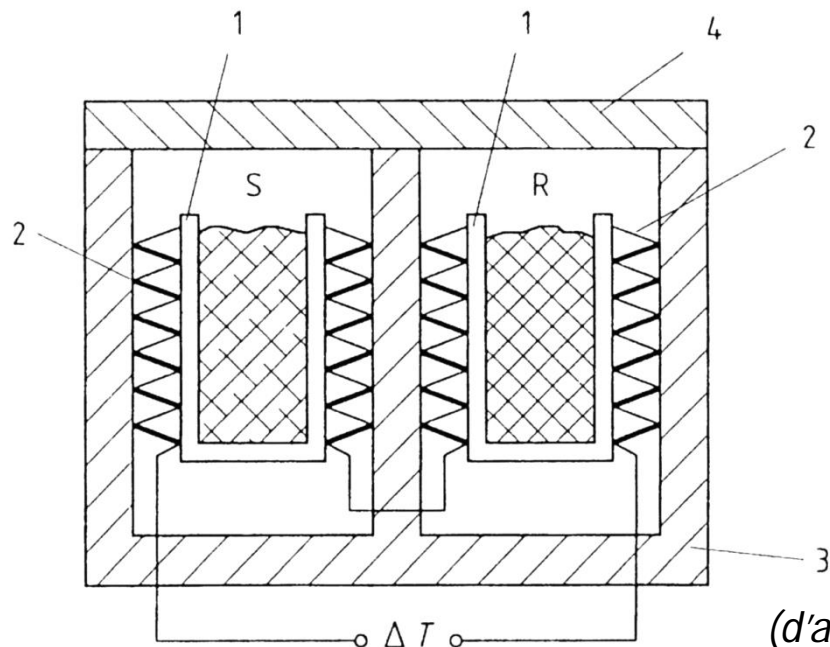
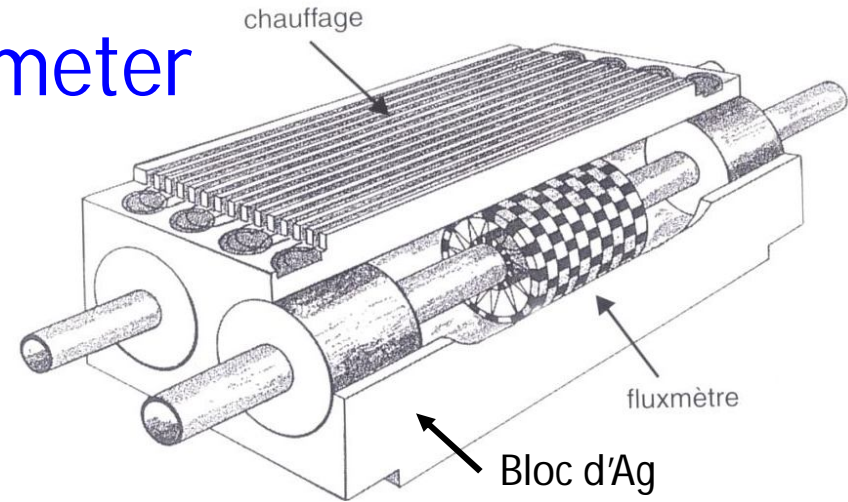
Incrément enthalpique par calorimétrie de chute

- chute directe vs. chute inverse

$\Delta H \frac{T_1}{T_2}$	Chute directe $T_1 < T_2$	Chute inverse $T_1 > T_2$
$T_1 =$ T échantillon	Température ambiante	< 2600°C
$T_2 =$ T calorimètre	< 1100°C Calorimètre Tian-Calvet HT < 1500°C Calorimètres Setaram HT1500 ou MHTC-96	T ambiante
Masse échantillon	Quelques dizaines de mg	Quelques g voire quelques dizaines de g
Précision	T < 1000°C, 1 % T < 1500°C, 5 %	T < 1500°C, 0.2 % T > 1600°C, quelques %
Avantages	Échantillon initialement à T ambiante donc mesure possible sur des échantillons à l'état métastable État final proche de l'équilibre Possible de faire de la calorimétrie de chute/réaction	T_2 est seulement limitée par la technologie du four ou par le choix du creuset (T < 2600°C) Les calorimètres à T ambiante, à changement de phase (glace ou diphényl'éther) ou de type Tian-Calvet, sont très précis
Inconvénients	T_2 limitée par la technologie du calorimètre (T < 1500°C) Changement de T très long sur calorimètre Tian-Calvet HT (1 semaine)	L'état final doit être le même quel que soit T_1 Ceci n'est pas toujours le cas et dépend de la nature chimique de l'échantillon trempé

