

Thermodynamique chimique

Application aux équilibres complexes

par **Ibrahim ANSARA**

*Maître de Recherche au CNRS, Laboratoire de Thermodynamique
et de Physico-chimie Métallurgiques INP, ENSEEG (Saint-Martin d'Hères)*

1. Éléments de thermodynamique chimique	A 226 - 2
1.1 Énergie interne, enthalpie, entropie.....	— 3
1.1.1 Énergie interne.....	— 3
1.1.2 Enthalpie.....	— 3
1.1.3 Entropie	— 4
1.2 Énergie et enthalpie libre. Potentiel chimique	— 5
1.2.1 Énergie libre. Enthalpie libre	— 5
1.2.2 Potentiel chimique	— 5
1.3 Relation d'Euler et affinité.....	— 6
1.3.1 Relation d'Euler.....	— 6
1.3.2 Affinité	— 6
1.4 Pression partielle. Fugacité.....	— 9
1.5 Activité.....	— 9
1.5.1 Détermination de l'activité par mesure de pression de vapeur.....	— 10
1.5.2 Détermination de l'activité par mesure des forces électromotrices	— 10
1.5.3 Lois de Raoult et de Henry	— 11
1.6 Grandeurs idéales et d'excès.....	— 12
1.7 Relation de Gibbs-Duhem.....	— 12
1.8 Relation entre les lois de Raoult et de Henry	— 13
1.8.1 Influence de la concentration en silicium sur la solubilité du carbone dans le fer.....	— 14
1.8.2 Désoxydation de l'acier liquide par l'aluminium	— 15
1.9 Variance	— 15
1.9.1 Règle des phases de Gibbs.....	— 15
1.9.2 Règle des phases de Duhem	— 15
2. Équilibre de phases	— 16
2.1 Système gazeux idéal.....	— 16
2.2 Équilibres entre phases différentes.....	— 17
2.2.1 Systèmes phases condensées-gaz.....	— 17
2.2.2 Équilibres entre phases condensées.....	— 18
2.2.3 Systèmes métal-métal-gaz.....	— 23
3. Conclusion	— 24
Pour en savoir plus	Doc. A 226

Le développement important des techniques de mesure des grandeurs thermodynamiques relatives aux réactions, observé depuis une vingtaine d'années, permet à l'heure actuelle d'étudier des systèmes complexes intéressant le monde industriel surtout dans le domaine des hautes températures. Ces systèmes sont généralement constitués de plusieurs phases qui peuvent être polyconstituées, le milieu environnant, creuset ou atmosphère, pouvant être pris en considération ou pas. La thermodynamique, grâce à la formulation simple employée pour traduire un équilibre complexe, permet par une étude prévisionnelle de connaître les compositions des phases en présence ; celles-ci pourront être éventuellement modifiées par action sur les paramètres : température, pression ou composition initiale des différents réactants. L'étude d'un système réactionnel complexe ne pourra être menée à bien que si les grandeurs

thermochimiques des différentes phases sont connues, ce qui n'est pas toujours réalisé. Cependant, l'expérimentateur dispose d'un large éventail de méthodes de mesure pour atteindre les données nécessaires dans bon nombre de cas. En outre, les méthodes d'estimation de telles grandeurs se développent continuellement et plus particulièrement dans le domaine relatif aux systèmes polyconstitués car il est évident que, pour l'étude de tels systèmes, l'exploration expérimentale est complexe, fastidieuse et coûteuse. Les possibilités actuelles offertes par l'informatique facilitent grandement la tâche de l'ingénieur qui aborde le traitement thermodynamique d'un problème industriel et, dans de nombreux pays, la constitution de banques de données montre la tendance à la résolution **automatique** de tels problèmes.

Le lecteur pourra se reporter également aux articles **Diagrammes d'équilibre** [M 70] [M 76] du traité Matériaux métalliques.

Notations et Symboles	
Symbole	Définition
a_i	activité du constituant i
C_p	capacité thermique molaire à pression constante
C_V	capacité thermique molaire à volume constant
f_i	fugacité du constituant i
F	énergie libre ou énergie de Helmholtz
G	enthalpie libre ou énergie de Gibbs
H	enthalpie
(i)	constituant i liquide pur
$\langle i \rangle$	constituant i solide pur
$[i]$	constituant i gaz pur
$((i))$	constituant i dans le mélange liquide
$\langle\langle i \rangle\rangle$	constituant i dans le mélange solide
$[[i]]$	constituant i dans le mélange gazeux
K_p	constante d'équilibre d'une réaction à pression constante
L_i	chaleur latente de transformation du constituant i
n	nombre de moles
p	pression
Q	quantité de chaleur
R	constante des gaz parfaits
S	entropie
T	température thermodynamique
T_i	température de transformation du constituant i
U	énergie interne
V	volume
W	travail
x_i	fraction molaire du constituant i
X	grandeur rapportée à une mole
X^*	grandeur relative à n moles ($X^* = nX$)
\bar{X}_i	grandeur partielle relative au constituant i
o	exposant signifiant : état standard
γ_i	coefficient d'activité (ou de fugacité) du constituant i
μ_i ou \bar{G}_i	potentiel chimique du constituant i
ν	coefficient stœchiométrique
ξ	avancement d'une réaction

Les variables sont : la pression, la température et le nombre de moles.

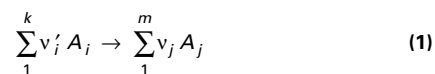
1. Éléments de thermodynamique chimique

Le lecteur remarquera d'une part que toute grandeur thermodynamique expérimentale possède un **état de référence** qui, pour la plupart d'entre elles, peut être choisi arbitrairement, ce choix étant dicté par des considérations pratiques ; d'autre part les grandeurs se rapportent soit à n moles, soit à 1 mole de matière, et de ce fait il est nécessaire d'être vigilant dans la formulation d'un problème.

Il est bien connu, par **exemple**, que l'enthalpie de formation de Na_2O , à 298 K, est référée au sodium solide et à l'oxygène moléculaire gazeux, sous une pression d'une atmosphère alors que pour $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ la grandeur est référée à Cr_2O_3 et à Na_2O solides. Par contre, si pour une étude particulière le système Cr-Na-O doit être étudié, l'état de référence peut être les éléments constitutifs.

L'objet de cet article est de présenter sous une forme très condensée les éléments dont un physicochimiste a besoin pour traiter des équilibres entre phases. Après un rappel des différentes grandeurs intervenant dans toute description thermodynamique d'un équilibre complexe, seront traités quelques exemples types de problèmes faisant intervenir plusieurs phases polyconstituées.

Une **réaction chimique** peut être décrite de la manière suivante :



avec A_i réactants,
 A_j produits de la réaction,
 ν'_i, ν_j coefficients stœchiométriques correspondants.

Pour une variation infiniment petite du nombre de moles n_i des différents constituants, soit dn_i , la variation d'**enthalpie libre** (ou **énergie de Gibbs**) s'écrit :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{k+m} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p} dn_i \quad (2)$$

avec G enthalpie libre,
 V volume,
 p pression,
 S entropie,
 T température thermodynamique,
 n_i, n_j nombres de moles.

L'équilibre pour une telle réaction sera atteint lorsque la variation d'enthalpie libre sera minimale, c'est-à-dire $dG = 0$. La relation (2) découle des principes de la thermodynamique (article *Thermodynamique macroscopique* [A 223]) et seuls les échanges énergétiques entre le système et le milieu extérieur interviennent.

L'enthalpie libre G est une fonction d'état, qui dépend des variables d'état pression p , température T , et nombre de moles n_i , n_j , soit :

$$G = f(p, T, n_1, \dots, n_j, \dots)$$

Pour d'autres fonctions d'états ces variables peuvent être, outre celles qui viennent d'être citées, le volume V ou l'entropie S . La relation entre toutes les variables :

$$f(p, T, V, n_1, \dots, n_j, \dots) = 0$$

est appelée *équation d'état*.

Si le système subit une transformation au cours de laquelle les variables d'état passent des valeurs p^0 , T^0 , n_1^0 , ..., n_k^0 aux valeurs p^1 , T^1 , n_1^1 , ..., n_k^1 , la variation correspondante de G (ou toute autre fonction d'état) sera :

$$\Delta G = G^1 - G^0$$

Cette variation ne dépend pas de la manière suivant laquelle est effectuée la transformation. Ceci revient à dire que ΔG ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et que sa variation au cours d'un cycle de transformations est nulle. La traduction mathématique d'une telle propriété est :

$$dG \text{ est une différentielle totale exacte}$$

En se reportant (article *Thermodynamique macroscopique* [A 223]) :

— d'une part au **premier principe** de la thermodynamique : la variation d'énergie interne d'un système fermé est égale à l'énergie que ce système échange avec le milieu environnant ;

— d'autre part au **deuxième principe** : pour toute transformation irréversible dans ce système à une température T , la variation d'entropie dS est supérieure au rapport de l'énergie échangée avec le milieu extérieur δQ sur la température $d_e S = \delta Q/T$;

la notion de production d'entropie au sein du système $d_i S$ est introduite, soit :

$$dS = d_e S + d_i S \quad \text{avec} \quad d_i S > 0 \quad (3)$$

Lorsque le système atteint l'équilibre, la production d'entropie devient nulle.

Le **troisième principe** de la thermodynamique (article *Thermodynamique physique* [A 224]) énonce que l'entropie d'un cristal parfait de tout élément ou composé est nulle au zéro absolu de l'échelle de température. Ce principe fixe donc l'origine de l'échelle entropique alors qu'aucun principe ne fixe une origine dans l'échelle enthalpique.

À ce stade, il est nécessaire de rappeler certaines définitions des différentes grandeurs utilisées en thermodynamique chimique.

1.1 Énergie interne, enthalpie, entropie

1.1.1 Énergie interne

Le système le plus simple auquel la thermodynamique puisse être appliquée est la phase dont la structure est homogène. Pour un tel système, chaque atome possède à un instant déterminé une énergie cinétique, potentielle, de vibration, de rotation, etc. L'ensemble N de ces atomes possède une énergie moyenne U appelée *énergie interne du système*. Le premier principe de la thermodynamique est traduit par l'équation suivante :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4)$$

où dU est numériquement égal à l'énergie que le système échange avec le milieu extérieur sous forme d'énergie thermique δQ ou de travail δW . Ces deux dernières grandeurs ne sont pas des différentielles totales exactes et dépendent donc du trajet qu'a suivi la transformation. Si le travail échangé avec le milieu extérieur est mécanique :

$$\delta W = -pdV$$

Compte tenu du premier principe, le fait que l'énergie interne soit une fonction d'état entraîne des applications immédiates pour l'étude des réactions chimiques. En effet, le système contenant $k + m$ constituants, comme l'énergie interne est fonction des variables indépendantes T, V, n_j nombre de moles, soit :

$$U = f(T, V, n_1, \dots, n_j, \dots) \quad (5)$$

la différentielle s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_j} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n_j} dV + \sum_{i=1}^{k+m} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} dn_i \quad (6)$$

$$= \delta Q - pdV$$

En définissant un degré d'avancement $d\xi$ pour une réaction du type (1) tel que :

$$d\xi = -\frac{dn'_i}{\nu'_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} \quad (7)$$

avec n'_i et n_j respectivement nombres de moles des réactants et des produits de la réaction,

l'équation (6) devient :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T, V} d\xi = \delta Q - pdV \quad (8)$$

Cette relation montre que :

— pour une mole d'un élément ou d'un composé à volume constant ($dV = 0$, $d\xi = 0$) :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \quad (9)$$

avec C_V capacité thermique molaire à volume constant ;

— si la réaction se produit, à volume et température constants, entre deux avancements ξ_1 et ξ_2 , la valeur moyenne de la chaleur de réaction ou variation d'énergie interne est telle que :

$$U_{T, V}^{\xi_2} - U_{T, V}^{\xi_1} = \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T, V} d\xi = [\Delta U]_{\xi_1}^{\xi_2} \quad (10)$$

Ainsi pour une réaction totale ($\xi_1 = 0$ et $\xi_2 = 1$), la variation d'énergie interne est :

$$\Delta U = \int_0^1 \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T, V} d\xi \quad (11)$$

Cette valeur, qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final, est mesurable pour une réaction totale au moyen de la calorimétrie à combustion. Cette technique, très développée à l'heure actuelle, demeure très délicate car elle nécessite que la réaction soit totale, ce qui entraîne obligatoirement une analyse fine du mélange obtenu en fin d'expérimentation.

1.1.2 Enthalpie

Nota : le lecteur pourra se reporter l'article *Thermodynamique macroscopique* [A 223].

L'enthalpie H , définie à partir de l'énergie interne par la relation :

$$H = U + pV \quad (12)$$

est une fonction d'état. En choisissant la température, la pression et le nombre de moles comme variables indépendantes, la différentielle s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_{i=1}^{k+m} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} dn_i \quad (13)$$

$$= \delta Q + Vdp = dU + pdV + Vdp$$

Les mêmes remarques que celles qui ont été effectuées pour l'énergie interne (§ 1.1.1) montrent que :

— pour une mole d'élément ou de composé ($dp = 0$, $dn_i = 0$) :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT \quad (14)$$

avec C_p capacité thermique molaire à pression constante ;

— pour une réaction effectuée entre deux avancements ξ_1 et ξ_2 , à température et pression constantes, la variation d'enthalpie de réaction est égale à :

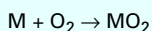
$$H_{T,p}^{\xi_2} - H_{T,p}^{\xi_1} = \frac{1}{\xi_2 - \xi_1} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi = [\Delta H]_{\xi_1}^{\xi_2} \quad (15)$$

La variation d'enthalpie pour une réaction totale est donc :

$$\Delta H = \int_0^1 \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (16)$$

Les thermochimistes emploient plus souvent ΔH que ΔU car dans la pratique les expériences sont effectuées à pression constante. Or, il faut remarquer [relation (13)] que si la pression est constante dans un volume donné, la variation d'enthalpie est identique à la variation d'énergie interne. Tel ne sera pas le cas si, au cours d'une réaction, un constituant gazeux se forme ou disparaît.

Ainsi, la **combustion** d'un constituant M conduit à la formation d'un oxyde MO_2 dans un état condensé :



Le gaz étant supposé idéal, la variation d'enthalpie sera :

$$\Delta H = \Delta U \pm V\Delta p = \Delta U \pm RT\Delta n \quad (17)$$

avec R constante des gaz parfaits,

Δn variation totale du nombre de moles du gaz.

Les deux grandeurs, énergie interne et enthalpie, ne relèvent que du premier principe qui traduit le fait que l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite alors qu'elle peut être transmise d'un système au milieu extérieur. Or, les transformations qui se produisent *naturellement* ne peuvent être interprétées sur la base du premier principe ; ainsi l'oxydation spontanée d'un métal dans l'air, *l'écoulement d'un fluide de calories* du chaud vers le froid, etc.

L'observation de telles transformations met en évidence une propriété universelle :

■ le système fermé, où seuls les échanges énergétiques avec le milieu extérieur interviennent, tend toujours à évoluer d'un état hors d'équilibre vers un état satisfaisant aux conditions d'équilibre. Une fois celles-ci atteintes le système n'évolue plus, à moins qu'il ne soit perturbé par un agent extérieur comme dans toutes les transformations dites *anti-naturelles* où un apport d'énergie permet de changer le sens : *électrolyse, réduction d'oxydes, etc.*

Il existe un autre type de transformation qui se situe entre les deux cas limites précédents, appelé *transformation réversible*, pour laquelle le système évolue par une suite continue de déplacements

d'équilibre infiniment petits. Une telle transformation est facilement imaginable en pensant à la fusion de la glace où deux phases sont en équilibre alors que leur proportion peut changer suivant qu'une quantité suffisamment petite d'énergie thermique est fournie ou non. La notion de *réversibilité* est donc inséparable de la notion d'*équilibre* et il n'est pas possible d'envisager une transformation proche de la réversibilité si le système n'est pas initialement en équilibre.

1.1.3 Entropie

Lorsqu'un système n'est siège d'aucune transformation naturelle ou irréversible, il peut échanger réversiblement la quantité de chaleur $\delta Q_{rév}$ avec le milieu extérieur. Pour un système fermé non réactif ($dn_i = 0$), la relation (6) entraîne :

$$\delta Q_{rév} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (18)$$

Or, $\delta Q_{rév}$ n'est pas une différentielle totale exacte (§ 1.1.1) : dans les conditions définies pour ce système, si $1/T$ est facteur intégrant, la relation suivante est obtenue :

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] = \frac{\partial p}{\partial T} \quad (19)$$

Cette relation est vérifiée formellement pour un gaz parfait, et la fonction $\delta Q_{rév}/T$ s'identifie à la différentielle totale d'une fonction appelée *entropie* et désignée par S , soit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} \quad (20)$$

L'entropie possède les propriétés d'une fonction d'état.

Si maintenant une transformation naturelle du type réaction chimique se développe au sein du système, $\delta Q/T$ n'est pas une différentielle totale exacte. En effet, en divisant l'équation (8) par la température, soit :

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \right\} \quad (21)$$

la condition suivante devrait être vérifiée :

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \right] \quad (22)$$

soit :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = 0 \quad (23)$$

Cela veut dire que la variation d'énergie interne d'une transformation spontanée ou de réaction, appelée couramment *chaleur de réaction*, serait toujours nulle, condition trop restrictive.

$\delta Q/T$ n'est pas une fonction d'état ; par suite, comme S en est une, on en conclut que :

$$dS \neq \frac{\delta Q}{T} \quad (24)$$

Le second principe de la thermodynamique (article *Thermodynamique macroscopique* [A 223]) précise que pour toute transformation irréversible d'un système fermé, à la température T :

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (25)$$

En d'autres termes, la variation d'entropie dS d'un système siège de transformations naturelles peut être décomposée d'une part en la variation d'entropie due aux échanges réversibles entre le système

et l'extérieur à la température T , et d'autre part en la création d'entropie au sein du système, soit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} + d_i S \tag{26}$$

avec comme conséquence que $d_i S > 0$. À l'équilibre $d_i S = 0$.

En se rapportant aux équations (13) et (14), il est possible de montrer que pour une mole à pression constante :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \frac{C_p}{T} dT \tag{27}$$

et après intégration :

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \tag{28}$$

la constante d'intégration étant nulle en vertu du troisième principe.

