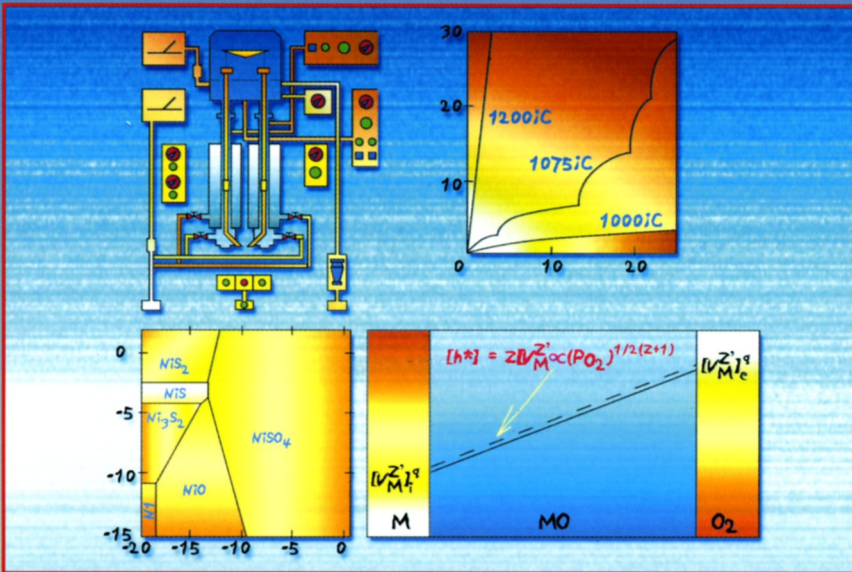


LES MÉCANISMES DE LA CORROSION SÈCHE

UNE APPROCHE CINÉTIQUE



P. SARRAZIN, A. GALERIE, J. FOULETIER

*LES MÉCANISMES
DE LA CORROSION
SÈCHE*
une approche cinétique

P. Sarrazin
A. Galerie
J. Fouletier



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

MONOGRAPHIES DE MATÉRIALOGIE

Directeur de collection : Jean PHILIBERT

Ouvrages déjà parus

Mécanique de la rupture	D. Miannay
Les quasicristaux, matière à paradoxes	C. Janot et J.-M. Dubois
Physique et ingénierie des surfaces	A. Cornet et J.-P. Deville
Les polymères, de la molécule à l'objet	M. Carrega

ISBN : 2-86883-472-8

ISSN : 1275-3807

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© EDP Sciences 2000

Préface

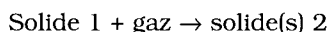
Un ouvrage de plus sur l'oxydation des métaux pourrait-on penser de façon rapide au premier abord. En fait, de tels ouvrages, il en existe peu et ils sont essentiellement en langue anglaise. En langue française, si on exclut les livres consacrés à la cinétique hétérogène en général et ceux plus généraux dévolus à la métallurgie ou à la science des matériaux qui comportent un chapitre sur l'oxydation, c'est seulement le troisième livre sur une période de quarante ans environ publié en France. En effet le célèbre ouvrage en deux tomes, sur « l'oxydation des métaux » réalisé sous la direction scientifique du professeur Jacques Benard avec la contribution d'autres éminents spécialistes fut édité chez Gauthier-Villars en 1962 ; il fallut attendre vingt-sept ans pour voir un nouvel ouvrage collectif sur la « Corrosion des matériaux à haute température » paru aux Éditions de Physique (EDP Sciences) qui faisait suite à une école d'hiver du CNRS ; l'un des contributeurs est d'ailleurs l'un des trois auteurs de l'ouvrage qui fait l'objet de cette préface (A.G.) ce qui montre la continuité de la démarche éditoriale et prouve aussi l'existence d'une école française de la corrosion. Or, les travaux de recherche et développement consacrés à l'oxydation des métaux ont connu beaucoup de progrès et un livre faisant le point des connaissances méritait d'y être consacré.

En effet, l'oxydation des métaux et alliages, encore appelée corrosion sèche, même si l'atmosphère peut contenir des traces de vapeur d'eau dont le rôle est très important, est un phénomène majeur qui intervient dans l'emploi des matériaux métalliques à haute température ; les domaines concernés sont nombreux que ce soit dans la production et la transformation d'énergie, dans le transport, dans la transformation des demi-produits, dans l'incinération des ordures ménagères et industrielles, etc., tous impliqués dans l'industrie moderne. C'est un enjeu technologique et économique que de prévenir et de maîtriser les dégradations résultant de la réactivité à haute température des matériaux avec leur environnement (chimique, mécanique, thermique, etc.). Seule une approche rigoureuse et donc scientifique à travers des études paramétrées peut permettre d'apporter une réponse efficace.

Dans l'étude des phénomènes de corrosion trois questions peuvent être posées pour un système matériau-milieu :

- 1) y a-t-il corrosion ?
- 2) si oui à quelle vitesse ?
- 3) si oui comment ?