Differential Scanning Calorimeter

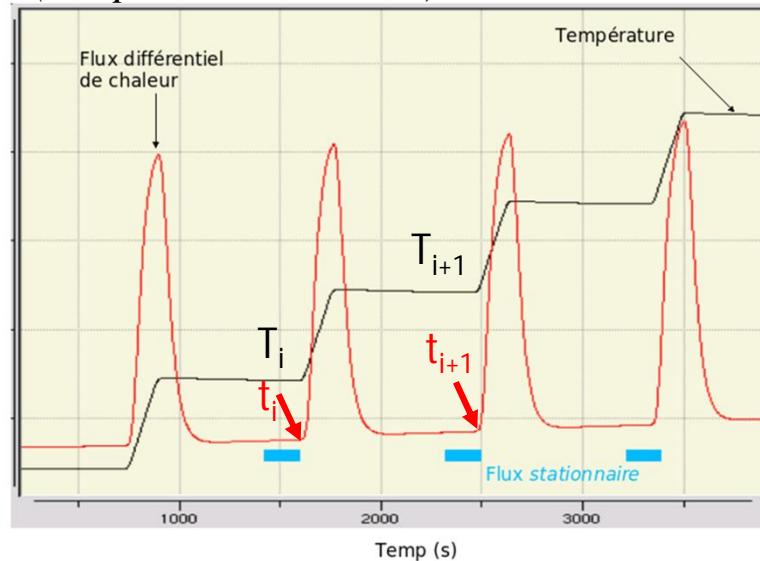
- Setaram type DSC 111 ou SENSYS
 - 2 cellules découplées
 - Capteurs 3D : 2 thermopiles de type Tian-Calvet à 120 couples montées en opposition
 - intégration spatiale du flux de chaleur
 - 150 à 1100 K
 - Vitesse 0.02 à 30 K/min



(d'après 2003Höhne et documentation Setaram)

Mesure de C_p par méthode discontinue en DSC

(D'après J. Roux 2007)



Paramètres typiques : $\Delta T = 2.5$ K, 2 K/min,
 temps stabilisation /palier = 600 s
 3 runs successifs dans des conditions
 thermiques identiques :

Run	Cellule laboratoire	Cellule de référence
1- Blanc	Creuset vide	Creuset vide
2- Etalonnage	Creuset contenant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Creuset vide
3- Mesure	Creuset contenant échantillon à étudier	Creuset vide

$$C_p \left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) = \frac{S \left(\frac{T_i + T_{i+1}}{2} \right) \left(\int_{t_i}^{t_{i+1}} \Phi_{éch}(t) dt - \int_{t_i}^{t_{i+1}} \Phi_{blanc}(t) dt \right)}{m \cdot (T_{i+1} - T_i)}$$

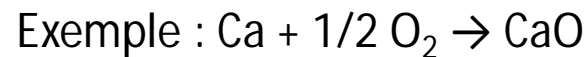
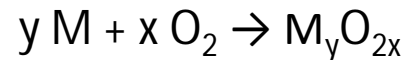
$\Phi(t)$ Flux différentiel de chaleur en **mV**

$S(T)$ Coefficient de sensibilité en $J mV^{-1} s^{-1}$ déterminé par étalonnage $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