Par ailleurs, lorsqu'un élément ou composé i subit une transformation, la variation d'entropie est égale à :

$$\Delta S = L_i/T_i \tag{29}$$

avec L_i chaleur latente de transformation, T_i température de transformation.

Il faut retenir que le concept d'entropie est beaucoup plus général que celui qui pourrait venir à l'esprit en se rapportant uniquement à l'échange réversible de chaleur.

En effet, dans le cas du **mélange** de m gaz parfaits, processus irréversible ne donnant lieu à aucun effet thermique, la thermodynamique statistique montre que la variation d'entropie correspondante, pour une mole de mélange, est égale à :

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n} = -R \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \tag{30}$$

où
$$n = \sum_{i=1}^m n_i \text{ et } \sum_{i=1}^m x_i = 1 \tag{31}$$

avec n_i nombre de moles du constituant i , x_i fraction molaire du constituant i .

ΔS représente, dans ce cas, la production d'entropie due au mélange et sa valeur est positive.

1.2 Énergie et enthalpie libre. Potentiel chimique

1.2.1 Énergie libre. Enthalpie libre

Nota : le lecteur pourra se reporter à l'article *Thermodynamique macroscopique* [A 223]. L'énergie libre ou **énergie de Helmholtz**, F , est telle que :

$$F = U - TS \tag{32}$$

L'enthalpie libre ou **enthalpie libre de Gibbs** G est définie comme étant égale à :

$$G = F + pV = U + pV - TS = H - TS \tag{33}$$

Cette grandeur, la plus utilisée dans toute étude des processus réactionnels, dépend des variables indépendantes p , T et des nombres de moles n_i [réaction (1)]. La différentielle s'écrit donc :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \sum_{i=1}^{k+m} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \tag{34}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \\ &= \delta Q + Vdp - TdS - SdT \text{ [d'après (6)]} \\ &= -Td_iS + Vdp - SdT \text{ [d'après (26)]} \end{aligned} \tag{35}$$

Par identification entre ces deux équations (34) et (35), on obtient :

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n_i} &= -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} &= V \\ \text{et } \sum_{i=1}^{k+m} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi = -Td_iS \end{aligned} \right\} \tag{36}$$

■ Remarques

— À température et pression constantes, $dG = -Td_iS$. Il en résulte que pour toute transformation spontanée, G ne peut que décroître, et à l'équilibre cette grandeur est minimale.

— De la relation de définition (33), il est aisé de montrer que :

$$\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} = H \tag{37}$$

Les variations de l'enthalpie libre avec la température permettent donc d'évaluer l'enthalpie et l'entropie d'un système donné. En fait, seules les variations ΔG de l'enthalpie libre sont mesurables, et les grandeurs correspondantes ΔS et ΔH en sont donc déduites.

1.2.2 Potentiel chimique

Le terme $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$ de l'équation (34) est appelé **potentiel chimique** du constituant i . Il est désigné indifféremment par μ_i ou \bar{G}_i . Cette grandeur représente la variation de l'enthalpie libre du système par rapport à une variation infiniment petite du nombre de moles du constituant i .

Le potentiel chimique est également défini par les relations :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

Le potentiel chimique possède une propriété remarquable dans l'étude d'un système comportant plusieurs phases, chacune d'elles contenant les espèces $k + m$. Si le système est en équilibre thermique et mécanique, la variation d'enthalpie libre pour chacune des ϕ phases est explicite par la relation dérivée de l'équation (34) soit :

$$\begin{aligned} dG^1 &= V^1 dp - S^1 dT + \sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^1 dn_i \\ &\vdots \\ dG^\phi &= V^\phi dp - S^\phi dT + \sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^\phi dn_i \end{aligned} \tag{38}$$

La somme de ces ϕ relations conduit à :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{f=1}^{\phi} \sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^f dn_i^f = Vdp - SdT - Td_iS \tag{39}$$

À l'équilibre, pour une pression et une température données :

$$\sum_{f=1}^{\phi} \sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^f dn_i^f = -Td_i S = 0 \quad (40)$$

Si le système ne contient que deux phases, la relation (40) s'écrit :

$$\sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^1 dn_i^1 + \sum_{i=1}^{k+m} \mu_i^2 dn_i^2 = 0 \quad (41)$$

En supposant que des échanges réversibles éloignent infiniment peu le système fermé de ses conditions d'équilibre, $dn_i^1 = -dn_i^2$. La relation précédente devient :

$$\sum_{i=1}^{k+m} (\mu_i^1 - \mu_i^2) dn_i^1 = 0 \quad (42)$$

Comme dn_i peut prendre n'importe quelle valeur, on a :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 \quad (43)$$

Cette propriété est également démontrée dans le cas d'un système polyphasé ; la relation (40) ne peut être identiquement nulle que si :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\phi} \quad (44)$$

■ Ainsi, le potentiel chimique d'un constituant i est identique dans toutes les phases en équilibre.

1.3 Relation d'Euler et affinité

1.3.1 Relation d'Euler

Les grandeurs G , H , S , U , ... sont des fonctions homogènes et du premier degré par rapport aux variables indépendantes. En désignant par X^* ces grandeurs à température et pression constantes pour une phase donnée, la variable étant le nombre de moles, en vertu du théorème d'Euler :

$$X^* = \sum_{i=1}^{k+m} n_i \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (45)$$

La grandeur partielle \bar{X}_i relative au constituant i dans une phase polyconstituée est définie par la relation :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (46)$$

donc

$$X^* = \sum_{i=1}^{k+m} \bar{X}_i n_i \quad (47)$$

Il est beaucoup plus commode de rapporter cette grandeur à une mole, soit :

$$X = X^*/n = f(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{k+m}) \quad (48)$$

avec

$$x_i = n_i/n$$

La **relation d'Euler** s'écrit alors :

$$X = \sum_{i=1}^{k+m} x_i \bar{X}_i \quad (49)$$

Cette relation permet, connaissant une grandeur intégrale d'une solution en fonction des compositions des différents constituants, de déduire les grandeurs partielles de tous les autres.

En effet, d'après la relation de définition (46) de la grandeur partielle :

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p} = \left(\frac{\partial nX}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p} \quad (50)$$

Donc :

$$\bar{X}_i = X + n \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p} \quad (51)$$

Or, X étant fonction de $k+m-1$ variables indépendantes à T et p constants, \bar{X}_i devient :

$$\bar{X}_i = X + n \sum_{j=1}^{k+m-1} \left(\frac{\partial X}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i} \right)_{n_j, T, p} \quad (52)$$

En considérant la relation (31), il est aisé de montrer que, pour le constituant j :

$$\frac{\partial x_j}{\partial n_i} = \frac{n\delta_{ij} - n_j}{n^2} \quad (53)$$

avec

$$\delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

Ainsi :

$$\bar{X}_i = X + \sum_{j=1}^{k+m-1} (\delta_{ij} - x_j) \left(\frac{\partial X}{\partial x_j} \right)_{x_i, T, p} \quad (54)$$

Pour un système binaire (A, B), les grandeurs partielles relatives aux constituants A et B se traduisent par les relations :

$$\begin{aligned} \bar{X}_A &= X + (1 - x_A) \frac{dX}{dx_A} \\ \bar{X}_B &= X - x_A \frac{dX}{dx_A} \end{aligned}$$

Si la grandeur intégrale X est représentée par une courbe comme celle qui est tracée sur la figure 1, les grandeurs partielles \bar{X}_A et \bar{X}_B correspondent aux points d'intersection sur les axes verticaux de la tangente à la courbe au point d'abscisse x_A .

La figure 2 montre, dans des coordonnées triangulaires, la surface X pour un système ternaire $A-B-C$; les intersections sur les axes verticaux d'un plan tangent à la surface au point M de coordonnées x_A et x_B définissent les grandeurs partielles \bar{X}_A , \bar{X}_B et \bar{X}_C . La projection de l'intersection de la surface X par un plan parallèle au plan de composition correspond à une ligne *iso X* ; ce mode de projection est généralement utilisé pour représenter les grandeurs thermodynamiques de mélange dans les systèmes ternaires.

1.3.2 Affinité

En désignant par k et m les réactants et les produits d'une réaction complexe, dn_i et dn_j des variations infinitésimales de ces constituants, l'équation (34) s'écrit :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \sum_{j=1}^m \mu_j dn_j \quad (55)$$

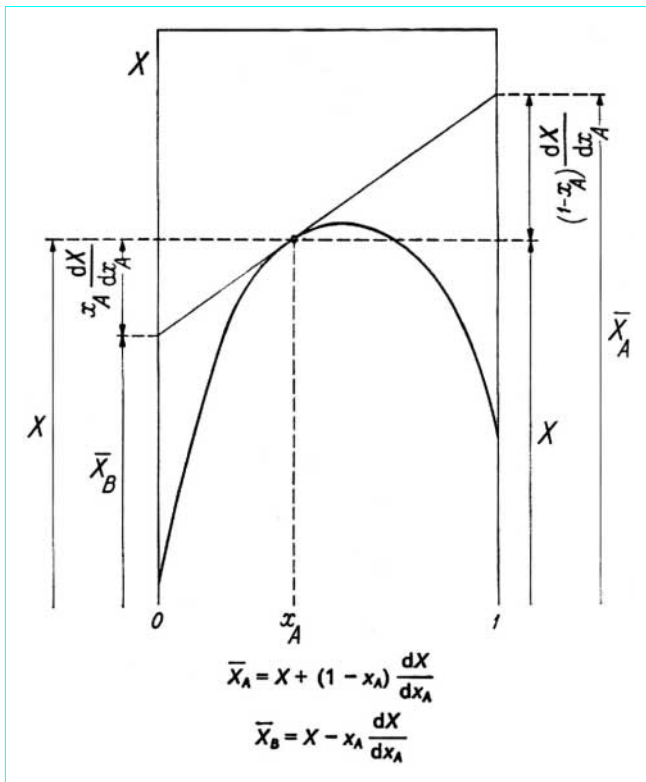


Figure 1 - Grandeur intégrale X, en fonction de la fraction molaire x_A, pour un système binaire A-B

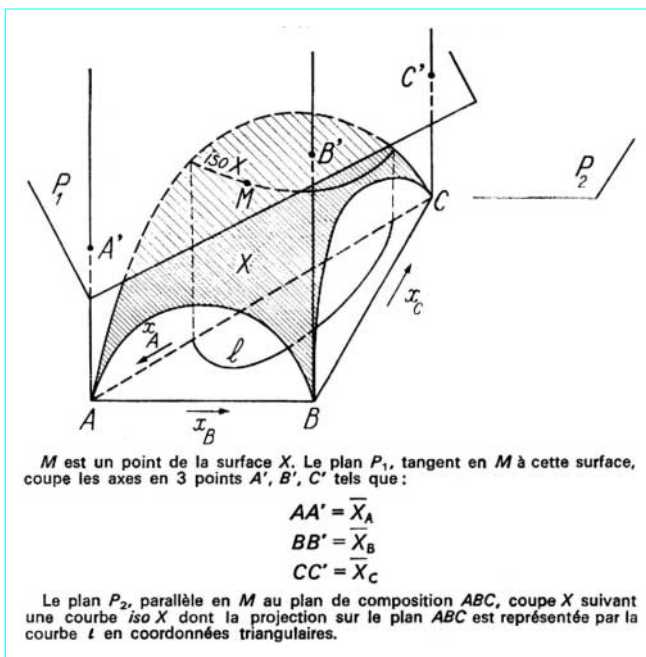


Figure 2 - Grandeur de mélange X, en fonction des fractions molaires x_A et x_B, pour un système ternaire A-B-C

ou encore par rapport à l'avancement de la réaction [formule (7)] :

$$dG = Vdp - SdT - \left[\sum_{i=1}^k v_i \mu_i - \sum_{j=1}^m v_j \mu_j \right] d\xi$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad [d'après (36)] \quad (56)$$

Le terme entre crochets, appelé **affinité chimique A**, peut être identifié, compte tenu de la relation (35), à :

$$T \left(\frac{d_i S}{d\xi} \right) \quad \text{ou à} \quad - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

qui s'annule à l'équilibre. Le signe de l'affinité détermine le sens de la réaction.

Comme pour l'énergie interne ou l'enthalpie, l'**affinité moyenne** entre les avancements 0 et 1, qui correspond à une réaction totale, est donc :

$$A_{\xi=0}^{\xi=1} = \int_{\xi=0}^{\xi=1} A_{\xi} d\xi = - \int_{\xi=0}^{\xi=1} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi = - [\Delta G]_{\xi=0}^{\xi=1} = -\Delta G \quad (57)$$

En effet, $[\Delta G]_{\xi=0}^{\xi=1}$ représente la variation d'enthalpie libre de réaction et est généralement représentée par ΔG .

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i à température et pression données peut se mettre sous la forme générale :

$$\mu_i^{T,p} = \mu_i^{0T,p} + RT \ln \Omega_i^* \quad (58)$$

où μ_i^0 représente le potentiel chimique du constituant i pur et Ω_i^* un paramètre qui sera explicité au paragraphe 1.4.

L'affinité s'écrit donc, pour un avancement donné :

$$A = \sum_{i=1}^k v_i \mu_i^0 - \sum_{j=1}^m v_j \mu_j^0 - RT \ln \frac{\prod_{j=1}^m (\Omega_j^*)^{v_j}}{\prod_{i=1}^k (\Omega_i^*)^{v_i}} = A^0 - RT \ln K^* \quad (59)$$

en posant

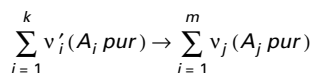
$$K^* = \frac{\prod_{j=1}^m (\Omega_j^*)^{v_j}}{\prod_{i=1}^k (\Omega_i^*)^{v_i}}$$

L'affinité A étant nulle à l'équilibre, K* tend vers une valeur K_p qui ne dépend que de la température, de même que les Ω_j^* tendent vers Ω_j , soit :

$$K_p = \exp \left(\frac{A^0}{RT} \right) = \frac{\prod_{j=1}^m (\Omega_j)^{v_j}}{\prod_{i=1}^k (\Omega_i)^{v_i}} = f(T) \quad (60)$$

Cette relation est donc constituée de deux termes, l'un faisant intervenir A⁰ = -ΔG⁰ qui est propre à une réaction standard qui sera définie ci-après, et un rapport de produits de Ω qui est relatif à la phase quel que soit son état physique. ΔG⁰ est l'*enthalpie libre standard* de réaction où chacun des constituants solides ou liquides est considéré pur dans son état physique stable à la température considérée, la pression partielle des différents gaz (pouvant intervenir dans la réaction) étant égale à 1 atm.

Ainsi pour une réaction standard telle que :



À l'équilibre :

$$\left[\Delta G^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j G_j^0 - \sum_{i=1}^k \nu_i' G_i^0 = -RT \ln K_p \right]_T \quad (61)$$

Les grandeurs absolues G^0 n'étant pas connues, il est quand même possible d'évaluer ΔG^0 en considérant les enthalpies libres de formation des composés à partir des corps purs et en notant que par convention :

■ *l'enthalpie libre de formation d'un élément pur solide ou liquide et d'un gaz sous la pression d'une atmosphère est nulle quelle que soit la température.*

Ainsi, à la température T :

$$\left[\Delta G^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta G_j^0 - \sum_{i=1}^k \nu_i' \Delta G_i^0 = -RT \ln K_p \right]_T \quad (62)$$

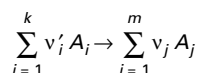
La variation de ΔG^0 avec la température conduit aux relations suivantes :

$$\Delta H^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j H_j^0 - \sum_{i=1}^k \nu_i' H_i^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j \Delta H_j^0 - \sum_{i=1}^k \nu_i' \Delta H_i^0 \quad (63)$$

$$\Delta S^0 = \sum_{j=1}^m \nu_j S_j^0 - \sum_{i=1}^k \nu_i' S_i^0 \quad (64)$$

Les données d'enthalpie de formation standard ΔH_i^0 sont seules connues, de même que les entropies standard.

Soit la réaction :



dans laquelle les réactants i se trouvent dans des états physiques s dont le nombre est φ (soit $s = 1$ à φ). Leurs capacités thermiques molaires à pression constante dans chaque état s sont désignées par $C_{p_i}^s$. Ces réactants subissent des transformations r dont le nombre est ω (soit $r = 1$ à ω). Chaque chaleur latente de transformation est désignée par L_i^r et la température correspondante par T_i^r .

Il en est de même pour les produits j de la réaction pour lesquels on adopte les notations : s' ($s' = 1$ à φ'), $C_{p_j}^{s'}$, r' ($r' = 1$ à ω'), $L_j^{r'}$, $T_j^{r'}$.

La variation de ΔH^0 et ΔS^0 d'une réaction avec la température s'écrit :

$$\Delta H^{0T} = \Delta H^{0T_1} + \sum_{j=1}^m \nu_j \left(\sum_{s'=1}^{\varphi'} \int_{T(s')}^{T(s'+1)} C_{p_j}^{s'} dT + \sum_{r'=1}^{\omega'} L_j^{r'} \right) - \sum_{i=1}^k \nu_i' \left(\sum_{s=1}^{\varphi} \int_{T(s)}^{T(s+1)} C_{p_i}^s dT + \sum_{r=1}^{\omega} L_i^r \right) \quad (65)$$

$$\Delta S^{0T} = \Delta S^{0T_1} + \sum_{j=1}^m \nu_j \left(\sum_{s'=1}^{\varphi'} \int_{T(s')}^{T(s'+1)} \frac{C_{p_j}^{s'}}{T} dT + \sum_{r'=1}^{\omega'} \frac{L_j^{r'}}{T_j^{r'}} \right) - \sum_{i=1}^k \nu_i' \left(\sum_{s=1}^{\varphi} \int_{T(s)}^{T(s+1)} \frac{C_{p_i}^s}{T} dT + \sum_{r=1}^{\omega} \frac{L_i^r}{T_i^r} \right) \quad (66)$$

avec T_1 température de référence qui est généralement le zéro absolu ou 298,15 K.

