

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS DE DOUBLE DECOMPOSITION EN PHASES SOLIDES

S. GROMB et A. PACAULT

Laboratoire de Chimie-Physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES À L'ÉTAT SOLIDE

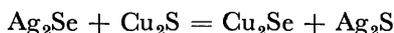
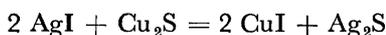
Malgré le nombre élevé de réactions à l'état solide étudiées jusqu'à ce jour, très peu d'équilibres chimiques ont été mis en évidence.

En 1885, Spring¹ crut démontrer par analyse chimique l'existence de l'équilibre:



à température ambiante et sous une pression de 6000 atm. De nombreux auteurs²⁻⁴ contestèrent par la suite les résultats de Spring, sans cependant refaire ses expériences.

Plus tard, en 1929, Tubandt et Reinhold⁵ étudièrent les équilibres suivants à 200°C par la "méthode des pastilles":



Enfin en 1940, Wood et ses collaborateurs⁶ mirent en évidence, par étude aux rayons X, l'équilibre:



obtenu à 400°C.

Ce bref rappel historique montre que le nombre de travaux effectués dans ce domaine est fort restreint.

Examinons les conditions indispensables à la mise en évidence de tels équilibres:

Tout d'abord, pour que l'équilibre soit thermodynamiquement possible, il faut qu'au minimum deux des corps intervenant dans la réaction soient miscibles en toute proportion. L'existence d'une solution solide rend alors le système bivariant.

La valeur absolue de l'enthalpie libre de réaction doit être faible (< 10 kcal), car autrement la mise en évidence d'une constante d'équilibre trop forte ou trop faible nécessiterait le dosage de traces de réaction.

Or le problème du dosage des réactions à l'état solide est particulièrement délicat puisqu'on risque d'altérer la composition du mélange au cours du dosage.

L'analyse aux rayons X devrait être la méthode d'élection. En fait, la faible quantité de l'échantillon analysé, le grand nombre de raies obtenues rendent difficile une interprétation quantitative acceptable.

La " méthode des pastilles " employée par Tubandt et Reinhold semble très précise, mais n'est applicable que dans des cas très particuliers.

Il reste enfin l'analyse chimique par voie humide, dont l'emploi est lié à l'existence d'un solvant sélectif.

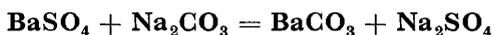
Si l'on ajoute aux difficultés qui viennent d'être énumérées que les réactions entre solides sont lentes, c'est-à-dire que la durée d'obtention d'un équilibre peut varier, suivant les conditions, de quelques heures à des mois, le faible nombre de résultats obtenus dans ce domaine devient explicable.

Nous étudierons successivement les résultats obtenus pour :

2 systèmes bivariants ;

1 système univariant.

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE



Cet équilibre fut étudié par Spring, mais il a été dit plus haut que les résultats de cet auteur furent souvent contestés.

Après la mise au point d'une méthode de dosage convenable⁷, basée sur la dissolution sélective de Na_2SO_4 et Na_2CO_3 par une solution aqueuse à 10 pour cent de carbonate d'ammonium, les expériences de Spring furent refaites.

Aucune trace de réaction n'a été observée à température ambiante, même sous une pression de 14000 atm. Les résultats de Spring ne peuvent donc s'expliquer que par l'intervention d'une réaction au cours du dosage.

Vu la faible valeur de l'enthalpie libre de réaction calculable à partir des tables de constantes⁸,

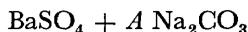


et l'existence d'une solution solide $\text{Na}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ en toute proportion à haute température⁹⁻¹², nous avons pensé que l'équilibre était possible à haute température.

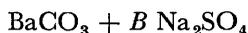
Les expériences furent ainsi menées : deux grammes de mélange poudreux étaient introduits dans un creuset de platine et portés à la température désirée. En cours d'expérience, les mélanges étaient plusieurs fois sortis du four pour être broyés au mortier afin de renouveler les surfaces de contact. La durée de l'obtention de l'équilibre variait de quelques heures à deux mois suivant la nature des mélanges et la température de l'expérience. Cet équilibre était déterminé par la limite commune de deux réactions inverses.