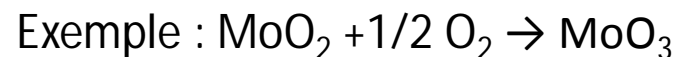
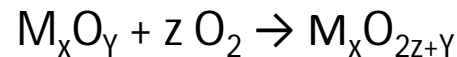
m Masse de l'échantillon en **g**

Principe de la calorimétrie de réaction directe par combustion

- Mesure de la quantité de chaleur dégagée lors :
 - De la réaction de combustion d'un métal M dans l'oxygène pour former un oxyde simple :



- de la réaction d'oxydation d'un oxyde simple vers une forme plus oxydée pour les éléments ayant plusieurs degrés d'oxydation :



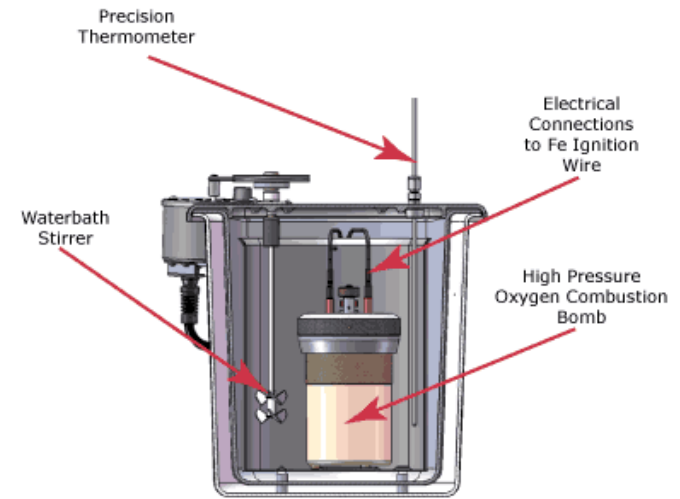
- La calorimétrie de combustion à l'oxygène :
 - est la **méthode de référence, la plus précise, pour déterminer $\Delta_f H^\circ$ des oxydes simples**
 - Est **difficilement applicable aux oxydes mixtes et aux solutions solides**
 - La calorimétrie de dissolution est la méthode de référence pour ces phases

Bombe calorimétrique à l'oxygène

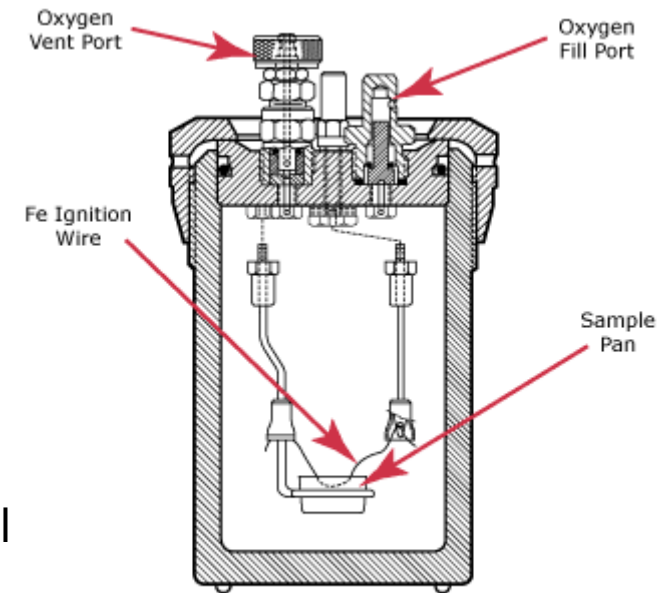


(Documentation
Parr Instruments)

- Holley et Huber (1951)
 - $\text{Mg} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (25 \text{ atm}) \rightarrow \text{MgO}$
 - Etalonnages électrique et par combustion d'acide benzoïque
 - Support de la combustion = disque de MgO fritté
 - $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -601.2 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$
- Valeurs de référence extraites des compilations :
 - Robie et al. (1995), $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -601.6 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}$
 - Fabrichnaya et al. (2004), $\Delta_f H^\circ(\text{MgO}) = -601.5 \text{ kJ/mol}$