L'évaluation de ΔH^{0T} et ΔS^{0T} pour une réaction donnée est généralement fastidieuse puisqu'elle fait intervenir un grand nombre d'intégrations soit à partir de relations analytiques de C_p , soit à partir de méthodes graphiques. Il est possible de calculer la constante d'équilibre K_p d'une réaction d'une manière plus rapide et plus élégante par le truchement de l'enthalpie libre réduite Φ^0 , définie pour un élément ou composé, par la relation :

$$\begin{aligned} \Phi^0 &= \frac{G^0 T - H^0 T_{\text{réf}}}{T} = \frac{H^0 T - H^0 T_{\text{réf}}}{T} - S^0 T \\ &= \frac{1}{T} \left(\sum_{s=1}^{\varphi} \int_{T(s)}^{T(s+1)} C_p^s dT + \sum_{r=1}^{\omega} L^r \right) - \left(\sum_{s=0}^{\varphi} \int_{T=0}^{T(s+1)} \frac{C_p^s}{T} dT + \sum_{r=1}^{\omega} \frac{L^r}{T^r} \right) \end{aligned} \quad (67)$$

$T(1)$ et $T(\varphi + 1)$ sont respectivement la température de référence choisie et celle à laquelle le calcul doit être effectué ;

$T(2)$ à $T(\varphi)$ sont les températures des transformations successives.

La relation (62), qui s'applique à une réaction, peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{T} \left[\sum_{j=1}^m \nu_j (G_j^{0T} - H_j^{0T_{\text{réf}}}) - \sum_{i=1}^k \nu_i' (G_i^{0T} - H_i^{0T_{\text{réf}}}) + \sum_{j=1}^m \nu_j H_j^{0T_{\text{réf}}} - \sum_{i=1}^k \nu_i' H_i^{0T_{\text{réf}}} \right] = -R \ln K_p \quad (68)$$

ou encore en tenant compte de la relation (63) :

$$\Delta(\Phi^0) + \frac{\Delta H^{0T_{\text{réf}}}}{T} = -R \ln K_p \quad (69)$$

avec

$$\Delta(\Phi^0) = \sum_{j=1}^m \nu_j (\Phi^0)_j - \sum_{i=1}^k \nu_i' (\Phi^0)_i$$

Ainsi l'enthalpie libre réduite, pour chaque élément et composé, peut-elle être calculée une fois pour toutes en fonction de la température, les interpolations effectuées sur cette fonction à une température donnée étant aisées. Les valeurs de Φ sont généralement tabulées dans les ouvrages spécialisés et permettent le calcul rapide des constantes d'équilibre à différentes températures.

Dans un domaine de température pas très étendu, la variation de K_p en fonction de $1/T$ peut être considérée comme linéaire car la contribution due à la variation des capacités thermiques dans un domaine étroit de température est faible, et peut donc être négligée en première approximation. La pente donne une valeur moyenne de ΔH^0 , généralement obtenue par régression linéaire sur les points expérimentaux. L'utilisation de la relation (68) présente l'avantage de pouvoir analyser chaque point expérimental lors de mesures de la constante d'équilibre ; pour une température donnée et connaissant les enthalpies libres réduites des réactants et des produits de la réaction, il est alors possible de calculer $\Delta H^{0T_{\text{réf}}}$ et de la comparer à une valeur déterminée par une technique différente. Ce genre de test est improprement appelé *test par la troisième loi*.

1.4 Pression partielle. Fugacité

Le terme Ω défini dans la relation (58) et figurant dans la constante d'équilibre prend des formes différentes suivant le système considéré. Le cas le plus simple concerne une réaction dans laquelle les réactants et les produits de la réaction sont des gaz.

■ En considérant la relation (35) appliquée à une mole de **gaz parfait** à température constante :

$$dG = Vdp \quad (70)$$

l'intégration de cette relation de p^0 à la pression p du système conduit à :

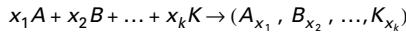
$$G^T - G^{0T,p^0} = RT \ln(p/p^0) \quad (71)$$

L'enthalpie libre G^{0T,p^0} de la mole de gaz est généralement prise à une pression de 1 atm, soit :

$$G^T - G^{0T,1atm} = RT \ln(p/1) \quad (72)$$

avec p pression mesurée en atm.

Comme il a été indiqué paragraphe 1.1.3, la thermodynamique statistique montre que la variation d'entropie rapportée à une mole due à un mélange de k espèces de gaz parfaits correspondant à la réaction :



s'écrit [comme (30)] :

$$\Delta S = S - \sum_{i=1}^k x_i S_i^0 = -R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (73)$$

La grandeur partielle relative au constituant i calculée à partir de la relation (54) conduit à :

$$\bar{S}_i - S_i^0 = -R \ln x_i \quad (74)$$

ou encore, d'après (36) :

$$\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} - \frac{\partial G_i^0}{\partial T} = R \ln x_i \quad (75)$$

L'intégration de cette relation conduit à :

$$\bar{G}_i^{T,p} - G_i^{0T,p} = RT \ln x_i \quad (76)$$

avec $G_i^{0T,p}$ constante d'intégration qui représente l'enthalpie libre d'une mole de constituant pur à T et p constants.

Or, en tenant compte de la relation (72) et du fait que la **pression partielle** p_i d'un constituant i dans un mélange est reliée à la fraction molaire et à la pression totale du système par la relation :

$$p_i = x_i p \quad (77)$$

il s'ensuit que :

$$\Delta \bar{G}_i^{T,p} = \bar{G}_i^{T,p} - G_i^{T,1atm} = RT \ln(p_i/1) \quad (78)$$

généralement écrite sous la forme :

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln p_i \quad (79)$$

La relation d'Euler (49) appliquée à un tel mélange sous une pression totale p conduit donc à la relation :

$$\Delta G^{T,p} = G^{T,p} - \sum_{i=1}^k x_i G_i^{0T,1atm} = RT [\sum x_i \ln x_i + \ln(p/1)] \quad (80)$$

avec p mesurée en atm.

■ Des relations identiques peuvent être obtenues lorsqu'un mélange de **gaz réels** est considéré. La pression du gaz est alors remplacée par la grandeur **fugacité** qui a été introduite par Lewis. Le potentiel chimique \bar{G}_i d'un constituant i pur à la température T et à la fugacité f_i est donné par la relation :

$$\bar{G}_i^{T,f} - G_i^{0T,f^0} = RT \ln(f_i/f_i^0) \quad (81)$$

Il est habituel de choisir comme état de référence $f^0 = p^0$ (avec $p^0 \rightarrow 0$), état dans lequel le gaz réel peut être assimilé à un gaz parfait à une pression p^0 si celle-ci est suffisamment faible. Dans ces conditions :

$$\ln(f^0/p^0) \rightarrow 1$$

Comme pour les pressions partielles, des fugacités partielles sont définies. Les grandeurs sont utilisées dans l'étude des systèmes où les pressions prennent une importance non négligeable. Le rapport $f/p = \gamma$ est appelé **coefficient de fugacité** et traduit l'écart que présente un constituant i dans l'état réel par rapport à l'idéalité.

1.5 Activité

Pour une phase liquide ou solide contenant différentes espèces k , si $G_i^{0T,p'}$ (ou $\mu_i^{0T,p'}$) représente l'enthalpie libre d'une mole de i pur liquide ou solide à la température T et sous la pression p' et $\bar{G}_i^{T,p}$ (ou $\mu_i^{T,p}$) l'enthalpie libre partielle de i dans la solution à la même température mais sous la pression p , l'**activité** du constituant i dans le mélange à T et sous la pression p , notée $a_i^{T,p}$, est définie par la relation :

$$\bar{G}_i^{T,p} - G_i^{0T,p'} = RT \ln a_i^{T,p} \quad (82)$$

L'écriture d'une telle relation traduit simplement la variation d'enthalpie libre d'un constituant i en solution, référée à un constituant i pur, dans des conditions de température et de pression bien définies (Lewis a défini l'activité comme étant égale au rapport f_i/f_i^0).

L'activité d'un constituant i en solution liquide (ou solide) peut donc être définie par rapport au corps pur i soit liquide (a_i), soit solide (a_i^s), à la même température et pression. Ainsi, l'activité référée à ces deux états physiques du constituant i s'exprime dans les deux cas par :

$$\bar{G}_{i_{\text{solution}}}^{T,p} - G_{i_{\text{(liquide)}}}^{0T,p} = RT \ln a_i \quad (83)$$

$$\bar{G}_{i_{\text{solution}}}^{T,p} - G_{i_{\text{(solide)}}}^{0T,p} = RT \ln a_i \quad (84)$$

La différence membre à membre de ces deux équations conduit à :

$$G_{i_{\text{(solide)}}}^{0T,p} - G_{i_{\text{(liquide)}}}^{0T,p} = RT \ln \frac{a_i}{a_i^s} = \Delta G_i^{\ell \rightarrow s} \quad (85)$$

$\Delta G_i^{\ell \rightarrow s}$ représente la variation d'enthalpie libre de cristallisation du corps pur i .

Ainsi, l'activité peut-elle être convertie dans un système de référence donné en ajoutant ou en retranchant la variation d'enthalpie libre de transformation correspondant au constituant considéré.

Pour une solution homogène liquide (ou solide) polyconstituée, l'enthalpie libre partielle de mélange d'un constituant i s'écrit d'une manière simplifiée :

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln a_i \quad (86)$$

cette écriture contenant l'état de référence. Il est usuel de référer l'activité d'un constituant au corps pur dans le même état physique que la solution considérée. Si les enthalpies libres partielles de tous les constituants présents dans la phase sont connues, l'enthalpie libre de mélange s'écrit donc, en fonction de la relation d'Euler (49) :

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{G}_i = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i \quad (87)$$

Les variations de ΔG en fonction de la température ou de son inverse s'expriment par :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p &= -\Delta S \quad [\text{d'après (36)}] \\ &= \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial T} = - \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{S}_i \\ &= R \sum_{i=1}^k x_i \ln a_i + RT \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \end{aligned} \quad (88)$$

et $\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \Delta H$ [d'après (37)]

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial(\Delta \bar{G}_i/T)}{\partial(1/T)} = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{H}_i \\ &= R \sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial(1/T)} = -R \sum_{i=1}^k x_i T^2 \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \end{aligned} \quad (89)$$

La mesure de l'activité d'un constituant i dans une phase solide et liquide est effectuée principalement au moyen de deux grandes classes de méthodes :

- par mesure des pressions partielles de différents constituants gazeux en équilibre avec une phase condensée ;
- par mesure de la force électromotrice d'une pile de concentration.

Sans vouloir décrire les techniques expérimentales qui sont nombreuses, les équations reliant l'activité à une grandeur mesurable telle la pression ou une tension électrique seront établies ci-après.

1.5.1 Détermination de l'activité par mesure de pression de vapeur

La relation entre les potentiels chimiques d'un constituant i existant dans deux phases en équilibre, liquide (ou solide) d'une part, gazeuse d'autre part, à température et pression données, s'exprime par :

$$\mu_{(i)}^{T,p} = \mu_{[i]}^{T,p} \quad (90)$$

(i) désigne le constituant i dans le mélange liquide et $[i]$ dans le mélange gazeux.

L'état de référence de la solution liquide peut être choisi tel que, pour la même température, la pression du gaz i pur p_i^0 soit celle qui est en équilibre avec le constituant i pur liquide (ou solide) ; la relation (90) s'écrit donc :

$$\mu_{(i)}^{T,p} - \mu_{(i)}^{0T,p_i^0} = \mu_{[i]}^{T,p} - \mu_{(i)}^{0T,p_i^0} \quad (91)$$

(i) désigne le liquide pur.

Par définition (86), le premier membre s'écrit $RT \ln a_i$. En ajoutant et en retranchant $\mu_{[i]}^{0T,p_i^0}$ le potentiel chimique du gaz i pur en équilibre avec le liquide (ou le solide) i pur à T et p_i^0 , cette relation s'exprime par :

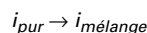
$$RT \ln a_i = \mu_{[i]}^{T,p} - \mu_{[i]}^{0T,p_i^0} + \left(\mu_{[i]}^{0T,p_i^0} - \mu_{(i)}^{0T,p_i^0} \right) \quad (92)$$

Le terme entre parenthèses est nul puisqu'il exprime l'égalité des potentiels chimiques d'un même constituant dans deux phases en équilibre dans les mêmes conditions de température et de pression. Compte tenu de la relation (79) dans laquelle la pression de référence est p_i^0 , cette équation s'écrit :

$$RT \ln a_i = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (93)$$

avec p_i pression partielle du constituant i au-dessus du mélange liquide à la température T ,
 p_i^0 pression de vapeur de l'élément i gazeux en équilibre avec l'élément pur liquide à la même température.

L'activité du constituant i dans le mélange est nécessairement inférieure à l'unité. En effet, il suffit de considérer la dissolution d'une mole de i , liquide pur dans une solution liquide stable, telle que le mélange final soit homogène. Cette réaction de dissolution pourrait se traduire par le schéma suivant :



La variation d'enthalpie libre du système sera modifiée de la quantité :

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \Delta \bar{G}_i = \bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad (94)$$

Comme la dissolution est un phénomène spontané, la variation d'enthalpie libre du système doit diminuer au cours de la transformation. Ainsi :

$$\bar{G}_i < G_i^0 \quad \text{d'où} \quad a_i < 1 \quad (95)$$

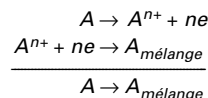
De nombreuses méthodes de mesure de pressions de vapeur, ou de pressions partielles, existent dans le domaine des hautes températures, les techniques les plus employées sont les méthodes de Langmuir, de Knudsen, de transport et de la spectrométrie de masse.

Nota : le lecteur pourra se reporter au traité *Analyse et Caractérisation*.

1.5.2 Détermination de l'activité par mesure des forces électromotrices

Nota : le lecteur pourra se reporter à la rubrique *Méthodes électrochimiques* du traité *Analyse et Caractérisation* et la rubrique *Électrochimie* du traité *Génie des procédés*.

La variation d'enthalpie libre des solutions peut être mesurée à l'aide de piles de concentration dont l'électrolyte est soit une solution liquide, aqueuse ou un mélange de sels fondus, soit une solution solide ou solution d'oxyde telle la zircone stabilisée, la thorine yttrée ou encore le fluorure de calcium. Sans vouloir développer le mécanisme électrochimique de ces différentes piles en fonction de la nature de l'électrolyte, la relation qui existe entre la force électromotrice mesurée aux bornes de la pile et la variation d'enthalpie libre sera établie en considérant les réactions aux électrodes :



La variation d'énergie interne d'une telle réaction s'exprime par :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - p dV + \delta W_{el} \\ &= T dS - p dV - T d_i S + \delta W_{el} \quad [\text{d'après (26)}] \end{aligned} \quad (96)$$

avec δW_{el} travail électrique.

Pour un avancement de la réaction $d\xi$, la charge échangée est $n\mathcal{F}d\xi$ (\mathcal{F} représente le faraday), et pour une tension électrique $\Delta\phi$ aux bornes de la pile, l'énergie électrique est telle que :

$$\delta W_{el} = -n\mathcal{F}\Delta\phi d\xi = -n\mathcal{F}(E - pI) d\xi \quad (97)$$

avec E force électromotrice de la pile,
 p résistance interne de la pile,
 I intensité du courant.

En combinant ces relations et compte tenu de l'équation (35), la variation d'enthalpie libre devient :

$$dG = -SdT + Vdp - Td_j S - n\mathcal{F}(E - \rho I)d\xi \quad (98)$$

Par identification avec la relation (34), à température et pression constantes, on obtient :

$$-Td_j S - n\mathcal{F}(E - \rho I)d\xi = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,p} dn_A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \quad (99)$$

Si la transformation est effectuée de $\xi = 0$ jusqu'à $\xi = 1$:

$$\Delta G = \int_0^1 \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) d\xi = -T\Delta_j S - n\mathcal{F} \int_0^1 (E - \rho I) d\xi \quad (100)$$

Cette relation montre que l'énergie électrique est maximale et égale à $-\Delta G$ lorsque $\Delta_j S$ est nulle, c'est-à-dire lorsque la transformation est effectuée réversiblement depuis $\xi = 0$ jusqu'à $\xi = 1$. Il est possible de se rapprocher de cette réversibilité en opposant à cette pile une différence de potentiel de telle sorte que la pile ne débite pas. Dans ces conditions :

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E = \Delta W_{el\ max} \quad (101)$$

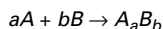
Par ailleurs, la variation d'enthalpie libre associée à la réaction est égale à [relation (82)] :

$$[\Delta G = \bar{G}_A - G_A^0 = \Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A = -n\mathcal{F}E]_{T,p} \quad (102)$$

Le cation A^{n+} est introduit sous forme d'un sel AX_n dans le cas d'un électrolyte à base de sels fondus, et son degré d'oxydation doit être unique. Ce cation ne doit pas être déplacé de son sel par les autres constituants du mélange.

L'électrode de référence peut être ou non dans le même état condensé (solide ou liquide) que la solution à étudier, mais généralement pure. Elle peut également être soit à oxygène, soit au chlore suivant le type de pile à étudier, ces gaz étant à la pression atmosphérique ou sous une pression réduite.

La variation d'enthalpie libre de formation de composés correspondant à la réaction :



peut également être déterminée par cette technique (comme par toute autre méthode dite *potentielle*, les méthodes de mesures de pression de vapeur, par exemple) en mesurant la tension aux bornes d'une pile représentée par le schéma suivant :



$A_a B_b$ et B étant des phases distinctes. L'enthalpie libre de formation est alors égale à :

$$\Delta G = -an\mathcal{F}E \quad (103)$$

La variation de $\Delta \bar{G}$ en fonction de la température, quelle que soit la méthode (potentielle ou calorimétrique), conduit à la détermination de $\Delta \bar{H}$ et $\Delta \bar{S}$ dans le cas des mélanges et de ΔH et ΔS de formation des composés. Les méthodes dites *potentielles* permettent également de décrire dans certaines conditions opératoires le diagramme d'équilibre de phases du système considéré.

Les mesures calorimétriques ou celles dérivant de méthodes potentielles permettent donc de déterminer les propriétés thermodynamiques d'une solution homogène ou hétérogène soit en déterminant une grandeur intégrale, soit en déterminant des grandeurs partielles.

1.5.3 Lois de Raoult et de Henry

Comme la description expérimentale complète d'une solution est encore inaccessible, des modèles d'interaction peuvent être utilisés. Ils constituent une approche théorique de l'enthalpie et de l'entropie de mélange pour les solutions polyconstituées. Ils relèvent de calculs de mécanique statistique appliquée à une représentation simplifiée des interactions et dégagent un ou plusieurs facteurs agissant sur les propriétés thermodynamiques. Ces modèles demeurent encore tributaires de paramètres ajustables.