DOUBLE DECOMPOSITION EN PHASES SOLIDES

Deux séries d'expériences ont d'abord été faites à 700°C, la première sur les mélanges de composition initiale:



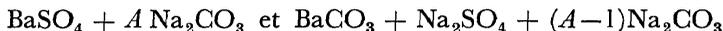
la seconde sur les mélanges:



A et B étant compris entre 0 et 5.

Étude de la réaction $\text{BaSO}_4 + A \text{Na}_2\text{CO}_3$ à 700°C

L'équilibre a été mis en évidence au moyen de deux mélanges inverses:



Soit ρ le rapport du nombre de moles BaCO_3 à l'équilibre au nombre total d'ions SO_4^{2-} de mélange, si l'on suppose qu'il se forme seulement la solution solide $\text{Na}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ et que celle-ci est parfaite, la constante d'équilibre relative aux fractions molaires s'exprime par:

$$K_x = \frac{x_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{x_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = \frac{\rho}{A - \rho} = K$$

soit

$$\rho = \frac{K}{K + 1} A$$

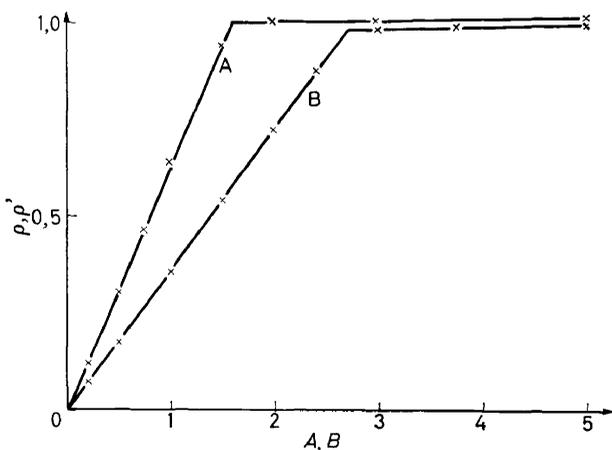


Figure 1. A, $\text{BaSO}_4 + A \text{Na}_2\text{CO}_3$ à 700°C; B, $\text{BaCO}_3 + B \text{Na}_2\text{SO}_4$ à 700°C

Donc ρ doit varier linéairement avec A . La courbe A de la Figure 1 représente la courbe expérimentale $\rho = f(A)$. Cette courbe est une droite jusqu'à $A = 1,6$ environ. La mesure de la pente de cette droite a donné:

$$K = 1,70$$

Étude de la réaction $\text{BaCO}_3 + B \text{Na}_2\text{SO}_4$ à 700°C

Les deux mélanges inverses ont été étudiés :



Appelons ρ' le rapport du nombre de moles de BaSO_4 à l'équilibre au nombre d'ions CO_3^{2-} total dans le mélange.

On peut montrer facilement que :

$$\rho' = \frac{1}{K+1} B$$

Effectivement la courbe B de la *Figure 1* montre que les points expérimentaux s'alignent jusqu'à $B = 2,6$ environ, suivant une droite dont le coefficient angulaire a donné :

$$K = 1,76$$

Interpretation des résultats

Par deux séries de mélanges de compositions différentes, nous avons trouvé pour la constante d'équilibre :

$$K = 1,70$$

$$K = 1,76$$

soit
$$K = 1,73 \pm 0,03$$

Par conséquent les points de la courbe A caractérisée par :

$$\rho = \frac{K}{K+1} A = \frac{1,73}{1+1,73} A = \frac{1}{1,58} A \text{ et } 0 < \rho \leq 1$$

doivent être alignés jusqu'à $A = 1,58$, mais pour $A \geq 1,58$, ρ ne peut être égal qu'à l'unité. Effectivement, pour $A = 2, 3, 5$, la réaction a été complète.

De même, à partir de $B = 2,73$, la réaction doit être complète. En fait, des difficultés de dosage n'ont pas permis de déterminer ρ' avec précision. Des expériences sont actuellement en cours pour résoudre cette difficulté.

Calcul de l'enthalpie de réaction

Si l'on suppose la solution solide parfaite, l'enthalpie libre de réaction est liée à K par la formule :

$$\Delta G^\circ = -RT \log_e K$$

A 700°C , $K = 1,73 \pm 0,03$, d'où $\Delta G_{700^\circ\text{C}}^\circ = -(1065 \pm 34) \text{ cal}$

Le calcul à partir des tables⁸ de l'enthalpie libre de formation donne :

$$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = -1200 \text{ cal}$$

DOUBLE DECOMPOSITION EN PHASES SOLIDES

Les résultats expérimentaux sont donc en bon accord avec les résultats obtenus par le calcul puisqu'on peut admettre⁷ que ΔG° d'une réaction à l'état solide varie peu avec la température et surtout que l'imprécision sur la valeur de ΔG° calculée à partir des tables s'élève à quelques kilocalories.