Parr Model 1341 Oxygen Bomb Calorimeter



High Pressure Oxygen Combustion Bomb

Solute Contains	Solvent		
	2PbO · B ₂ O ₃	3Na ₂ O · 4MoO ₃	LiBO ₃ · NaBO ₃ eutectic
MgO	A, B	A	A
Al ₂ O ₃	A	C	A
SiO ₂	A	C	A
alkali oxides	A	A	A
alkaline earth oxides	A, D, F	C	A, D
MnO	A, B	A	
MO(M=Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb)	A	A	A
Mn ₂ O ₃	A, B, D		
MnO ₂	A, D		
“FeO”	A, D, F	C	A, D
Fe ₂ O ₃	A		
Cr ₂ O ₃	A, B, D		
TiO ₂	A, B	A	A
ZrO ₂	A, B		
rare earth oxides, Y ₂ O ₃	A, B		
GeO ₂	A		
Ga ₂ O ₃	A		
hydrous phases	A, E		
carbonates	A, E		
fluorides	A, F		
nitrides	C	A, D	C

A: dissolve well

B: dissolve slowly but can be handled

C: not suitable

D: can be handled using appropriate oxidation-reduction control

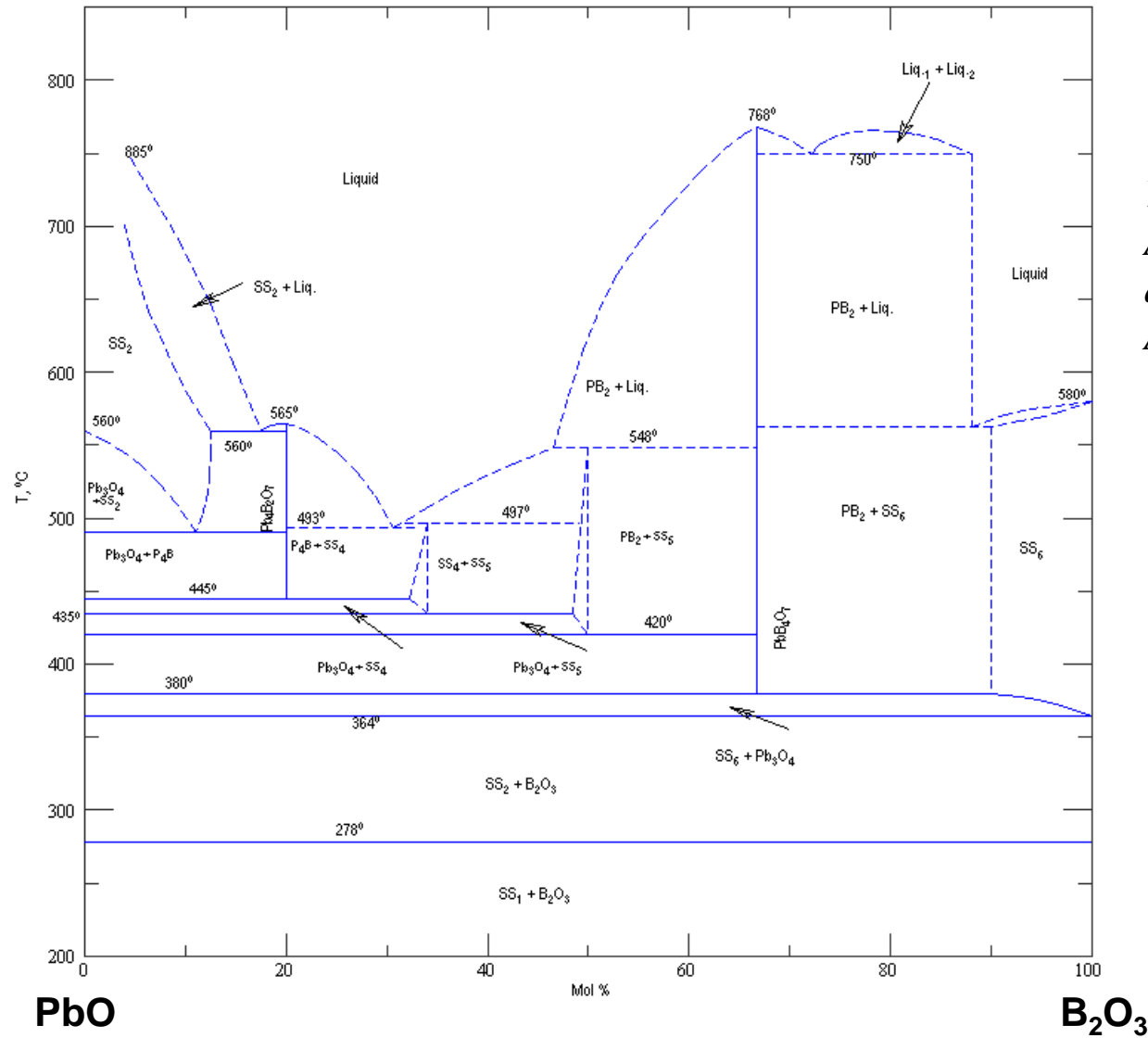
E: can be handled under flowing gas purge