Toutefois des lois telles que la loi de Raoult et celle de Henry régissent les solutions dans des conditions limites, c'est-à-dire pour des solutions concentrées et diluées.

La **loi de Raoult**, dans sa forme originelle, stipule que la pression partielle p de n'importe quel constituant en équilibre avec une solution dite *idéale* est égale au produit de sa fraction molaire x par sa pression de vapeur p^0 à la température de la solution.

En d'autres termes, pour une solution A, B :

$$p_A = x_A p_A^0 \quad \text{et} \quad p_B = x_B p_B^0 \quad (104)$$

Cette loi implique l'idéalité de la phase vapeur. En considérant la relation de définition de l'activité ($a_A = p_A/p_A^0$, § 1.5), il s'ensuit que pour une solution idéale, l'activité s'identifie à sa fraction molaire, soit : $a_A = x_A$. Cette propriété est caractéristique d'une solution dite *de substitution* présentant un comportement raoultien. Expérimentalement et plus particulièrement pour la majorité des solutions métalliques, cette loi n'est pas vérifiée et a_A est différent de x_A . L'activité est alors égale à :

$$a_A = \gamma_A x_A \quad (105)$$

avec γ_A coefficient d'activité, fonction de x_A , qui traduit l'écart par rapport à l'idéalité de la solution. Lorsque la fraction molaire du constituant A tend vers l'unité, on a par contre :

$$a_A \rightarrow 1 \quad \text{et} \quad \gamma_A \rightarrow 1$$

L'écriture de la relation (105), qui est conventionnelle, présente l'intérêt de faire abstraction de la phase vapeur en équilibre avec la solution et ne traite plus que de celle-ci.

Comme la loi de Raoult, la **loi de Henry** est basée sur un fait expérimental. Si la concentration d'un soluté A dans une solution (A, B) est faible à une température donnée, la loi de Henry exprime que la pression partielle du soluté est proportionnelle à sa fraction molaire, soit :

$$p_B = Cte x_B \quad (106)$$

La forme analytique est identique à la relation (104), la constante remplaçant p_B^0 . Si la solution est idéale, $Cte = p_B^0$ et la loi de Henry n'est qu'une conséquence de la loi de Raoult.

L'activité du soluté B aux faibles concentrations pour une solution quelconque est telle que :

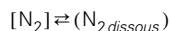
$$a_B = \frac{p_B}{p_B^0} = \frac{Cte x_B}{p_B^0} = \gamma_B x_B \quad (107)$$

avec γ_B coefficient d'activité qui est une constante désignée par γ_B^∞ , quand x_B tend vers zéro. γ_B peut être développé en série dans un domaine de composition relativement étroit tel que :

$$\gamma_B = \gamma_B^\infty (1 + \beta x_B + \dots) \quad (108)$$

Si la solution est idéale, $\gamma_B = 1$. Ainsi présentée, la loi de Henry ne s'applique pas à une solution dont l'élément dissous n'est pas à l'équilibre dans le même état atomique ou moléculaire qu'en phase gazeuse.

Si, **par exemple**, de l'**azote** est dissous **dans de l'eau**, à l'équilibre :



la constante d'équilibre correspondante est :

$$K_p = a_{\text{N}_2, \text{dissous}} / p_{[\text{N}_2]} \quad (109)$$

Si la concentration en N_2 est faible, comme c'est généralement le cas :

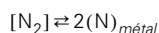
$$K_p = \text{Cte } x_{\text{N}_2} / p_{\text{N}_2}$$

Soit

$$x_{\text{N}_2} = \frac{K_p}{\text{Cte}} p_{\text{N}_2} \quad (110)$$

relation vérifiée expérimentalement et analogue à la loi de Henry.

Par contre, les **gaz diatomiques** se dissolvent généralement dans les **métaux** sous forme atomique. À l'équilibre, la constante d'équilibre correspondante à la réaction :



$$\text{s'écrit } K_p = a_{(\text{N})_{\text{métal}}}^2 / p_{[\text{N}_2]} = k x_{\text{N}}^2 / p_{[\text{N}_2]} \quad (111)$$

avec k constante.

Soit :

$$x_{\text{N}} = C \sqrt{p_{[\text{N}_2]}}$$

avec

$$C = \sqrt{K_p / k} \quad (112)$$

Cette relation, généralement vérifiée expérimentalement, est la **loi de Sievert**.

1.6 Grandeurs idéales et d'excès

La relation (105) peut se mettre sous la forme :

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A = RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \quad (113)$$

ou encore :

$$\Delta \bar{G}_A = \Delta \bar{G}_A^{id} + \Delta \bar{G}_A^{xs} \quad (114)$$

$\Delta \bar{G}_A^{id}$ et $\Delta \bar{G}_A^{xs}$ sont appelées **enthalpie libre idéale** et **enthalpie libre d'excès de mélange**. Les grandeurs intégrales correspondantes s'écrivent en appliquant la relation d'Euler (49), pour une solution contenant k constituants :

$$\Delta G = \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{G}_i^{id} + \sum_{i=1}^k x_i \Delta \bar{G}_i^{xs} = \Delta G^{id} + \Delta G^{xs} \quad (115)$$

avec :

$$\Delta G^{id} = \Delta H^{id} - T \Delta S^{id} \quad (116)$$

$$\Delta G^{xs} = \Delta H^{xs} - T \Delta S^{xs} \quad (117)$$

Les grandeurs thermodynamiques d'excès rendent compte de l'écart par rapport à l'idéalité d'une solution quelconque, la solution idéale à l'état condensé étant caractérisée, comme pour un mélange de gaz parfait, par aucun effet thermique dû au mélange. En

considérant, par exemple, une solution telle que l'activité de différents constituants soit égale à leur fraction molaire, l'enthalpie libre de mélange est, d'après (113) et (49), égale à :

$$\Delta G = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (118)$$

Or, d'après (36) :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S = R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i \quad (119)$$

En combinant ces équations avec la relation (116), il s'ensuit que l'enthalpie de formation d'une solution idéale est nulle, soit :

$$\Delta H^{id} = 0 \quad (120)$$

L'enthalpie de mélange est donc toujours une grandeur d'excès représentée par ΔH .

L'expression de l'**entropie idéale de mélange** d'une solution dérive de la description de sa configuration. Afin de décrire cette dernière, il est indispensable de réunir au préalable toutes les informations expérimentales concernant la structure, et en particulier la nature et la position des différents constituants, atomes, ions défauts, etc. Le traitement statistique basé par la suite sur différents concepts tels la paire, le triplet d'atomes, ou l'atome entouré, permet, en tenant compte des différents stades de discernabilité, d'exprimer l'entropie idéale.

C'est ainsi que, **pour une solution solide** (A, B) où le constituant B est en position interstitielle sur des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées, l'**entropie idéale de mélange** s'exprime par :

$$\Delta S^{id} = -R \left[x_B \ln \frac{x_B}{1-2x_B} + x_A \ln \frac{1-2x_B}{x_A} \right] \quad (121)$$

L'**entropie d'excès de mélange** représente par contre, du point de vue macroscopique, la somme des contributions dues à la vibration, à la configuration des entités atomiques, moléculaires ou ioniques dans une solution, l'enthalpie de mélange représentant la contribution énergétique de ces entités par rapport à une *idéalité* définie sur des bases structurales.

Différents modèles ont été établis afin de rendre compte du comportement d'une solution par rapport à celle qui présente une solution idéale comme les modèles de solution strictement régulière ou pseudo-régulière, le modèle quasi-chimique ou la solution décrite en atomes entourés.

1.7 Relation de Gibbs-Duhem

La différentielle de la relation d'Euler [équation (47)] est telle que :

$$\left[dX^* = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i dn_i + \sum_{i=1}^k n_i d\bar{X}_i \right]_{T,p} \quad (122)$$

avec k nombre total de constituants dans une phase.

Or, à T et p constants, toute fonction X^* est définie par les variables n_1 à n_k :

$$\left[dX^* = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial X^*}{\partial n_i} \right)_{n_j} dn_i = \sum_{i=1}^k \bar{X}_i dn_i \right]_{T,p} \quad (123)$$

La comparaison de ces deux relations montre que :

$$\left[\sum_{i=1}^k n_i d\bar{X}_i = 0 \right]_{T,p} \quad (124)$$

ou encore en divisant par n , le nombre total de moles de la solution :

$$\left[\sum_{i=1}^k x_i d\bar{X}_i = 0 \right]_{T,p} \quad (125)$$

Cette relation, appelée **relation de Gibbs-Duhem**, permet de calculer les grandeurs partielles des constituants dans une solution si celle relative à l'un d'eux est connue.

Comme \bar{X}_i ne dépend que des fractions molaires des différents constituants de la solution, l'équation (125) s'écrit aussi :

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial x_j} = 0 \quad (126)$$

Pour un système binaire (A, B), si la grandeur partielle du constituant A est connue, l'intégration de la relation conduit à :

$$(\bar{X}_B)_{x_B} = - \int_{\bar{X}_A^*}^{\bar{X}_A^{**}} \frac{x_A}{x_B} d\bar{X}_A + Cte = - \int_{x_B=1}^{x_B} \frac{x_A}{x_B} d\bar{X}_A + Cte \quad (127)$$

les bornes d'intégration étant les valeurs respectives de \bar{X}_A pour $x_B = 1$ et x_B , ou aussi ces dernières puisque \bar{X}_A peut s'exprimer en fonction de x_A . La constante d'intégration est égale à X_B^0 , caractéristique du corps pur B . Comme généralement seules les variations des grandeurs thermodynamiques de mélange sont mesurées, $\Delta\bar{G}$ ou $\Delta\bar{H}$, cette relation est exprimée par :

$$\Delta\bar{X}_B = - \int_1^{x_B} \frac{x_A}{x_B} d(\Delta\bar{X}_A) \quad (128)$$

$$\text{où} \quad d(\Delta\bar{X}_A) = d(\bar{X}_A - \bar{X}_A^0) = d\bar{X}_A \quad (129)$$

Pour une composition x_A de la solution, la valeur de l'intégrale est donc obtenue en mesurant l'aire sous la courbe : $x_A/x_B = f(\Delta\bar{X}_A)$. Or :

— pour $x_A \rightarrow 1$, $x_B \rightarrow 0$ (par définition de x) ;

— si $\Delta\bar{X}_A$ représente $\Delta\bar{S}_A$ ou $\Delta\bar{G}_A$, pour $x_A = 0$, ces grandeurs, d'après les relations (74) et (76) sont infinies. La courbe présente donc deux branches infinies et une incertitude est introduite dans l'évaluation de l'aire ;

— si l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem est effectuée sur une grandeur d'excès, la valeur de \bar{X}_A^{xs} pour $x_A = 0$ est finie en vertu de la loi de Henry (§ 1.5.3), et elle est généralement obtenue par extrapolation de la courbe $\bar{X}_A^{xs} = f(x_A)$.

Afin de faciliter l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem, **Darken et Gurry [1]** ont défini la fonction α_i telle que :

$$\alpha_i = \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2} = \frac{\Delta\bar{G}_i^{xs}}{RT(1-x_i)^2} \quad (130)$$

Cette fonction est finie pour $x_i = 0$ et $x_i = 1$. Un type analogue de fonction peut être défini pour toutes les autres grandeurs d'excès. Pour un système binaire A, B ($i = B$), la différentielle de la relation (130) s'écrit :

$$d(\ln \gamma_B) = - \frac{x_A}{x_B} (x_B^2 d\alpha_A - 2\alpha_A x_B dx_A) \quad (131)$$

$$\text{et} \quad (\ln \gamma_B)_{x_B} = - \int_{(\alpha_A)_{x_B=1}}^{(\alpha_A)_{x_B}} x_A x_B d\alpha_A + \int_{x_B=1}^{x_B} 2\alpha_A x_B dx_A \quad (132)$$

En intégrant par parties la première intégrale, cette équation s'écrit :

$$(\ln \gamma_B)_{x_B} = -\alpha_A x_A (1-x_A) + \int_{x_B=1}^{x_B} \alpha_A dx_A \quad (133)$$

Belton et Fruehan [2] ont développé d'une manière différente le traitement de l'intégration de la relation de Gibbs-Duhem pour un système binaire, afin d'exploiter leurs résultats de pression de vapeur dérivant de leurs mesures par spectrométrie de masse. La relation (125) appliquée à un système binaire (A, B) (avec $\bar{X}_i = \ln a_i$) peut encore se mettre sous la forme :

$$x_A d \ln a_A + (1-x_A) d \ln a_B - d \log_e a_B + d \ln a_B = 0 \quad (134)$$

ou encore :

$$d \ln a_B = -x_A d \ln \frac{a_A}{a_B} \quad (135)$$

De la même manière :

$$d \ln x_B = -x_A d \ln \frac{x_A}{x_B} \quad (136)$$

La soustraction membre à membre de ces deux équations conduit à :

$$d \ln \gamma_B = -x_A d \left(\ln \frac{a_A}{a_B} - \ln \frac{x_A}{x_B} \right) \quad (137)$$

et l'intégration de cette équation de 1 à x_B donne :

$$(\ln \gamma_B)_{x_B} = - \int_{x_B=1}^{x_B} x_A d \left(\ln \frac{a_A}{a_B} - \ln \frac{x_A}{x_B} \right) \quad (138)$$

En remarquant que :

$$d \ln \frac{a_A}{a_B} = d \ln \frac{p_A}{p_B} \quad (139)$$

les pressions p_A et p_B peuvent être mesurées indépendamment en spectrométrie de masse, ces pressions partielles étant directement proportionnelles à l'intensité ionique des espèces A et B . Ce type de mesure ne nécessite donc pas la mesure des pressions de vapeur des constituants purs, solides et liquides, alors que le système peut être décrit, du point de vue thermodynamique, dans tout l'intervalle de composition.

Darken, Wagner, Schumann, Gokcen [3] [4] [5] [6] ont développé des méthodes d'intégration de la relation de Gibbs-Duhem pour des systèmes comportant plus de deux constituants. Ces méthodes qui nécessitent des traitements numériques importants sont décrites dans les articles cités en référence.

1.8 Relation entre les lois de Raoult et de Henry

D'après les équations (107) et (108), l'activité d'un soluté B en faible teneur dans un solvant A peut être exprimée par le développement suivant :

$$a_B = \gamma_B^\infty x_B (1 + \beta x_B + \dots) \quad (140)$$

avec γ_B^∞ coefficient d'activité limite du constituant B , sa valeur étant toujours finie en vertu de la loi de Henry, β, \dots paramètres.

Le coefficient d'activité s'exprime donc par :

$$\gamma_B = \gamma_B^\infty (1 + \beta x_B + \dots) \quad (141)$$

Le coefficient d'activité du solvant A peut être déduit par intégration de la relation de Gibbs-Duhem qui se traduit dans ce cas [à partir de (125)] par :

$$d(\ln \gamma_A) = -\frac{x_B}{x_A} d(\ln \gamma_B) = -\frac{x_B}{x_A} d[\ln(1 + \beta x_B + \dots)] \quad (142)$$

Comme βx_B est petit devant 1, de même que x_B est petit devant 1 :

$$d \ln \gamma_A = -x_B(1 + x_B)\beta dx_B = d \ln \left(1 - \frac{\beta x_B^2}{2} + \dots\right) \quad (143)$$

L'intégration de cette relation conduit à :

$$\gamma_A = \left(1 - \frac{\beta x_B^2}{2} + \dots\right) \quad (144)$$

et
$$a_A = x_A \left(1 - \frac{\beta x_B^2}{2} + \dots\right) \quad (145)$$

Les relations (140) et (145) sont respectivement les **lois limites de Henry et de Raoult**, selon lesquelles l'activité du soluté B est proportionnelle à sa fraction molaire x_B et celle du solvant A égale à sa fraction molaire x_A , pour x_B tendant vers zéro.

Ces lois limites et plus spécialement la loi de Henry prennent une importance toute particulière dans l'étude des solutions polyconstituées. Si une solution contient k espèces, dont $k-1$ sont diluées dans le solvant 1, le logarithme du coefficient d'activité du constituant i peut être développé en série de Taylor au voisinage de la composition du constituant 1 pur, soit :

$$\left[\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^k x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_j=0} + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^k x_j^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} \right)_{x_j=0} + \sum_{h=2}^k \sum_{j=2}^k x_h x_j \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_h \partial x_j} \right)_{x_h=0, x_j=0} + \dots \right]_{x_1=1} \quad (146)$$

$\log_e \gamma_i^\infty$ représente le logarithme du coefficient d'activité limite du constituant i dans le solvant 1 ; les dérivées partielles sont calculées pour les compositions des différents solutés tendant vers zéro. En première approximation les termes d'ordre supérieur à l'unité peuvent être négligés, d'où :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^k x_j \varepsilon_i^j \quad (147)$$

où
$$\varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{x_1=1, x_2=\dots=x_k=0} \quad (148)$$

Les coefficients ε_i^j sont appelés **paramètres d'interaction** et ont été définis pour la première fois par C. Wagner [4].

Si $i=j$, le paramètre ε_i^i est caractéristique des interactions dans le système binaire i, j , alors que pour $i \neq j$, ε_i^j traduit les interactions des éléments i et j dans le solvant 1. Ces grandeurs sont déduites de mesures des enthalpies libres partielles en solution diluée. La matrice ayant pour éléments ε_i^j est symétrique, soit : $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$ ou encore d'après (148) :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) = \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \right) \quad (149)$$

Cette propriété sera démontrée dans le cas d'un système ternaire.

La relation d'Euler (49) appliquée à la grandeur intégrale ΔG^{xs} (§ 1.6) rapportée à n moles d'un système ternaire A, B, C est la suivante :

$$n \Delta G^{xs} = n_A \Delta \bar{G}_A^{xs} + n_B \Delta \bar{G}_B^{xs} + n_C \Delta \bar{G}_C^{xs} \quad (150)$$

n_A, n_B et n_C , nombres de moles, sont des variables indépendantes. La différentielle de $n \Delta G^{xs}$ étant totale et exacte, il en résulte que :

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^{xs}}{\partial n_C} \right)_{n_A, n_B} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_C^{xs}}{\partial n_B} \right)_{n_A, n_C} \quad (151)$$

Or $\Delta \bar{G}_B^{xs}$ et $\Delta \bar{G}_C^{xs}$ dépendent de x_B et x_C (ou de x_A et x_C ou de x_B et x_A).