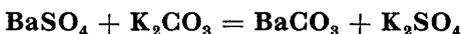
Des expériences plus sommaires ont été faites sur les mélanges équimoléculaires à 600°C et 500°C:

$$\text{à } 600^\circ\text{C} \quad K' = 1,95$$

$$\text{à } 500^\circ\text{C} \quad K' = 1,98$$

La faible valeur de l'enthalpie de réaction, $\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -1,7$ kcal, calculable à partir des tables explique parfaitement la faible variation de K avec la température.

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE



L'existence d'une solution solide $\text{K}_2(\text{SO}_4, \text{CO}_3)$ à haute température¹⁰ permettant la formation d'un équilibre, cette réaction a été étudiée par la même technique expérimentale que celle décrite précédemment.

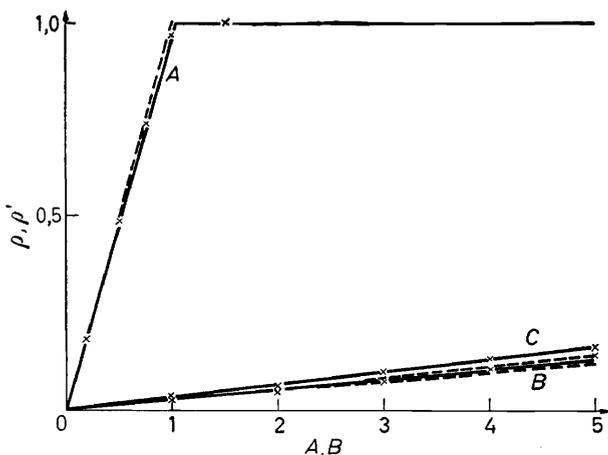


Figure 2. A, $\text{BaSO}_4 + A \text{K}_2\text{CO}_3$ à 650°C; B, $\text{BaCO}_3 + B \text{K}_2\text{SO}_4$ à 650°C; C, $\text{BaCO}_3 + B \text{K}_2\text{SO}_4$ à 700°C

Équilibre à 650°C

La droite A de la Figure 2 rend compte des résultats obtenus au moyen des mélanges:



Le coefficient angulaire de la droite A permet de calculer:

$$K_1 = 50$$

La droite B de la même figure a été obtenue avec les mélanges :



Son coefficient angulaire a donné :

$$K_2 = 36,0$$

En fait, la constante K_1 déterminée à partir de la droite A est très imprécise puisque un très faible changement de pente de cette droite entraîne une grande variation sur K_1 ; ainsi la droite représentée en tirets qui est presque confondue avec la droite A correspondrait à une constante $K'_1 = \infty$.

Par contre, les deux droites en tirets contenant la droite B ont donné :

$$K_2 = 36 \pm 3$$

C'est donc cette dernière valeur que nous adopterons pour la constante d'équilibre à 650°C :

$$K_{650^\circ} = 36 \pm 3$$

Équilibre à 700°C

La courbe C a été obtenue avec les mélanges (B). La pente de la droite donne* :

$$K_{700^\circ} = 29 \pm 2$$

Calcul des fonctions thermodynamiques

Si l'on suppose la solution solide $\text{K}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ parfaite, on peut calculer l'enthalpie libre de réaction à partir des constantes d'équilibres déterminées expérimentalement :

$$\Delta G_{650^\circ\text{C}}^\circ = -(6610 \pm 160) \text{ cal}$$

$$\Delta G_{700^\circ\text{C}}^\circ = -(6470 \pm 140) \text{ cal}$$

L'absence de données sur le carbonate de potassium ne permet pas le calcul de ΔG° à partir des tables, par contre on peut vérifier que, comme pour la plupart des réactions à l'état solide⁷ :

$$\Delta G_T^\circ \simeq \Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ \simeq \Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ$$

En effet, à partir des tables, on obtient :

$$\Delta H_{25^\circ\text{C}}^\circ = -9800 \text{ cal}$$

On obtient aussi le même ordre de grandeur en calculant ΔH° à partir de $K_{650^\circ\text{C}}$ et $K_{700^\circ\text{C}}$ au moyen de la formule :

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

qui donne

$$\Delta H^\circ = -9000 \text{ cal}$$

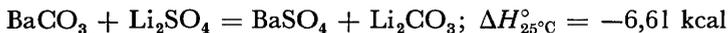
* Dans un mémoire antérieur (*Compt. rend.* **247**, 451 (1958)) la valeur $K = 28 \pm 2$ a été donnée. La valeur $K = 29 \pm 2$ semble meilleure.