F: final state not fully characterized

Adéquation solvant/soluté en calorimétrie de dissolution en bain d'oxydes

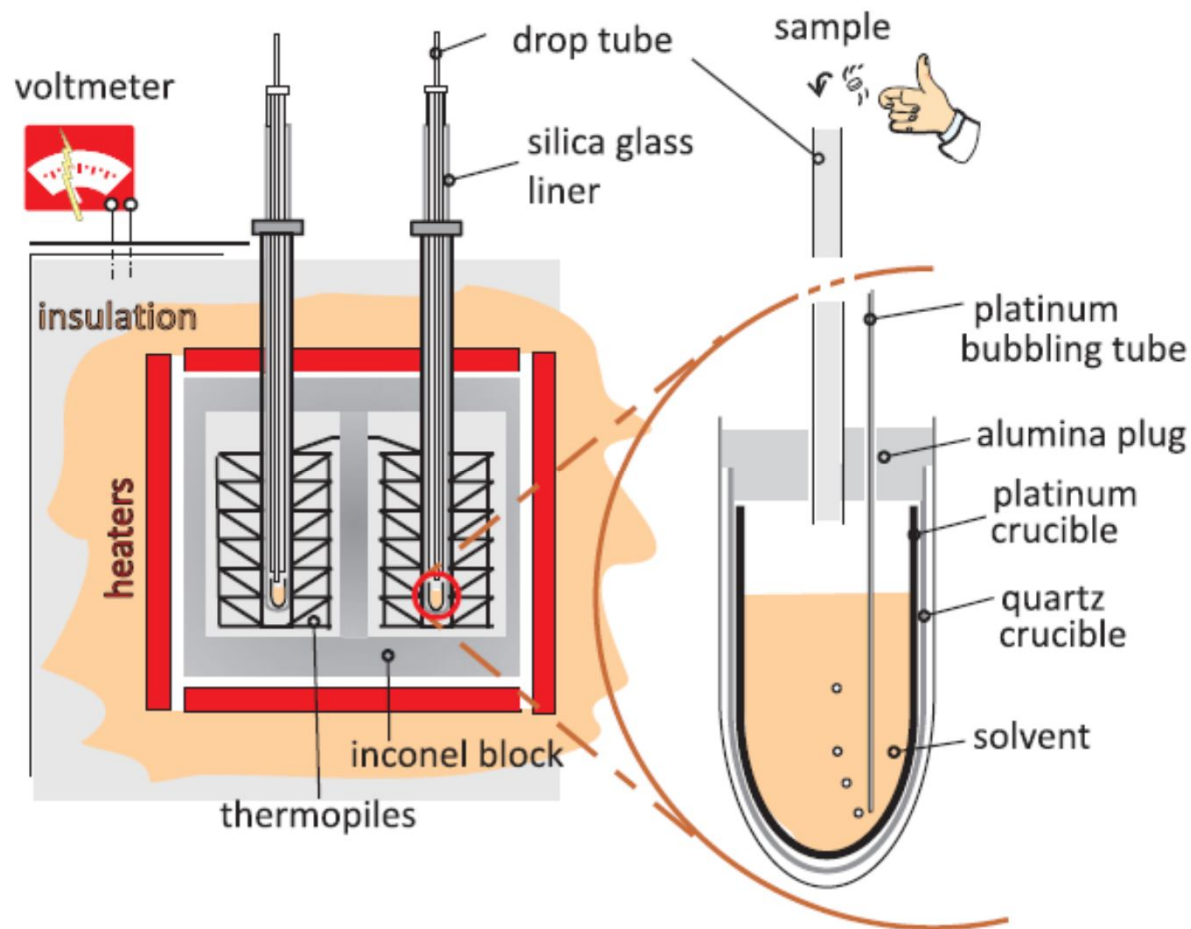
- *Navrotsky (1997)*

PbO-B₂O₃



*Y. M. Kassem,
A. N. Mahdy,
and M. F.
Abadir (1989)*

Calorimètre Tian Calvet HT ($T < 1100\text{K}$) de l'Université de Californie - Davis