Ainsi :

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^{xs}}{\partial n_C} \right)_{n_A, n_B} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^{xs}}{\partial x_B} \right) \left(\frac{\partial x_B}{\partial n_C} \right)_{n_A, n_B} + \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_B^{xs}}{\partial x_C} \right) \left(\frac{\partial x_C}{\partial n_C} \right)_{n_A, n_B} \quad (152)$$

et :

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_C^{xs}}{\partial n_B} \right)_{n_A, n_C} = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_C^{xs}}{\partial x_B} \right) \left(\frac{\partial x_B}{\partial n_B} \right)_{n_A, n_C} + \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_C^{xs}}{\partial x_C} \right) \left(\frac{\partial x_C}{\partial n_B} \right)_{n_A, n_C} \quad (153)$$

Compte tenu de la relation (53), pour $x_B = x_C = 0$ la propriété $\varepsilon_B^C = \varepsilon_C^B$ est démontrée. Plus généralement :

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i \quad (154)$$

Les paramètres d'interaction permettent une description simple des propriétés thermodynamiques des solutions diluées comportant plusieurs solutés et ils présentent un intérêt pratique en particulier dans certains problèmes industriels, comme l'affinage métallurgique ou sidérurgique.

Les deux exemples qui suivent illustrent sur des cas simples l'utilisation des paramètres d'interaction.

1.8.1 Influence de la concentration en silicium sur la solubilité du carbone dans le fer

À saturation de carbone, le système **Fe-Si-C** est constitué de deux phases, l'une liquide, l'autre composée de carbone libre solide. L'équilibre entre ces deux phases est traduit par l'égalité des potentiels chimiques du carbone dans les deux phases, soit d'après (43) :

$$\mu_{((C))_{sat}} = \mu_{<C>}$$

avec $((C))_{sat}$ carbone en solution liquide saturée,
<C> carbone libre solide.

En choisissant comme état de référence le carbone solide pur, on obtient :

$$\mu_{((C))_{sat}} - \mu_{<C>}^0 = RT \ln a_{<C>} = 0$$

Soit d'après (113) :

$$\ln \gamma_{((C))_{sat}} + \ln x_{((C))_{sat}} = 0$$

avec $x_{((C))_{sat}}$ fraction molaire en carbone dans la solution ternaire Fe-Si-C saturée en carbone.

Or, d'après (147) :

$$\ln \gamma_{((C))_{sat}} = \ln \gamma_{((C))_{Fe}}^\infty + x_{((C))_{sat}} \varepsilon_C^C + x_{((Si))_{sat}} \varepsilon_{Si}^C$$

Soit :

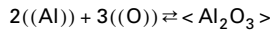
$$\ln \gamma_{((C))_{sat}} - x_{((C))_{sat}} \varepsilon_C^C = \ln \gamma_{((C))_{Fe}}^{\infty} + x_{((Si))} \varepsilon_{Si}^C$$

d'où la relation : $x_{((C))_{sat}} = f(x_{((Si))})$ pour une température donnée.

L'application numérique montre qu'au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente, la solubilité du carbone diminue.

1.8.2 Désoxydation de l'acier liquide par l'aluminium

La réaction de désoxydation de l'acier liquide par l'aluminium s'écrit :



avec ((Al)), ((O)) respectivement Al et O en solution dans l'acier liquide,

< Al₂O₃ > alumine solide.

Il est possible de déterminer la variation de la fraction molaire de l'oxygène atomique en fonction de celle de l'aluminium. L'alumine est en équilibre avec la solution liquide pour une température donnée et la constante d'équilibre correspondant à cette réaction est telle que :

$$K_p = \frac{1}{a_{((Al))}^2 a_{((O))}^3} = \frac{1}{\gamma_{((Al))}^2 \gamma_{((O))}^3} \frac{1}{x_{((Al))}^2 x_{((O))}^3}$$

Soit :

$$-\ln K_p = 2 \ln x_{((Al))} + 3 \ln x_{((O))} + 2 \ln \gamma_{((Al))} + 3 \ln \gamma_{((O))}$$

Or, d'après (147) :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{((Al))} &= \ln \gamma_{((Al))}^{\infty} + x_{((Al))} \varepsilon_{Al}^{Al} + x_{((O))} \varepsilon_{Al}^O \\ \ln \gamma_{((O))} &= \ln \gamma_{((O))}^{\infty} + x_{((O))} \varepsilon_O^O + x_{((Al))} \varepsilon_{Al}^O \end{aligned}$$

avec, d'après (149) :

$$\varepsilon_{Al}^O = \varepsilon_O^{Al}$$

La combinaison de ces quatre relations conduit à l'équation suivante :

$$3 \ln x_{((O))} + x_{((O))} (2\varepsilon_{Al}^O + 3\varepsilon_O^O) = -2 \ln x_{((Al))} - x_{((Al))} (2\varepsilon_{Al}^{Al} + 3\varepsilon_{Al}^O) - C$$

avec

$$C = 2 \ln \gamma_{((Al))}^{\infty} + 3 \ln \gamma_{((O))}^{\infty} + \ln K_p$$

La courbe $x_{((O))} = f(x_{((Al))})$ présente un minimum, l'existence de cet extrémum étant due aux fortes interactions entre les atomes d'aluminium et d'oxygène dans l'alliage liquide. Il est donc inintéressant d'ajouter trop d'aluminium pour désoxyder puisque, au-delà du minimum, la teneur en oxygène tolérée dans la phase liquide augmente avec la concentration en aluminium.

1.9 Variance

Dans toute étude d'un équilibre complexe il est souvent très utile de calculer le nombre de variables indépendantes qui définissent l'état du système considéré. Un nombre de variables qui peut être modifié sans changer la nature de l'équilibre est appelé variance, généralement désignée par v . Pour la calculer, il suffit de soustraire au nombre total de variables du système (fraction molaire de chaque constituant, température, pression, etc.) le nombre de relations qui les relient. La variance peut être déterminée suivant deux règles développées ci-après.

1.9.1 Règle des phases de Gibbs

La variance est calculée en ne considérant que les *variables intensives* d'un système quelconque, en équilibre avec le milieu extérieur et siège d'aucune transformation spontanée en son sein. Si le système comporte ϕ phases, chacune d'elles contenant les mêmes espèces k , le nombre des variables intensives (température, pression et fraction molaire des différents constituants dans chacune des phases) est égal à $k\phi + 2$.

Les relations existant entre ces variables sont les suivantes :

- ϕ relations du type $\sum_{i=1}^k x_i = 1$ par définition de x_i ;
- $k(\phi - 1)$ relations du type (44) : $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\phi$ exprimant l'égalité du potentiel chimique des différents constituants dans toutes les phases en équilibre ;
- r relations du type : $A_r = \sum v_i^r \mu_i - \sum v_j^r \mu_j = 0$, si l'équilibre obtenu est l'aboutissement de r réactions chimiques linéairement indépendantes c'est-à-dire qu'aucune d'entre elles ne se déduit des autres par une combinaison linéaire.

Le nombre total de relations entre ces variables est donc égal à :

$$\phi + k(\phi - 1) + r$$

et la variance est donc égale à :

$$v = (k - r) + 2 - \phi \tag{155}$$

$(k - r)$ est souvent appelé le *nombre des constituants indépendants du système*. Cette relation traduit la **règle des phases de Gibbs**. Elle demeure valable même si un constituant n'existe pas dans une des phases.

1.9.2 Règle des phases de Duhem

Aux variables intensives définies dans le système polyphasé cité (§ 1.9.1) peuvent être ajoutées les *variables extensives* n^f représentant le nombre de moles dans chaque phase f . Le système en équilibre considéré ici a été le siège de r réactions chimiques et il est fermé.

En supposant que toutes les espèces $1, \dots, i, \dots, k$ aient été des produits ou des réactants des r réactions considérées, et que l'on appelle $n_1^0, \dots, n_i^0, \dots, n_k^0$ les nombres de moles des différents constituants avant réaction, le système étant fermé, le nombre de moles à l'équilibre de chaque constituant i , est égal à :

$$n_i = n_i^0 + \sum_{p=1}^r v_{i(p)} d\xi_p \tag{156}$$

avec $v_{i(p)}$ coefficient stœchiométrique de i dans la réaction p ,
 $d\xi_p$ l'avancement correspondant.

Le paramètre $d\xi_p$ étant toujours positif [relation (7)], $v_{i(p)}$ est positif ou négatif suivant que i apparaît ou disparaît au cours de la réaction p . Cette relation constitue une condition de fermeture du système. Par ailleurs, le nombre de moles n_i peut s'exprimer en fonction des fractions molaires du même constituant dans les différentes phases par l'équation suivante :

$$n_i = \sum_{f=1}^{\phi} x_i^f n^f = \sum_{f=1}^{\phi} n_i^f \tag{157}$$

avec x_i^f fraction molaire du constituant i dans la phase f ,
 n_i^f nombre de moles du constituant i dans la phase f ,
 n^f nombre total de moles dans la phase f .

La relation (156) devient :

$$\sum_{f=1}^{\varphi} x_i^f n^f - \sum_{p=1}^r \nu_{i(p)} d\xi_p = n_i^0 \quad (158)$$

Il existe donc k relations de fermeture de ce type qui introduisent r variables auxiliaires $\xi_1, \dots, \xi_p, \dots, \xi_r$.

Le nombre de variables est donc égal à :

$$[\varphi(k+1) + 2 + r]$$

correspondant à : $k\varphi$ fractions molaires x_i^f + φ nombres totaux de moles n^f + la température et la pression + r avancements ξ_p .

Le nombre de relations est égal à celui cité dans la règle des phases de Gibbs (§ 1.9.1) soit :

$$\varphi + k(\varphi - 1) + r$$

auquel il faut ajouter les k conditions de fermeture.

La variance, dans ces conditions, est donc égale à 2. Si toutes les espèces ne sont pas constituants des r réactions chimiques, le résultat obtenu est encore valable puisque pour chaque espèce j qui n'est pas constituant d'une réaction, la condition de fermeture est remplacée par une relation de conservation de nombre de moles :

$$n_j^0 = \sum_{f=1}^{\varphi} x_j^f n^f \quad (159)$$

Le nombre de variables et de relations étant le même que précédemment, la variance est toujours égale à 2.

Ainsi la règle des phases de Duhem montre que l'état d'équilibre d'un système fermé, pour lequel le nombre initial de chaque mole n_i^0 a été fixé, est complètement défini par deux variables indépendantes.

2. Équilibre de phases

La mise en équation d'un équilibre chimique conduit obligatoirement à résoudre un système d'équations non linéaires. Le formalisme thermodynamique développé au paragraphe 1 sera appliqué pour décrire quelques cas types incluant le diagramme d'équilibre de phases.

2.1 Système gazeux idéal

La recherche des compositions à l'équilibre d'un mélange gazeux idéal, résultant d'une réaction entre constituants gazeux dont le nombre de moles est déterminé, peut être effectuée soit en minimisant l'enthalpie libre du système, soit en appliquant la loi d'action de masse aux réactions indépendantes possibles dans le système. Dans les deux cas, des relations supplémentaires sont nécessaires afin de traduire la conservation du nombre de moles, ceci en relation avec le nombre initial de moles des réactants. Si les différents constituants du mélange sont formés de α éléments, la variance du système est égale à $(\alpha + 1)$. Pour une température et une pression données, il suffit de fixer $(\alpha - 1)$ relations entre les variables composition du système.

Si le système gazeux homogène résultant de la réaction entre k réactants contient m espèces dont φ sont des éléments diatomiques simples gazeux choisis comme référence, l'enthalpie libre G^* du système est égale à :

$$G^* = \sum_{i=1}^m n_i \bar{G}_i \quad (160)$$

ou en séparant les éléments purs diatomiques qui interviendront dans l'écriture de toutes les réactions de formation de $(m - \varphi)$ espèces monoatomiques, ioniques ou moléculaires :

$$G^* = \sum_{i=1}^{\varphi} n_i \bar{G}_i + \sum_{j=\varphi+1}^m n_j \bar{G}_j \quad (161)$$

ou encore, d'après (78) :

$$G^* = RT \sum_{i=1}^m n_i [\ln x_i p] + \sum_{i=1}^{\varphi} n_i G_i^0 + \sum_{j=\varphi+1}^m n_j G_j^0 \quad (162)$$

avec $\sum_{i=1}^m n_i = n$, nombre total de moles du système.

En appelant s le nombre d'éléments monoatomiques, solides ou liquides, ou des éléments gazeux purs diatomiques φ , toutes les réactions de formation dans l'état standard peuvent être écrites en fonction des $s + \varphi$ constituants purs. Dans ces conditions :

$$\sum_{j=\varphi+1}^m n_j G_j^0 = \sum_{j=\varphi+1}^m \left[n_j \left(\Delta G_j^0 + \sum_{r=1}^{s+\varphi} a_r^j G_r^0 \right) \right] \quad (163)$$

avec a_r^j nombre de moles d'éléments gazeux diatomiques ou nombre d'atomes pour les espèces à l'état condensé dans la molécule j ,

ΔG_j^0 enthalpie libre de formation standard du constituant j .

La relation (162) s'écrit donc :

$$G^* = RT \sum_{i=1}^m n_i (\ln x_i p) + \sum_{j=\varphi+1}^m n_j \Delta G_j^0 + B \quad (164)$$

avec :

$$B = \sum_{i=1}^{\varphi} n_i G_i^0 + \sum_{j=\varphi+1}^m n_j \sum_{r=1}^{s+\varphi} a_r^j G_r^0 \quad (165)$$

Le terme B contient implicitement les relations de conservation car n_r^0 nombre initial des moles r est par exemple égal à :

$$n_r^0 = n_r + \sum_{j=\varphi+1}^m a_r^j n_j \quad (166)$$

d'où :

$$B = \sum_{r=1}^{s+\varphi} n_r^0 G_r^0 = Cte \quad (167)$$

La variation d'enthalpie libre ramenée à une mole de mélange gazeux s'écrit donc :

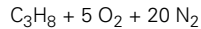
$$\Delta G = (G^* - B)/n = RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i p + \sum_{j=\varphi+1}^m \Delta G_j^0 \quad (168)$$

À cette relation, il faut aussi associer $(\alpha - 1)$ relations entre les k réactants, c'est-à-dire entre les n_r^0 et les n_k^0 .

Dans le second membre de la relation (168) apparaît le terme exprimant la variation d'enthalpie libre d'un mélange gazeux idéal [relation (118)] et un terme contenant les ΔG_j^0 . Ce terme est dû uniquement au fait que le système est référé aux $(s + \varphi)$ éléments purs ou gazeux diatomiques formant les constituants du mélange.

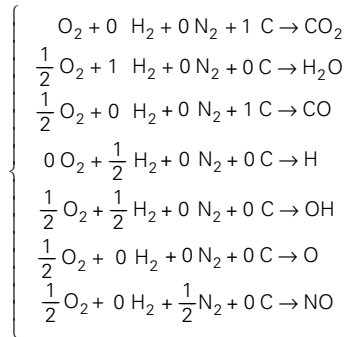
Les compositions à l'équilibre sont donc obtenues en minimisant ΔG par rapport à $m - 1$ variables indépendantes, en respectant les relations de conservation du nombre de moles.

À titre d'exemple, le cas de la **combustion du propane dans l'air** sera traité, soit à l'état initial :



Le mélange gazeux résultant contient CO_2 , H_2O , N_2 , CO , H_2 , H , OH , O , NO , O_2 . La variation d'enthalpie libre de mélange sera référée à $r = \varphi + s = 3 + 1$ constituants (O_2 , H_2 , N_2 , C), les trois gaz étant présents dans le mélange.

Les $(m - \varphi)$ réactions de formation sont les suivantes :



Le terme B de (167) s'écrit :

$$B = G_{\text{O}_2}^0 \left[n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} n_{\text{CO}} + \frac{1}{2} n_{\text{OH}} + \frac{1}{2} n_{\text{O}} + \frac{1}{2} n_{\text{NO}} \right] + G_{\text{H}_2}^0 \left[n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}} + \frac{1}{2} n_{\text{OH}} \right] + G_{\text{C}}^0 [n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}] + G_{\text{N}_2}^0 \left[n_{\text{N}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{NO}} \right]$$

Les termes entre crochets représentent les valeurs initiales de $n_{\text{O}_2}^0, n_{\text{H}_2}^0, n_{\text{C}}^0, n_{\text{N}_2}^0$. Or :

$$4n_{\text{O}_2}^0 = n_{\text{N}_2}^0$$

$$\frac{4}{3}n_{\text{C}}^0 = n_{\text{H}_2}^0$$

Le paramètre variable sera la proportion d'oxygène par rapport au propane, soit :

$$\frac{5}{4}n_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{O}_2}^0$$

2.2 Équilibres entre phases différentes

La règle des phases de Gibbs (§ 1.9.1) montre que, pour un système comportant m constituants indépendants, le nombre maximal de phases conduisant à une variance nulle est égale à $m + 2$. Généralement, tout équilibre entre phases est étudié en considérant la pression extérieure égale à 1 atm ; la variance est alors nulle lorsque $m + 1$ phases coexistent à une température bien déterminée. Dans ce paragraphe, différents types d'équilibre entre phases seront décrits.

2.2.1 Systèmes phases condensées-gaz

L'exemple traité ici concerne le système **Cu-S-O** pour lequel les domaines de stabilité des différents composés de Cu formés avec le soufre, l'oxygène ou les deux à la fois seront déterminés en fonction des pressions partielles de l'anhydride sulfureux SO_2 et de l'oxygène. Ces différents composés seront considérés *stœchiométriques*. La fonction représentative sera, pour une question pratique, du type :

$$\log_e p_{\text{SO}_2} = f(\log_e p_{\text{O}_2})$$

à température fixée comme cela a été suggéré par Kellogg [8].

Ce type de diagramme a été proposé par Pourbaix [7] pour établir les domaines de stabilité d'ions aqueux, la fonction représentative étant :

$$tension = f(\rho H)$$

La première étape est la recherche de tous les composés formés à partir des différents éléments du système considéré : ainsi, dans cet exemple, CuS , Cu_2S , CuSO_4 , Cu_2O , Cu , CuO , Cu_2SO_4 , CuO.CuSO_4 existent-ils. La deuxième étape est la recherche des grandeurs thermodynamiques de formation standard. Le nombre de réactions faisant intervenir deux phases à l'état condensé et SO_2 (ou O_2) est égal à C_8^2 , quatorze d'entre elles sont citées dans le tableau 1, les autres pouvant être déduites par combinaison linéaire.