DOUBLE DECOMPOSITION EN PHASES SOLIDES

ÉTUDE DE LA RÉACTION



L'absence de solution solide $\text{Li}_2(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$ est connue déjà depuis fort longtemps¹⁰. Le calcul de l'enthalpie de réaction* à partir des tables donne:



Par conséquent, contrairement aux réactions précédemment étudiées avec le sodium et le potassium, cette réaction:

–doit se faire dans le sens de la formation du sulfate de baryum, car $\Delta G^\circ \simeq \Delta H^\circ < 0$;

–doit se faire complètement puisque le mélange des quatre sels constitue un système univariant.

Afin de vérifier ces résultats, divers mélanges ont été étudiés à 530°C (la température de fusion la plus basse est 540°).

Les mélanges $\text{BaSO}_4 + A \text{Li}_2\text{CO}_3$ n'ont donné aucune trace de réaction au bout de quinze jours. Par contre, les mélanges $\text{BaCO}_3 + B \text{Li}_2\text{SO}_4$ ont réagi entièrement dans les mêmes conditions. Ces expériences confirment donc que le système constitué par les quatre sels BaSO_4 , BaCO_3 , Li_2SO_4 , Li_2CO_3 est bien un système univariant.

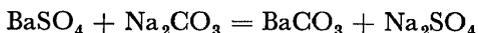
CONCLUSION

Il ressort de l'étude précédente que des équilibres thermodynamiques peuvent être obtenus à l'état solide.

La détermination de la constante de ces équilibres permet d'atteindre les fonctions d'état de la transformation. Les valeurs ainsi déterminées et celles obtenues par d'autres voies et rassemblées dans des tables sont suffisamment voisines pour qu'on puisse admettre que les grandeurs d'excès de ces transformations sont négligeables et qu'en conséquence les systèmes en réaction se comportent sensiblement comme des systèmes parfaits. Des études en cours confirment encore ce point de vue.

Enfin, l'étude des réactions à l'état solide permet de détecter l'existence de solutions solides.

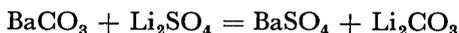
Ainsi les résultats obtenus pour les réactions:



permettent d'affirmer que dans chaque cas il n'y a qu'une seule solution solide formée, respectivement:



Par contre, au cours de la réaction:



il n'y a pas formation de solution solide.

* L'enthalpie libre ne peut être calculée à cause du manque de données sur le sulfate de lithium.

Bibliographie

- ¹ W. Spring. *Bull. soc. chim., France*, **44**, 166 (1885); **46**, 299 (1886)
- ² J. Johnston et L. H. Adams. *Am. J. Sci.*, **35**, 205 (1913)
- ³ D. Balarew. *Z. anorg. Chem.*, **134**, 117 (1924)
- ⁴ G. Tammann. *Z. anorg. Chem.*, **149**, 21 (1925)
- ⁵ C. Tubandt et H. Reinhold. *Z. phys. Chem. (Leipzig) A.*, **140**, 291 (1929)
- ⁶ H. Link et L. J. Wood. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2320 (1938); **62**, 766 (1940)
- ⁷ Voir S. Gromb. Thèse de spécialité, Bordeaux, juillet (1958)
- ⁸ F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe "Selected values of chemical thermodynamic properties", *Nat. Bur. Standards (U.S.) Circ. No. 500* (1952)
- ⁹ H. Le Chatelier. *Compt. rend.*, **118**, 350 et 709 (1894)
- ¹⁰ M. Amadori. *Atti reale accad. Lincei*, **21**, 483 (1912)
- ¹¹ S. Z. Makarov et S. N. Krasnikov. *Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshchei Neorg. Khim. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **27**, 268 (1956)
- ¹² A. N. Khlapova et E. E. Burovaya. *Zhur. Neorg. Khim.* **2**, 1864 (1957)
A. N. Khlapova. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **119**, 1167 (1958)