- Méthode de chute/dissolution
- Brassage du solvant assuré par bullage d'oxygène ($\sim 5 \text{ ml/min}$)
- d'après Navrotsky et al. (2001, 2012)

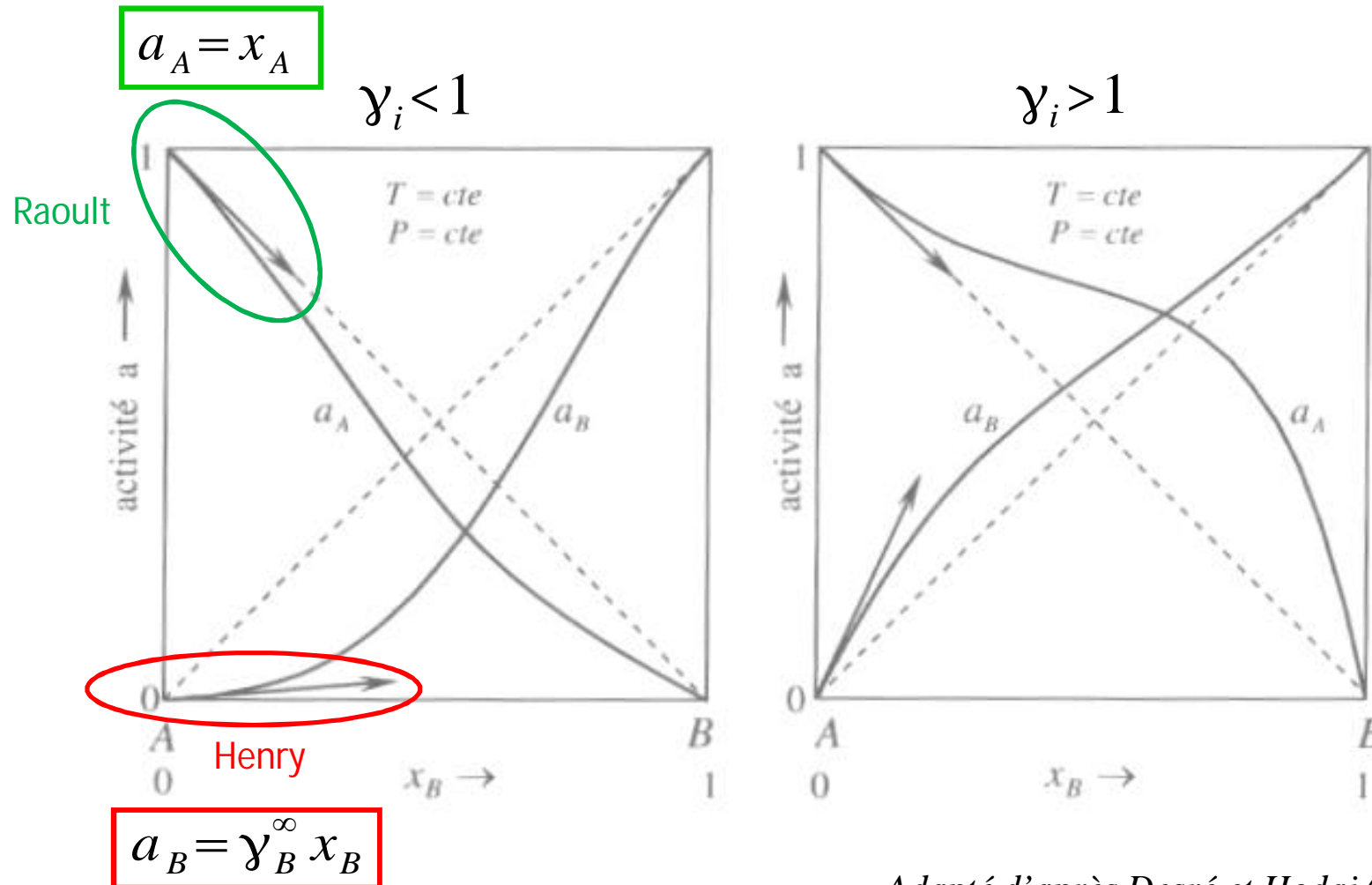
Calorimétrie de dissolution - température ambiante vs. haute température