À une température donnée :

■ pour les réactions dans lesquelles n intervient qu'un seul gaz i , le logarithme de la pression s'écrit :

$$v_i \ln p_i = \delta [-\Delta G^0/(RT)] = \delta (-\Delta H^0 + T\Delta S^0)/(RT) \quad (169)$$

δ est égal à 1 ou à -1 suivant que i est produit de la réaction ou réactant.

Tableau 1 – Système Cu-S-O : caractéristiques de formation des différents composés (d'après [11])

Réaction	ΔH^0		ΔS^0	
	(kJ)	(kcal)	(kJ · K ⁻¹)	(cal · K ⁻¹)
(1) $\text{CuS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CuSO}_4$	-706	-169	-0,343	-82,13
(2) $2 \text{CuS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$	-272	-65	0,056	13,37
(3) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CuSO}_4$	-1 141	-273	-0,742	-177,63
(4) $\text{Cu}_2\text{S} + (3/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	-391	-93,5	-0,107	-25,57
(5) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{SO}_2$	-226	-54	-0,036	-8,64
(6) $2 \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Cu} + \text{O}_2$	329	78,5	0,140	33,56
(7) $2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2 + (3/2) \text{O}_2$	750	179	0,635	152,00
(8) $\text{CuO.CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{O}_2$	445	106	0,363	86,78
(9) $2 \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO.CuSO}_4 + \text{SO}_2 + (1/2) \text{O}_2$	305	73	0,273	65,27
(10) $4 \text{CuO} \rightarrow 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	278	66,5	0,206	49,26
(11) $\text{CuO.CuSO}_4 \rightarrow 2 \text{CuO} + \text{SO}_2 + (1/2) \text{O}_2$	306	73	0,260	62,15
(12) $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4$	-673	-161	-0,362	-86,72
(13) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4$	-282	-67,5	-0,257	-61,45
(14) $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CuSO}_4$	-469	-112	-0,380	-90,91

En négligeant la variation des enthalpies et entropies standard avec la température, la droite représentative de $v_j \log_e p_j$ sera soit une verticale, soit une horizontale ;

■ pour les réactions dans lesquelles interviennent les deux gaz i et j :

$$v_j \ln p_j = -\delta v_j \ln p_i + \delta' (-\Delta G^0/RT) \quad (170)$$

δ et δ' prennent la valeur 1 ou -1 suivant que i et j sont produits de la réaction ou réactants.

La pente de la droite représentative est donc égale à $-\delta v_i/v_j$. Ces droites correspondent à une ligne monovariante. L'intersection des droites définit un point invariant, c'est-à-dire que le système est constitué de trois phases supposées séparées qui sont en équilibre avec une phase gazeuse et dont les pressions partielles sont bien définies. La recherche des domaines de stabilité consiste donc à comparer entre elles différentes réactions en tenant compte de la règle de Le Chatelier pour une pression partielle donnée d'un des deux gaz à une température donnée.

Un tel diagramme de stabilité du système **Cu-S-O** est représenté sur la figure 3. Cette figure montre que la variation du domaine de stabilité du composé Cu_2SO_4 en fonction de la température s'élargit au fur et à mesure que cette dernière augmente. Au-dessous de 573 K ce domaine n'existe pas. Pour des pressions relativement élevées de SO_2 et pour un intervalle de température convenable, il est possible de synthétiser Cu_2SO_4 pur.

2.2.2 Équilibres entre phases condensées

Un système polyconstitué contenant ϕ phases à une température donnée peut être décrit suivant le schéma :

$$\alpha_1 n + \alpha_2 n + \dots + \alpha_\phi n$$

avec α_j fraction des n moles initiales dans la phase j :

$$\sum_{j=1}^{\phi} \alpha_j = 1$$

Les phases étant séparées, la variation d'enthalpie libre du système ΔG est égale à la somme des variations d'enthalpies libres de chacune des phases j , ΔG^j , rapportées au même état de référence. Elle peut être exprimée de la manière suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\phi + \sum_{j=1}^{\phi-1} \alpha_j [\Delta G^j - \Delta G^\phi] \quad (171)$$

Compte tenu du fait que la fraction molaire d'un constituant i dans la phase j est telle que :

$$x_i^j = n_i^j / \alpha_j n$$

et que :

$$n_i = \sum_{j=1}^{\phi} n_i^j \quad (172)$$

il est possible de montrer que la fraction molaire du constituant i du mélange initial, x_i , est reliée aux différentes fractions molaires du même constituant dans les différentes phases ϕ par la relation :

$$x_i = x_i^\phi + \sum_{j=1}^{\phi-1} \alpha_j (x_i^j - x_i^\phi) \quad (173)$$

Afin d'expliciter les termes α_j de la relation (171) en fonction des fractions molaires, $(\phi - 1)$ relations du type (173) doivent être considérées ; suivant le nombre de phases en équilibre les

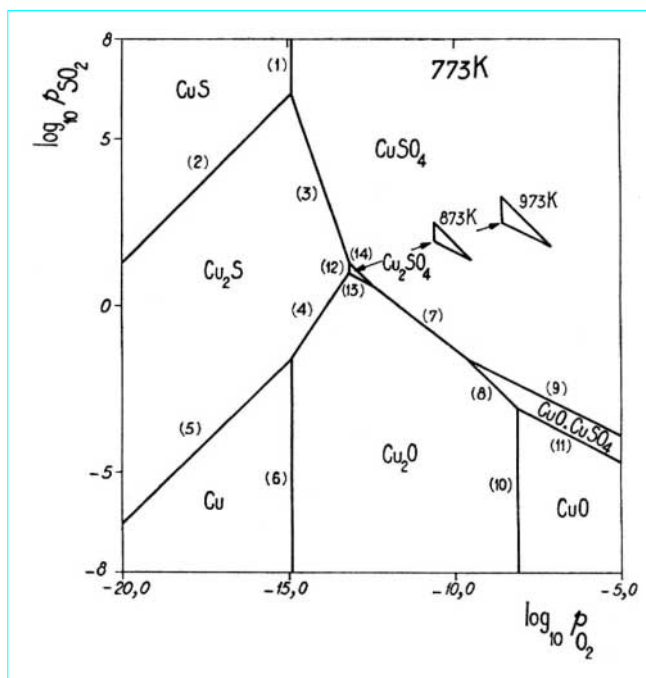


Figure 3 – Système Cu-S-O : diagramme de stabilité à 773 K. Les chiffres entre parenthèses sont les numéros des réactions du tableau 1

constituants i pouvant être choisis arbitrairement. Ainsi les expressions de α_j peuvent-elles être obtenues par résolution du système de $(\phi - 1)$ équations qui peut se mettre sous la forme condensée d'un produit de matrices :

$$[x_i - x_i^\phi] = [x_i^j - x_i^\phi][\alpha_j] \quad (174)$$

ou encore :

$$[\alpha_j] = [x_i^j - x_i^\phi]^{-1} [x_i - x_i^\phi] \quad (175)$$

La variation d'enthalpie libre ΔG est donc fonction de ϕ ($m - 1$) variables indépendantes (m : nombre de constituants), et les compositions des phases en équilibre sont obtenues par minimisation de ΔG par rapport à ces variables.

À titre d'exemple, si le système global (A, B) de composition x_A comporte deux phases, l'une liquide et l'autre solide, la variation d'enthalpie libre correspondante référée à l'état liquide sera égale à :

$$\Delta G = \frac{x_A - x_A^\ell}{x_A^s - x_A^\ell} \Delta G^s + \frac{x_A - x_A^s}{x_A^\ell - x_A^s} \Delta G^\ell \quad (176)$$

avec x_A^ℓ fraction molaire de A dans la phase liquide, x_A^s fraction molaire de A dans la phase solide,

ΔG^ℓ variation d'enthalpie libre de la phase liquide,

ΔG^s variation d'enthalpie libre de la phase solide référée aux éléments purs A et B , soit :

$$\Delta G^s = \Delta G^{*s} - x_A G_A^{s \rightarrow \ell} - x_B G_B^{s \rightarrow \ell} \quad (177)$$

$\Delta G^{*s}, \Delta G_A^{s \rightarrow \ell}$ et $\Delta G_B^{s \rightarrow \ell}$ représentent respectivement les variations d'enthalpie libre de la phase solide homogène référée à l'état solide, les variations d'enthalpie libre de transformation de A et B de l'état solide à l'état liquide.

La relation (171) traduit la **règle du levier**. L'enthalpie libre de mélange de chacune des phases, i par exemple, est de la forme :

$$\left[\Delta G = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i + \Delta G_{(x_1, x_2, \dots, x_{k-1})}^{xs} \right]^{(j)} \quad (178)$$

La figure 4a montre le segment MN représentatif de l'équation (176). Au fur et à mesure que la température varie entre T_A et T_B , températures de fusion des constituants A et B, les lieux des points M et N définissent le fuseau représenté sur la figure 4b. Cet exemple illustre le fait que le diagramme de phases généralement déterminé par les méthodes conventionnelles comme l'analyse thermique simple ou différentielle, la radiocristallographie, les couples de diffusion, la résonance magnétique nucléaire, etc. (traité *Analyse et Caractérisation*), n'est qu'une transformée des relations d'équilibre entre les différentes phases.

Exemple : pour illustrer les différents équilibres que peut présenter un système binaire, l'**exemple du système Ni-Ti** sera choisi. Le diagramme expérimental est représenté sur la figure 5, où apparaissent les différents domaines biphasés et triphasés constitués par des phases de structures différentes (cubique centré : cc, cubique à faces centrées : cfc, hexagonal compact : hc) et de composés intermétalliques.

Les différents équilibres à considérer sont les suivants :

- liquide \rightleftharpoons cfc
- liquide \rightleftharpoons cc
- liquide \rightleftharpoons TiNi
- liquide \rightleftharpoons Ti₂Ni
- liquide \rightleftharpoons TiNi₃
- cc \rightleftharpoons Ti₂Ni
- cfc \rightleftharpoons TiNi₃
- hc \rightleftharpoons cc
- Ti₂Ni \rightleftharpoons TiNi
- TiNi \rightleftharpoons TiNi₃
- liquide \rightleftharpoons cc + Ti₂Ni
- liquide \rightleftharpoons TiNi + TiNi₃ (transformation eutectique)
- liquide \rightleftharpoons cfc + TiNi₃ (transformation eutectique)
- cc \rightleftharpoons hc + Ti₂Ni (transformation eutectoïde)
- Ti₂Ni \rightleftharpoons liquide + TiNi (transformation péritectique)

Les propriétés thermodynamiques estimées par Kaufman [9] sont décrites par les équations du tableau 2.

L'établissement du diagramme d'équilibre de phases revient donc à rechercher parmi toutes ces possibilités celles qui sont les plus stables à une température donnée, la stabilité étant traduite par le minimum de ΔG . Les valeurs de $G_{Ni}^{\text{(ou } \eta)} \rightarrow \ell$ et $G_{Ti}^{\text{(ou } \eta)} \rightarrow \ell$ sont données en [9].

La figure 6a montre le réseau de courbes à 1 500 K et la figure 6b présente le diagramme calculé. Ce dernier est à comparer avec le diagramme expérimental représenté sur la figure 5.

La méthodologie du diagramme d'équilibre de phases décrite ci-dessus concerne donc la description de la variation d'enthalpie libre d'un système hétérogène. Un autre moyen de calculer les compositions des phases en équilibre est de considérer la propriété d'égalité du potentiel chimique d'un constituant présent dans plusieurs phases en équilibre suivant les relations de type (44). À titre d'exemple, ces relations sont explicitées pour un système binaire (A, B) contenant deux phases, l'une liquide, l'autre solide, en équilibre, soit :

$$\begin{cases} \mu_A^\ell = \mu_A^s \\ \mu_B^\ell = \mu_B^s \end{cases} \quad (179)$$

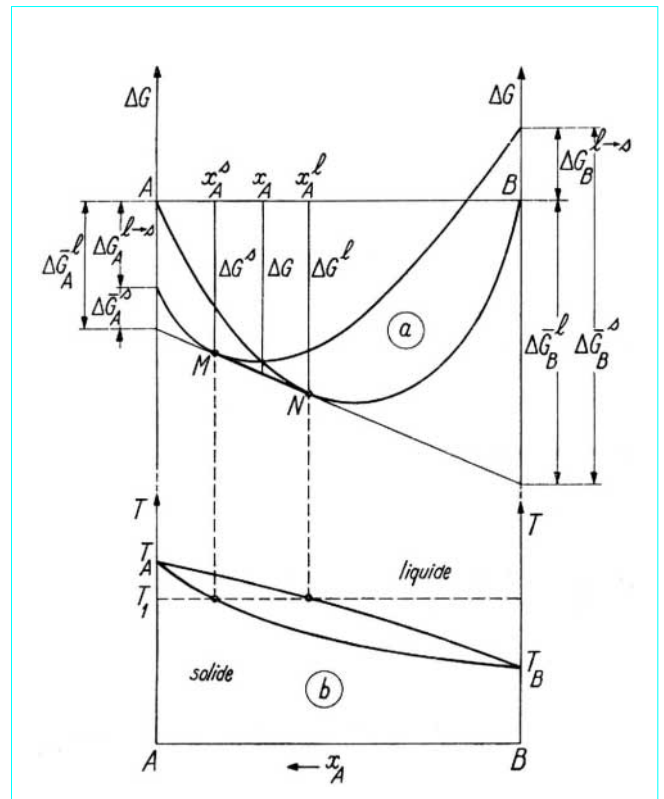


Figure 4 - Illustration de la règle du levier appliquée à la détermination des compositions des phases liquides et solides à une température T_1 donnée. Le lieu des points de tangence M et N en fonction de la température conduit au diagramme $T = f(x_A)$

$[\Delta \bar{G}_A^\ell, \Delta \bar{G}_A^s, \Delta \bar{G}_B^\ell, \Delta \bar{G}_B^s, \Delta G_A^{\ell \rightarrow s}, \Delta G_B^{\ell \rightarrow s}]$ sont donnés par (181) et (182). Règle du levier : relation (171)

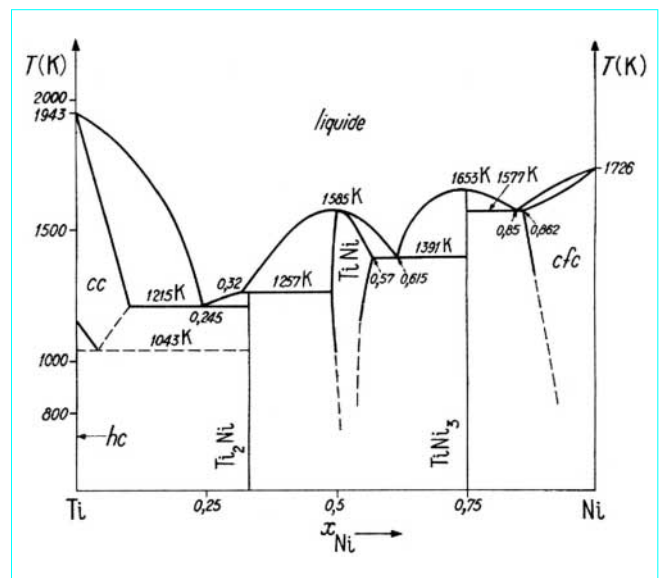
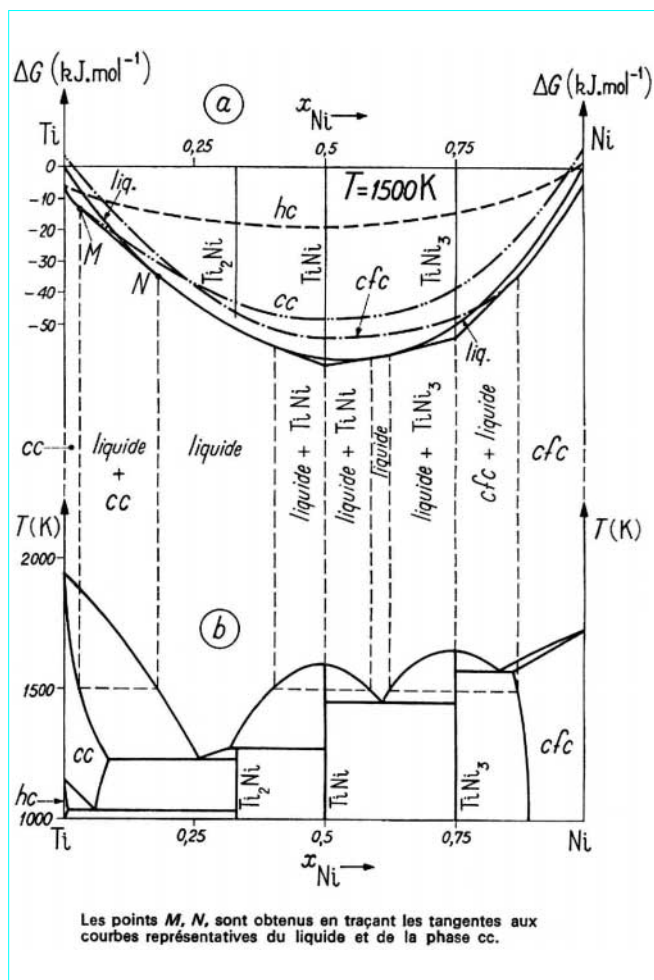


Figure 5 - Ni-Ti : diagramme expérimental


Figure 6 - Ni-Ti : diagramme calculé

(Cette figure est dessinée comme l'a été, précédemment, la figure 4)

En retranchant dans les deux membres le potentiel chimique $\mu_A^{0\ell}, \mu_B^{0\ell}$ du constituant A, B pur liquide, en ajoutant et retranchant dans le deuxième membre le potentiel chimique du constituant A ou B solide, à la même température :

$$\begin{cases} \mu_A^\ell - \mu_A^{0\ell} = \mu_A^s - \mu_A^{0\ell} + \mu_A^{0s} - \mu_A^{0s} \\ \mu_B^\ell - \mu_B^{0\ell} = \mu_B^s - \mu_B^{0\ell} + \mu_B^{0s} - \mu_B^{0s} \end{cases} \quad (180)$$

En vertu des relations (82) et (85) qui définissent l'activité et l'enthalpie de cristallisation du constituant i , ces équations s'écrivent :

$$\begin{cases} \Delta \bar{G}_A^\ell = \Delta \bar{G}_A^s + \Delta G_A^{\ell \rightarrow s} = \Delta \bar{G}_A^s + L_A \frac{T - T_A}{T_A} \\ \Delta \bar{G}_B^\ell = \Delta \bar{G}_B^s + \Delta G_B^{\ell \rightarrow s} = \Delta \bar{G}_B^s + L_B \frac{T - T_B}{T_B} \end{cases} \quad (181)$$

Les valeurs de ces différentes grandeurs sont directement lues sur les axes des ordonnées de la figure 4. Les variations d'enthalpie libre partielle sont explicitées par les relations du type (52).

Les compositions à l'équilibre sont obtenues par résolution de ce système non-linéaire d'équations à deux inconnues x_A^ℓ et x_A^s . Si deux phases en équilibre comportent chacune d'elles les mêmes constituants k , k relations du type (181) seront donc nécessaires.

Remarques.

• Dans le cas d'un équilibre d'une solution liquide (ou solide) avec un corps pur A , seule la première relation du système d'équations (181) est valable, la deuxième, bien que finie, fait intervenir des termes infinis ($\Delta \bar{G}_B^\ell(x_B=0) = \Delta \bar{G}_B^s(x_B=0) = -\infty$).

Ainsi :

$$\Delta \bar{G}_A^\ell = \Delta G_A^{\ell \rightarrow s}$$

ou encore :

$$\Delta \bar{G}_A^\ell = RT \log_e a_A = L_A \frac{T - T_A}{T_A} \quad (182)$$

avec L_A et T_A respectivement la chaleur latente et la température de fusion du constituant A .

Cette relation qui néglige la contribution des capacités thermiques massiques du constituant A liquide et solide peut se mettre sous la forme :

$$\Delta \bar{H}_A - T \Delta \bar{S}_A = L_A \frac{T - T_A}{T_A} \quad (183)$$

En négligeant les variations de $\Delta \bar{H}_A$ et $\Delta \bar{S}_A$ avec la température, celle-ci s'exprime par :

$$T = \frac{\Delta \bar{H}_A + L_A}{\Delta \bar{S}_A + (L_A/T_A)} \quad (184)$$

relation qui exprime donc l'équation du *liquidus* dans le cas où il n'existe pas de solution solide riche en A . Cette relation est également valable quels que soient le nombre de constituants et l'état physique de la phase en équilibre avec un corps pur.

La différentiation de l'équation (184) par rapport à x_A conduit à :

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{\frac{\partial \Delta \bar{H}_A}{\partial x_A} \left[\Delta \bar{S}_A + \frac{L_A}{T_A} \right] - (\Delta \bar{H}_A + L_A) \frac{\partial \Delta \bar{S}_A}{\partial x_A}}{\left(\Delta \bar{S}_A + \frac{L_A}{T_A} \right)^2} \quad (185)$$

Pour x_A tendant vers 1, il est facile de montrer que :

$$\left(\frac{dT}{dx_A} \right)_{x_A \rightarrow 1} = \left(\frac{RT_A^2}{L_A} \right)_{x_A \rightarrow 1} \quad (186)$$

Ainsi la pente du *liquidus* au voisinage de la température de fusion du corps pur conduit-elle à la chaleur latente de fusion du solvant.

Si la solution est suffisamment diluée en B et pour une température telle que $T \approx T_A$, l'activité de A est peu différente de la fraction molaire en vertu de la loi de Raoult, d'où (182) devient :

$$RT \ln x_A^\ell = - \frac{L_A \Delta T}{T_A} \quad (187)$$

avec $\Delta T = T_A - T$

$$RT \ln(1 - x_B^\ell) = - \frac{L_A \Delta T}{T_A} \quad (188)$$

Tableau 2 – Propriétés thermodynamiques du système Ni-Ti

Phase φ	$\Delta H^\varphi = H^\varphi - x_{Ni}H_{Ni}^{0\varphi} - x_{Ti}H_{Ti}^{0\varphi}$ (J · mol ⁻¹)	$\Delta S^{xs,\varphi}$ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	Intervalle de composition	Intervalle de température
liquide	$x_{Ni} x_{Ti} (-188\,280 x_{Ni} - 112\,968 x_{Ti})$	$x_{Ni} x_{Ti} (-54\,392 x_{Ni} - 29\,288 x_{Ti})$	$0 \leq x_{Ti} \leq 1$	$300 \leq T \leq 2\,000\text{ K}$
cc	$x_{Ni} x_{Ti} (-164\,012,8 x_{Ni} - 77\,822,4 x_{Ti})$	$x_{Ni} x_{Ti} (-54\,392 x_{Ni} - 29\,288 x_{Ti})$	$0 \leq x_{Ti} \leq 1$	$300 \leq T \leq 2\,000\text{ K}$
hc	$x_{Ni} x_{Ti} (-44\,350)$	$x_{Ni} x_{Ti} (-29\,288)$	$0 \leq x_{Ti} \leq 1$	$300 \leq T \leq 2\,000\text{ K}$
cfc	$x_{Ni} x_{Ti} (-182\,422,4 x_{Ni} - 90\,374,4 x_{Ti})$	$x_{Ni} x_{Ti} (-54\,392 x_{Ni} - 29\,288 x_{Ti})$	$0 \leq x_{Ti} \leq 1$	$300 \leq T \leq 2\,000\text{ K}$
Composé intermétallique structure η	$\Delta H^\eta = H^\eta - x_{Ni}^*H_{Ni}^{0\eta} - x_{Ti}^*H_{Ti}^{0\eta}$	$\Delta S^\eta = S^\eta - x_{Ni}^*S_{Ni}^{0\eta} - x_{Ti}^*S_{Ti}^{0\eta}$	x_{Ti}^*	Intervalle de température
Ti _{0,666} Ni _{0,333} (cfc)	$x_{Ni}x_{Ti}[-188\,280 x_{Ni}^* - 112\,968 x_{Ti}^* + 8\,368]$	$x_{Ni}^* x_{Ti}^* (-54\,392 x_{Ni}^* - 29\,288 x_{Ti}^* + 20,92)$	0,666 6	$300 < T < 1\,257\text{ K}$
Ti _{0,5} Ni _{0,5} (cc)	$x_{Ni}x_{Ti}[-188\,280 x_{Ni}^* - 112\,968 x_{Ti}^* - 9\,204,8]$	$x_{Ni}^*x_{Ti}^*(-54\,392 x_{Ni}^* - 29\,288 x_{Ti}^* + 16,945\,2)$	0,5	$300 < T < 1\,650\text{ K}$
Ti _{0,25} Ni _{0,75} (hc)	$x_{Ni}x_{Ti}[-188\,280 x_{Ni}^* - 112\,968 x_{Ti}^* - 28\,032,8]$	$x_{Ni}^*x_{Ti}^*(-54\,392 x_{Ni}^* - 29\,288 x_{Ti}^* + 13,431)$	0,25	$300 < T < 1\,650\text{ K}$

ΔH^φ enthalpie de formation de la phase φ référée aux corps purs dans le même état structural que la phase φ .
 ΔH^η enthalpie de formation du composé intermétallique η référée aux corps purs dans le même état structural que le composé intermétallique.
 $H_{Ni}^{0\varphi}, H_{Ti}^{0\varphi}$ enthalpies des corps purs ayant même structure que la phase φ .
 $\Delta S^{xs,\varphi}$ entropie d'excès de mélange de la phase φ .
 ΔS^η entropie de formation du composé intermétallique η référencée aux corps purs dans le même état structural que le composé intermétallique.

Comme le constituant B est très dilué, x_B est petit devant 1, d'où :

$$x_B^\ell = \frac{L_A}{RT_A} \Delta T \approx \frac{L_A}{RT_A^2} \Delta T \quad (189)$$

En considérant 1 000 g de solvant de A de masse moléculaire M_A :

$$x_B^\ell = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_B + \frac{1\,000}{M_A}} \approx \frac{n_B}{\frac{1\,000}{M_A}} = m_B M_A \quad (190)$$

avec m_B molalité du constituant B.

Ainsi la relation (189) devient-elle :

$$\Delta T = \frac{M_A R T_A^2}{L_A} m_B = K m_B \quad (191)$$

K est appelée **constante cryoscopique**.

Si L_A et T_A sont connues, la masse moléculaire du solvant peut donc être déterminée par *abaissement cryoscopique*.

● Lorsqu'une solution liquide (A, B) est en équilibre avec un composé défini $A_x B_{1-x}$ supposé stœchiométrique, les relations d'équilibre conduisent à :

$$\Delta \bar{G}_A^\ell = \Delta \bar{G}_A^s + L_A \frac{T - T_A}{T_A} \quad (192)$$

$$\Delta \bar{G}_B^\ell = \Delta \bar{G}_B^s + L_B \frac{T - T_B}{T_B} \quad (193)$$

Or l'enthalpie libre de formation du composé $A_x B_{1-x}$ est aussi égale à :

$$\Delta G_{A_x B_{1-x}}^s = X \Delta \bar{G}_A^s + (1 - X) \Delta \bar{G}_B^s \quad (194)$$

En négligeant la contribution due aux capacités thermiques, en combinant les relations (192), (193) et (194), l'équation du liquidus est telle que :

$$T = \frac{X \Delta \bar{H}_A + (1 - X) \Delta \bar{H}_B - \Delta H_{A_x B_{1-x}} + X L_A + (1 - X) L_B}{X \Delta \bar{S}_A + (1 - X) \Delta \bar{S}_B - \Delta S_{A_x B_{1-x}} + X \frac{L_A}{T_A} + (1 - X) \frac{L_B}{T_B}} \quad (195)$$

En différenciant, par rapport à x_A^ℓ et T , la combinaison des équations (192), (193) et (194) et en appliquant la relation de Gibbs-Duhem (125), l'expression suivante est obtenue :

$$\frac{dT}{dx_A} = \left(\frac{x_A^\ell}{1 - x_A^\ell} - \frac{X}{1 - X} \right) \frac{\partial \Delta \bar{G}_A^\ell}{\partial x_A^\ell} / D \quad (196)$$

avec :

$$D = (\Delta \bar{S}_A^\ell - \Delta S_A) [x_A^\ell / (1 - x_A^\ell)] + (\Delta \bar{S}_B^\ell - \Delta S_B) + (\Delta S_{A_x B_{1-x}}^f / X_B) \quad (197)$$

ΔS_A , ΔS_B et $\Delta S_{A_x B_{1-x}}^f$ représentent les entropies de fusion des constituants A, B et $A_x B_{1-x}$. Lorsque $x_A^\ell \rightarrow X$ donc $T \rightarrow T_{A_x B_{1-x}}$ (température de fusion de $A_x B_{1-x}$), le dénominateur se réduit à $(L_{A_x B_{1-x}}) / (1 - X)$, grandeur finie. Comme pour un grand nombre de

systèmes $\partial \Delta \bar{G}_A^\ell / \partial x_A^\ell$ est finie, la pente de la tangente au liquidus pour la composition stœchiométrique est nulle. Cet exemple illustre le théorème de Gibbs-Konovalov.

La différentiation par rapport à x_A de la relation générale (196) montre que pour la température de fusion T_f du composé :

$$\left[\frac{d^2 T}{dx_A^2} = - \frac{RT_{A_x B_{1-x}}^2}{X_{B_{1-x}} L_{A_x B_{1-x}}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial x_A} \right]_{X, T_{A_x B_{1-x}}} \quad (198)$$

La connaissance du diagramme d'équilibre de phases, comme celle des grandeurs thermodynamiques de la phase liquide, permettent donc d'estimer la chaleur latente de fusion du composé.

Le calcul qui vient d'être développé peut être étendu à un système présentant une solution solide intermédiaire, l'exploitation des résultats obtenus étant beaucoup plus délicate.

Ces quelques exemples d'exploitation du diagramme d'équilibre de phases montrent que ces derniers sont une source supplémentaire de données thermochimiques. Pour les systèmes polyconstitués, un développement analogue peut être effectué, la limitation étant uniquement due soit au manque de données, soit à la complexité du calcul numérique.

Les grandeurs thermodynamiques des différentes phases existantes dans les systèmes binaires sont d'une importance primordiale à l'heure actuelle car elles sont la base de toute estimation tant des

grandeurs thermodynamiques que du diagramme d'équilibre de phases des systèmes polyconstitués. Il semble, en effet, impossible dans le proche avenir que des études expérimentales systématiques soient menées pour décrire d'une manière thermodynamique les propriétés de ces systèmes. Pour 11 éléments d'intérêt industriel, un calcul combinatoire montre qu'il existe 55 systèmes binaires mais 165 et 330 systèmes ternaires et quaternaires. Ces quelques nombres justifient d'une part l'intérêt que les expérimentateurs ont porté à l'étude des systèmes binaires et d'autre part le développement qui est constaté à l'heure actuelle dans la prévision de ces grandeurs pour des systèmes polyconstitués.

Comme l'information expérimentale sur ces dernières demeure relativement limitée, elles sont estimées à partir des systèmes binaires limitrophes. L'organigramme présenté figure 7 présente une méthodologie pour toute estimation des diagrammes d'équilibre de tels systèmes.

Les informations expérimentales, tant des systèmes binaires que des systèmes d'ordre supérieur, doivent être compilées, critiquées, la compatibilité entre les différentes données devant être vérifiée. Cette étape implique entre autres l'utilisation des relations d'équilibre qui sont résolues numériquement, les résultats étant présentés sous différentes formes graphiques.

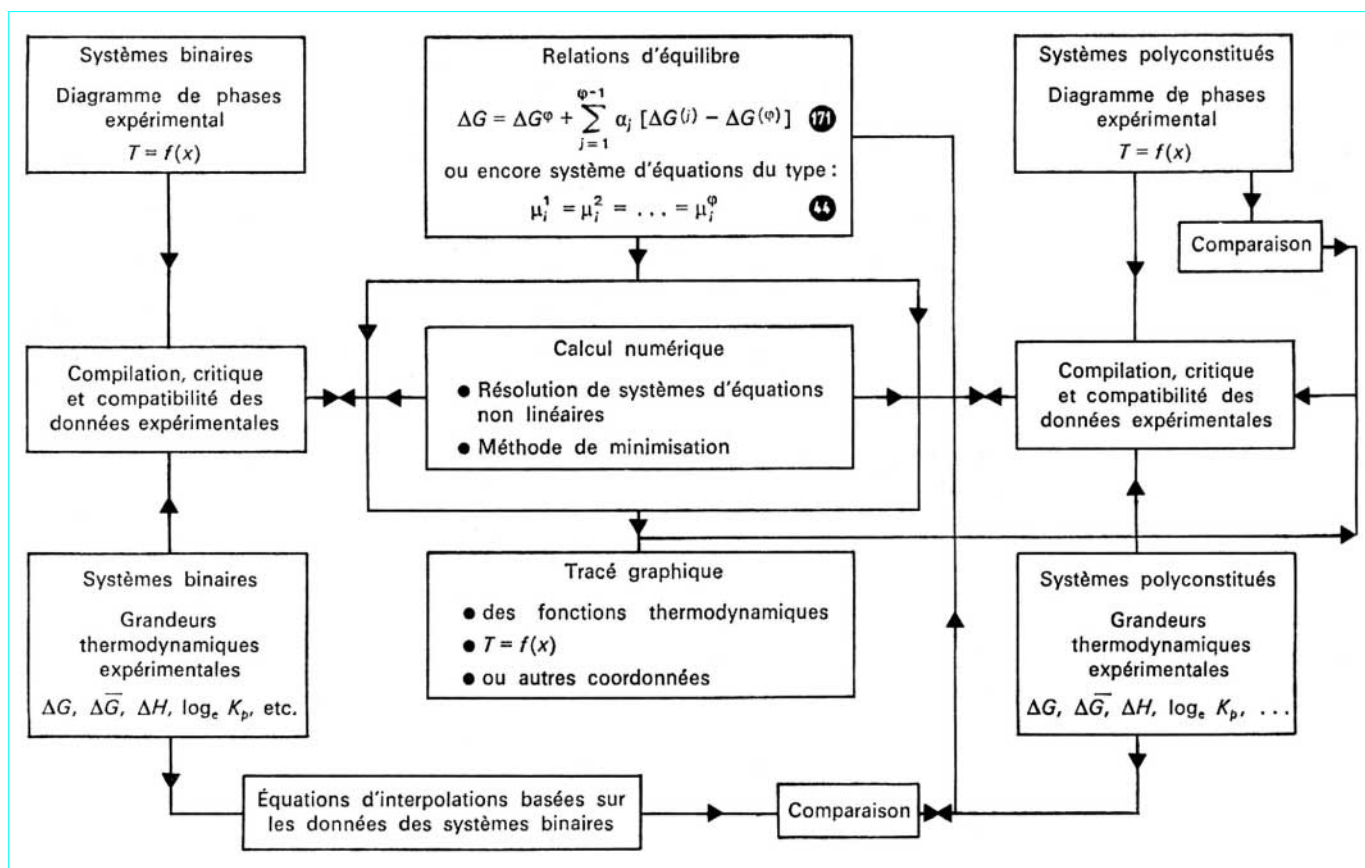


Figure 7 – Organigramme présentant les différentes étapes du calcul des diagrammes des systèmes binaires et polyconstitués [pour les relations d'équilibre, se reporter aux relations (171) et (44)]

Ces grandeurs thermodynamique de mélange des phases condensées polyconstituées peuvent être estimées en employant différentes équations établies généralement sur les données des systèmes binaires limitrophes. Ainsi est-il possible de calculer les compositions de phases à l'équilibre à l'aide de l'équation (171) ou de l'équation (44) en remplaçant l'enthalpie libre de mélange ou partielle par une expression analytique.

À titre d'exemple, la figure 8 représente la section isotherme à 1 203 K du système **Cu-Ni-Cr** dont les grandeurs thermodynamiques de mélange des différentes phases publiées par Meijering [10] sont représentées par les équations suivantes :

$$\Delta G^{cc} = 4,184 RT [x_{Ni} \ln x_{Ni} + (1 - x_{Ni}) \ln (1 - x_{Ni}) - 2 x_{Ni} (1 - x_{Ni}) + 4,65 x_{Ni} - 1,55] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^{cfc} = 4,184 RT [x_{Ni} \ln x_{Ni} + x_{Cr} \ln x_{Cr} + x_{Cu} \ln x_{Cu} - 2 x_{Ni} x_{Cr} + 0,5 x_{Ni} x_{Cu} + 4,15 x_{Cr} x_{Cu}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et $\Delta G_{Cr}^{cc \rightarrow cfc} = -1,7 \times 4,184 RT \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le diagramme calculé, comparé aux résultats expérimentaux, montre un accord satisfaisant malgré les hypothèses simplificatrices introduites pour décrire les propriétés thermodynamiques des différentes phases.