$\Delta_f H^\circ$	Calorimétrie de dissolution en solution aqueuse	Calorimétrie de dissolution en bain d'oxyde
Principe du calorimètre	Fluxmétrique type Tian-Calvet, adiabatique ou isopéribolique	Fluxmétrique type Tian-Calvet
Méthode calorimétrique	Dissolution isotherme	Dissolution isotherme ou calorimétrie de chute/dissolution
Gamme de température (°C)	20-90°C	600-1100°C
Ordre de grandeur typique des enthalpies mesurées $\Delta_{diss} H(\text{quartz})$	-138.1 ± 0.08 kJ/mol	-5.1 ± 0.3 kJ/mol
Ordre de grandeur des effets thermiques mesurés	Quelques J	Quelques J
Précision maximale sur les enthalpies de dissolution	0.1 %	1 %
Précision maximale sur les enthalpies de formation	±0.4 kJ/mol	±0.4 kJ/mol
Effet de la dilution ou d'un changement de la composition du solvant	Important	Mineur (effet tampon des solvants)
Aptitude à dissoudre les oxydes réfractaires (Al ₂ O ₃ , MgO, Cr ₂ O ₃)	Très limitée	Bonne
Applicabilité aux phases hydratées	Bonne	Faible

Adapté d'après Navrotsky (1977)

Rappels sur la thermodynamique des solutions (5)

Activité dans les solutions diluées, lois de Henry et Raoult



Adapté d'après Desré et Hodaj (2010)

Modèles thermodynamiques des solutions

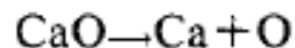
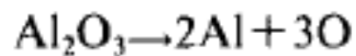
Solutions idéales	Solutions régulières	Solutions réelles
$\Delta H = 0$ $\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i$ $\Delta \bar{S}_i = -R \ln x_i$ $\Delta S^{xs} = 0$ $\Delta G^{xs} = 0$ $\Delta G = \Delta G^{id} = -T \Delta S^{id}$ $\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{G}_i^{id} = RT \ln x_i$ $\Delta G = \sum_i x_i \Delta \bar{G}_i^{id}$ $a_i = x_i$ $\gamma_i = 1$	<p>Solution binaire :</p> $\Delta H = \lambda x_A x_B$ λ indépendant de T $\Delta S = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ $\Delta G^{xs} = \Delta H$ $\Delta \bar{G}_i^{xs} = \lambda (1 - x_i)^2 = RT \ln \gamma_i$	$\Delta G = \Delta G^{id} + \Delta G^{xs}$ $\Delta G^{xs} = \Delta H^{xs} - T \Delta S^{xs}$ $\Delta G^{xs} = \Delta H - T \Delta S^{xs}$ $\Delta G^{xs} = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{G}_i^{xs}$ $\Delta \bar{G}_i^{xs} = RT \ln \gamma_i$ $\Delta \bar{G}_i = \Delta \bar{G}_i^{id} + \Delta \bar{G}_i^{xs}$ $\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i$ $a_i = \gamma_i x_i$ $\Delta H = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{H}_i$
	<p>Solutions polyconstituées :</p> $\Delta H = \sum_{i \neq j} \lambda_{ij} x_i x_j$ $\Delta S = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$	<p>Solutions diluées :</p> <p>Soluté i, loi de Henry : $(\gamma_i) \rightarrow \gamma_i^\infty$ pour $x_i \rightarrow 0$ Solvant S, loi de Raoult : $(\gamma_i) \rightarrow 1$ pour $x_S \rightarrow 1$</p>