2.2.3 Systèmes métal-métal-gaz

Le formalisme de calcul des diagrammes d'équilibre de phases est également applicable aux systèmes métal-métal-gaz. En fait, le cas traité à titre d'exemple concerne l'équilibre d'une solution binaire solide homogène $A_x B_{(1-x)}$ sans dissolution d'oxygène dans cette phase avec une solution solide $(A_z B_{1-z})O$. Dans la pratique, les grandeurs thermodynamiques sont généralement déterminées pour une phase donnée, et elles sont référées pour la phase métallique dans le système de référence métal pur, et pour le mélange d'oxyde dans le système de référence oxyde *stœchiométrique*. L'approche la plus rationnelle est donc de considérer le système solution métallique - solution d'oxydes par rapport aux éléments A-B-O, leurs fractions atomiques étant désignées par y.

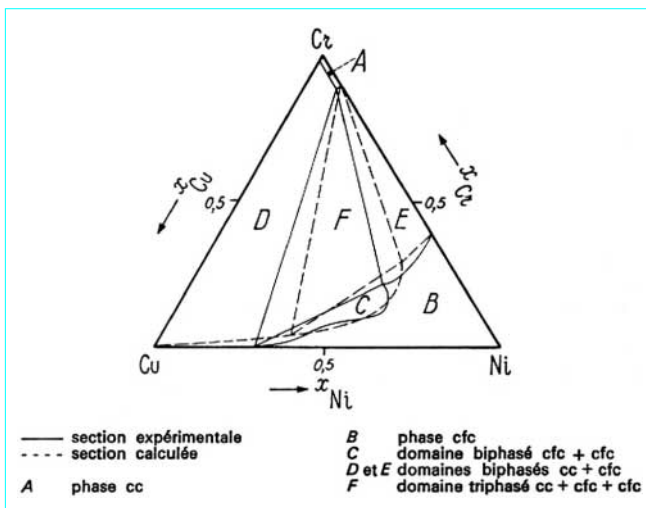


Figure 8 – Système Cu-Ni-Cr : section isotherme à 1 203 K

— Pour la solution A, B binaire, l'enthalpie libre de mélange ΔG (comme ΔH et ΔS) dépend donc des fractions molaires ternaires telles que :

$$x_B = y_B, \quad x_A = y_A \quad \text{avec} \quad y_O = 0$$

— Pour la solution solide $(A_z B_{1-z})O$, les relations entre les fractions molaires z et fractions atomiques y sont telles que :

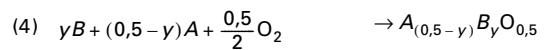
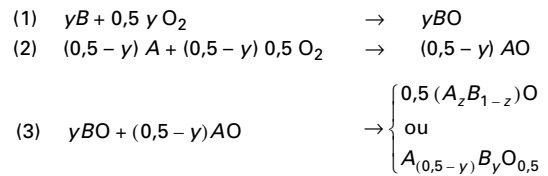
$$y_A = 0,5 z$$

$$y_B = 0,5 (1 - z)$$

et

$$y_O = 0,5$$

Les grandeurs thermodynamiques de cette solution, référées au système AO - BO peuvent être traduites dans le système A-B-O en considérant le cycle suivant où $y = y_B$:



L'enthalpie libre de mélange ΔG (ou ΔH ou ΔS) de la réaction de mélange (4) est donc égale à :

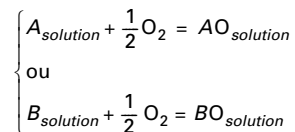
$$\Delta G_{(4)} = y \Delta G_{BO}^0 + (0,5 - y) \Delta G_{AO}^0 + \Delta G_{(3)}$$

ΔG_{AO}^0 et ΔG_{BO}^0 représentent respectivement l'enthalpie libre de formation des oxydes AO et BO dans les conditions standard.

$\Delta G_{(3)}$ représente l'enthalpie libre de mélange de la solution d'oxyde si cette solution est supposée idéale soit :

$$\begin{aligned} \Delta G_{(3)} &= 0,5 RT [z \ln z + (1 - z) \ln (1 - z)] \\ &= RT [-0,5 \ln 0,5 + y_A \ln y_A + y_B \ln y_B] \end{aligned}$$

Il est alors possible en utilisant la relation (176) de calculer les compositions à l'équilibre y_A et y_{AO} (donc y_B et y_{BO}) pour une température donnée ; une section isotherme est schématisée sur la figure 9a. Les lignes joignant les compositions à l'équilibre définissent un système biphasé. Il est intéressant de connaître la pression partielle de l'oxygène à l'équilibre. Il suffit de considérer la réaction d'équilibre :



dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \ln a_{AO} - \ln a_A - \frac{1}{2} \ln p_{O_2}$$

ou, compte tenu des hypothèses sur les interactions des deux solutions :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT} = \ln y_{AO} - \ln y_A - \frac{1}{2} \ln p_{O_2}$$

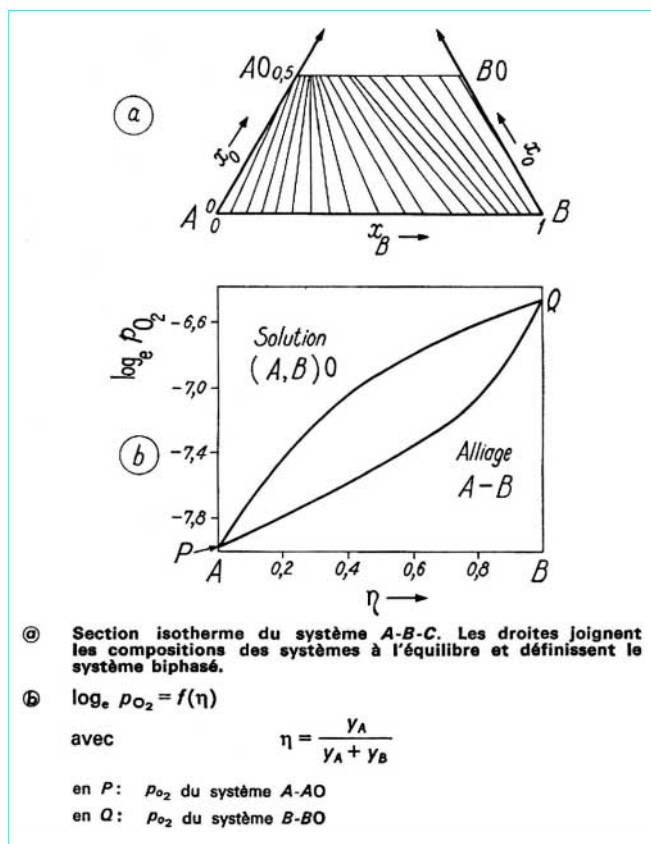


Figure 9 – Système A-B-O

En choisissant comme variable $\eta = y_B/(y_A + y_B)$, la fonction représentative de $\log_e p_{O_2} = f(\eta)$ à une température donnée est schématisée sur la figure 9b. Cette manière de représenter le diagramme ternaire dans de telles coordonnées est intéressante car elle permet de suivre l'évolution de deux phases en fonction de la pression partielle d'oxygène qu'il est actuellement facile de modifier et contrôler au moyen des pompes et des jauges à oxygène utilisant des électrolytes solides en zircon stabilisée.

3. Conclusion

La résolution des systèmes d'équations traduisant l'équilibre d'un système comportant des phases différentes, chacune d'elles étant formée de plusieurs constituants, nécessite d'exprimer la variation d'enthalpie ou d'entropie de formation ou de mélange de chacune des phases. Or, une part négligeable est réservée dans cet article à la détermination expérimentale de telles grandeurs. De même, nulle description des différents modèles d'interaction qui permettent la description ou l'estimation des grandeurs de mélange des solutions n'est faite.

À part l'exemple simple des équilibres entre phases condensées supposées stœchiométriques en équilibre avec deux gaz qui a été traité paragraphe 2.2.1, la formulation de tous les autres équilibres faisant intervenir la composition conduit obligatoirement à un système d'équations non-linéaires. La résolution est grandement facilitée par les progrès réalisés en analyse numérique.

Toutefois, le problème le plus crucial demeure la recherche de la donnée. Malgré les nombreux travaux qui sont menés à travers le monde, les informations expérimentales demeurent dispersées, et sont généralement présentées sous des formes différentes. Le développement actuel de banques de données numériques essaie de pallier cet inconvénient majeur.

Le lecteur trouvera dans [Doc. A 226] présentée sous une forme analytique les ouvrages de base relatifs d'une part à la thermodynamique générale, et d'autre part aux compilations des données thermodynamiques de composés ou d'alliages ainsi que les diagrammes d'équilibre de phases.

Thermodynamique chimique

Application aux équilibres complexes

par **Ibrahim ANSARA**

Maître de Recherche au CNRS, Laboratoire de Thermodynamique
et de Physico-chimie Métallurgiques INP, ENSEEG (Saint-Martin d'Hères)

Bibliographie

Références

- [1] DARKEN (L. S.) et GURRY (R. V.). – *Physical chemistry of metals*. McGraw Hill (1953).
- [2] BELTON (G. R.) et FRUEHAN (R. J.). – *J. Phys. Chem. (USA)*, 71, 1403 (1967).
- [3] DARKEN (L. S.). – *J. Am. Chem. Soc. (USA)*, 72, 2909 (1950).
- [4] WAGNER (C.). – *Thermodynamics of alloys*. Addison-Wesley Press (1952).
- [5] SCHUMANN (R.). – *Acta Met.*, 3, 209. 209 (1955).
- [6] GOKCEN (N. A.). – *J. Phys. Chem. (USA)*, 64, 401 (1960).
- [7] POURBAIX (M.). – *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. Gauthier Villars (1963).
- [8] KELLOG (H. H.). – *Trans. Met. Soc. AIME. (USA)*, 230, 1622 (1964).
- [9] KAUFMAN (L.) et NESOR (H.). – *Treatise on solid state chemistry*. Éd. N.B. Hannay, Plenum Press (1975).
- [10] MEIJERING (J.). – *Acta Met.* 5, 257. 257 (1957).
- [11] NAGAMORI (M.) et HABASHI (F.). – *Met. Trans. (GB)*, 5, 523 (1974).

Thermodynamique chimique

- PRIGOGINE (I.) et DEFAY (R.). – *Thermodynamique chimique*. Dunod (1950).
- LEWIS (G. N.) et RANDALL (H.). – *Thermodynamics*. McGraw Hill (1961).
- GUGGENHEIM (E. A.). – *Thermodynamique*. Dunod (1965).
- EMSCHWILLER (G.). – *Chimie physique*. Tome 1, Presses Universitaires de France (1951).
- GUGGENHEIM (E. A.). – *Thermodynamics*. North Holland Publ. Co. (1967).
- GASKELL (D. R.). – *Introduction to metallurgical thermodynamics*. McGraw Hill (1973).
- LUMSDEN (J.). – *Thermodynamics of alloys*. Academic Press (1966).
- WAGNER (C.). – *Thermodynamics of alloys*. Addison-Wesley Press (1952).
- MACKOWIAK (J.). – *Physical chemistry for metallurgists*. George Allen and Unwin (1965).
- HAASE (R.). – *Thermodynamik der Mischphasen*. Springer Verlag (1950).
- RICHARDSON (F. D.). – *Physical chemistry of melts in metallurgy*. Vol. 1 et 2, Academic Press (1974).
- DARKEN (L. S.) et GURRY (R. V.). – *Physical chemistry of metals*. McGraw Hill (1953).
- PRINCE (A.). – *Alloys phase equilibria*. Elsevier Publ. Co. (1966).

KAUFMAN (L.) et BERNSTEIN (H.). – *Computer calculation of phase diagrams*. Academic Press (1970).

Techniques expérimentales

- SKINNER (H. A.). – *Experimental thermochemistry*. Vol. 1 et 2, Interscience Publ (1962).
- Développements récents de la microcalorimétrie et de la thermogénèse*. Colloques Internationaux du CNRS n° 156, Marseille, 29 juil.-30 août 1965; CNRS (1967).
- McCULLOUGH (J. P.) et SCOTT (D. W.). – *Experimental thermodynamics*. Vol. 1 *Calorimetry for non-reacting systems*. Butterworths (1968).
- RAPP (R. A.). – *Physicochemical measurements in metals research*. Vol. IV, Parties 1 et 2, Interscience Publishers (1970).
- MARGRAVE (J. L.). – *The characterization of high temperature vapors*. Wiley and Sons (1967).
- KUBASCHEWSKI (O.), EVANS (E. LL.) et ALCOCK (C. B.). – *Metallurgical thermochemistry*. 4th ed. Pergamon Press (1967).
- BOCKRIS (J. O'M.), WHITE (J. L.) et MACKENZIE (J. D.). – *Physicochemical measurements at high temperatures*. Butterworth Sci. Publ. (1959).

Recueils de données thermodynamiques

- SCHICK (H. L.). – *Thermodynamics of certain refractory compounds*. Vol. 1 et 2, Academic Press (1966).
- Selected values of chemical thermodynamic properties*. Circular of the NBS n° 500 US, Dept. of Commerce NBS.
- MILLS (K. C.). – *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*. Butterworths (1974).
- STULL (D. R.) et PROPHET (H.). – *Janaf thermochemical tables*. 2nd ed. NSRDS-NBS, 37, US Government Printing Office (1971).
- CHASE (M. W.), CURNUTT (J. L.), PROPHET (H.), McDONALD (R. A.) et SYVERUD (A. N.). – *Janaf thermochemical tables*. 1975 Supplement J. Phys. Chem. Ref. Data (USA), 4, n° 1, p. 1-175 (1975).
- CHASE (M. W.), CURNUTT (J. L.), HU (A. T.), PROPHET (H.), SYVERUD (A. N.) et WALKER (L. C.). – *Janaf thermochemical tables*. 1974 Supplement J. Phys. Chem. Ref. Data (USA), 3, n° 2, p. 311-480 (1974).
- HULTGREN (R.), DESAI (P. D.), HAWKINS (D. T.), GLEISER (M.), KELLEY (K. K.) et WAGMAN (D. D.). – *Selected values of the thermodynamic properties of the elements*. Amer. Soc. for Metals (1973).

HULTGREN (R.), DESAI (P. D.), HAWKINS (D. T.), GLEISER (M.) et KELLEY (K. K.). – *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Amer. Soc. for Metals (1973).

HULTGREN (R.), DESAI (P. D.), HAWKINS (D. T.) et GLEISER (M.). – *The Metallurgy of copper*. INCRA et NSDRS (1971).

KUBASCHEWSKI (O.) et CATTERALL (J. A.). – *Thermochemical data of alloys*. Pergamon (1956).

KUBASCHEWSKI (O.), EVANS (E. LL.) et ALCOCK (C. B.). – *Metallurgical thermochemistry*. 4th ed. Pergamon (1967).

SMITHELLS (C. J.). – *Metals pergamon book*. Vol. 2, 4th ed., Plenum Press (1967).

RAND (M. H.), LIVEY (D. T.), FESCHOTTE (P.), NOWOTNY (H.), SEIFERT (K.) et FERRO (R.). – *Plutonium physicochemical properties of compounds and alloys*. (Ed. O. Kubaschewski) IAEA (1966).

LAVRENTEV (V. I.), GERASSIMOV (Ya. I.), FESCHOTTE (P.), LIVEY (D. T.), Von GOLDBECK (O.), NOWOTNY (H.), SEIFERT (K.), FERRO (R.) et DRAGOO (A. L.). – *Niobium : physicochemical properties of compounds and alloys*. (Ed. O. Kubaschewski) IAEA (1968).

GERASSIMOV (Ya. I.), LAVRENTEV (V. I.), Von GOLDBECK (O.), LIVEY (D. T.), FERRO (R.) et DRAGOO (A. L.). – *Tantalum : physicochemical properties of compounds and alloys*. (Ed. O. Kubaschewski) IAEA (1972).

SPENCER (P. J.), Von GOLDBECK (O.), FERRO (R.), GIRGIS (K.) et DRAGOO (A. L.). – *Beryllium : physicochemical properties of compounds and alloys*. (Ed. O. Kubaschewski) IAEA (1973).

RAND (M. H.), Von GOLDBECK (O.), FERRO (R.), GIRGIS (K.) et DRAGOO (A. L.). – *Thorium : physicochemical properties of compounds and alloys*. (Ed. O. Kubaschewski) IAEA (1975).

BARIN (I.) et KNACKE (O.). – *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer Verlag (1973).

GURVITCH (L. V.) et coll. – *Thermodynamic properties of individual substances*. (Séries de 1962 à 1971) Inst. High Temp, Acad. Sci Moscou, URSS.

Recueils de diagrammes de phases

LEVIN (E. M.), ROBBINS (C. R.) et McMURDIE (H. F.). – *Phase diagrams for ceramists*. Amer. Ceramic Soc. (Supplement 1969) (1964).

HANSEN (M.) et ANDERKO (K.). – *Constitution of binary alloys*. McGraw Hill (1958).

ELLIOTT (R. P.). – *Constitution of binary alloys*. 1st Supplement McGraw Hill (1965).

SHUNK (F. A.). – *Constitution of binary alloys*.
2nd Supplement McGraw Hill (1969).

AGEEV (N. V.). – *Phase diagrams of metallic systems*. (Publié annuellement 1955-1971).
Bureau de l'information Scientifique et Technique (VNITI), Moscou URSS.

GUERTLER (W.), GUERTLER (M.) et ANASTASDIAS (E.). – *A compendium of constitutional ternary diagrams of metallic systems*. TT 69-55069, US Dept. of Commerce, Springfield VA 22151 (1969).

JANECKE (E.). – *Kurzgefasstes Handbuch aller Legierungen*. R. Kiepert Berlin-Charlottenburg (1970).

RUDY (E.). – *Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems compendium of phase diagram data*. Tech. Rep. AFML-TR-65-2, Air Force Lab. Ohio (1969).

TOROPOV (N. A.), BARZAKOVSKI (V. P.), LAPIN (V. V.) et KURTSEVA (N. N.). – *Handbook of phase diagrams of silicate systems*. Vol. 1 : *Binary systems*. TT 71-50050, US Dept. Comm.