Adapté d'après Desré et Hodaj (2010)

Mesure d'activités dans le liquide CaO-Al₂O₃ par KEMS multicellules

- Dispositif à 6 cellules d'effusion en Mo
 - 2 cellules de référence :
 - (1) Mélange biphasé (12%Al₂O₃) : liquide + <CaO>
 - (2) α-Al₂O₃ pur
 - 4 cellules contenant des liquides homogènes de diverses concentrations
 - T = 2060 K

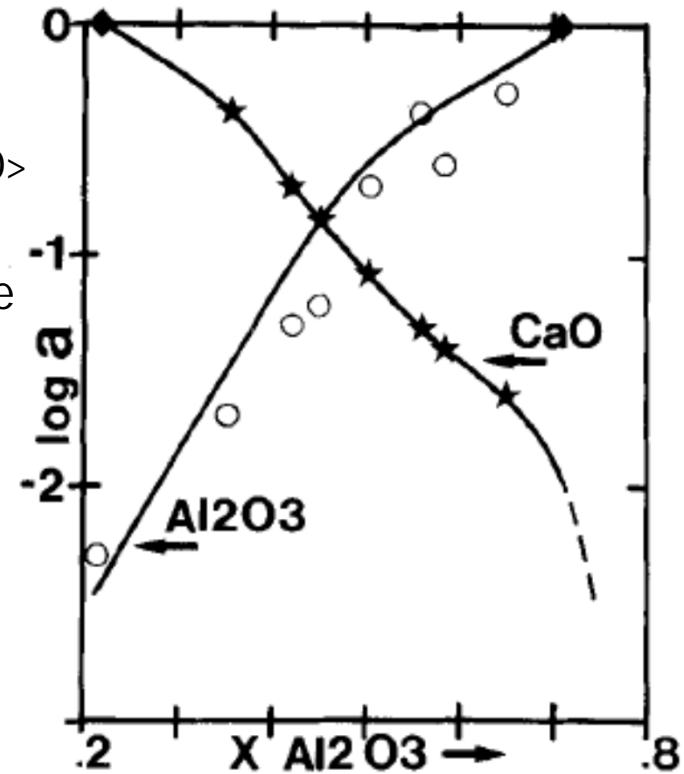
- Espèces gazeuses : Ca, Al, O, Al₂O, AlO
- Réactions de dissociation en phase gaz :



- D'où :

$$\log a_{\text{CaO}} = \log \frac{I_{\text{Ca}} + I_{\text{O}^+}}{(I_{\text{Ca}} + I_{\text{O}^+})_1}$$

$$\log a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \log \frac{I_{\text{Al}^+}}{(I_{\text{Al}^+})_2} + 3 \log \frac{I_{\text{O}^+}}{(I_{\text{O}^+})_2}$$



Référées à CaO et Al₂O₃ solides

D'après Allibert et al. (1981)

Enthalpies de mélange dans le liquide et le verre Ab-An-Di

Fig. 9a, b Enthalpy of mixing in diopside-albite anorthite system: **a** Melt at 1500°C (Navrotsky et al. 1989). **b** Glass at 700°C (Navrotsky et al. 1980)

- Albite = $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Anorthite = $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- Diopside = $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