La réponse à la question 1 est de nature thermodynamique ; elle est aisée si on considère une atmosphère pure (oxygène par exemple) et un métal pur ; elle devient plus difficile pour des systèmes complexes ; des travaux récents ont montré que c'était encore possible en ayant recours à des modèles simplifiés mais réalistes. La question 2 est relative à la cinétique. Quant à la question 3, elle a trait aux mécanismes de corrosion et est donc liée à la morphologie, à la structure et à la composition des phases fournies. Rappelons qu'il s'agit d'un phénomène hétérogène impliquant plusieurs phases selon la réaction :



C'est à ces trois questions, dans le cas de la corrosion à haute température, que se sont consacrés les auteurs de ce nouveau livre. Leur grand mérite est de faire le point en termes clairs tenant compte des avancées les plus récentes et de montrer l'importance de la morphologie des produits de corrosion. Ils ont à juste titre développé plus particulièrement l'approche cinétique ; celle-ci a un double intérêt :

1) Scientifique tout d'abord puisque la cinétique est le reflet des mécanismes de réaction. Cette biunivocité peut d'ailleurs être un outil puissant d'identification des mécanismes d'oxydation ; en effet il convient d'établir des modèles cinétiques et de les comparer aux données expérimentales ;

2) Technologique car la vitesse d'attaque des matériaux métalliques par le milieu agressif environnant doit être prise en compte dès la conception de pièces et de structures devant travailler à haute température. Ceci a d'autant plus d'importance que l'avancement d'une réaction d'oxydation engendre des modifications mécaniques, en termes de contraintes et de déformations, qui doivent être intégrées dès la planche à dessin.

Les paramètres d'influence comme la température et la composition de l'atmosphère sont bien pris en considération. Une attention particulière est portée aux atmosphères contenant du soufre dont on connaît aujourd'hui l'importance sans oublier la vapeur d'eau.

Le lecteur après une description complète, plus académique, des phénomènes trouvera dans le dernier chapitre (chapitre 7) des études de cas, accompagnées d'exercices, fort bien choisis et illustratifs.

On voit donc que la portée de cet ouvrage dépasse largement le cadre de l'enseignement et de la recherche auquel il est destiné en premier lieu ; sa portée est plus générale. Les auteurs, forts de leur expérience pédagogique, ont donné une empreinte très didactique à ce livre dans sa présentation, dans sa composition, dans sa construction, ce qui en rend la lecture accessible à tous quelle que soit la compétence du lecteur sur le sujet.

Souhaitons que cet ouvrage trouve une large audience. Il a tout à fait sa place dans la collection *Matériologie* d'EDP Sciences comme un élément utile en sciences des matériaux. Que les auteurs soient remerciés pour leur contribution utile et de qualité.

G. BÉRANGER, Professeur
Université de Technologie de Compiègne
et à l'École Centrale de Paris
Membre associé du Conseil des Applications
de l'Académie des Sciences

Table des matières

Préface	III
Avant-propos	IX

1 • Thermodynamique de la corrosion sèche

1. Rappels de thermodynamique des solutions	1
1.1. <i>Enthalpie libre molaire partielle, potentiel chimique</i>	1
1.2. <i>Expressions du potentiel chimique</i>	2
1.3. <i>État d'équilibre</i>	5
1.4. <i>Variance</i>	6
1.5. <i>Expression de l'activité en fonction de la pression pour un équilibre phase condensée - phase gazeuse</i>	6
1.6. <i>Les différents types de solutions</i>	7
2. Équilibres gaz - solide	8
2.1. <i>Équilibres mettant en jeu un métal, un corps pur élémentaire gazeux et un solide formé</i>	8
2.2. <i>Solubilité des gaz dans les métaux</i>	22
2.3. <i>Équilibres mettant en œuvre une atmosphère complexe</i>	23
2.4. <i>Équilibres alliages-gaz</i>	25

2 • Aspects expérimentaux de la corrosion sèche

1. Importance pratique de la corrosion sèche	37
2. Techniques expérimentales d'étude	38
2.1. <i>Les réacteurs d'étude</i>	39
2.2. <i>Suivi expérimental de la cinétique de corrosion</i>	40
2.3. <i>Caractérisation des couches de corrosion</i>	54
3. Lois phénoménologiques	71
3.1. <i>Degré d'avancement d'une réaction, loi cinétique, lois de pression et de température</i>	71
3.2. <i>Classification des différentes lois cinétiques</i>	73
3.3. <i>Évolution des lois cinétiques avec la température</i>	75
3.4. <i>Évolution des lois cinétiques avec le temps</i>	76
3.5. <i>Analyse des résultats obtenus</i>	77

3 • Structure des couches formées

1. Introduction	79
2. Défauts à l'origine de la croissance des couches compactes	80
2.1. <i>Défauts ponctuels</i>	80
2.2. <i>Amas et défauts étendus</i>	105
2.3. <i>Courts-circuits de diffusion</i>	108
3. Défauts à l'origine de la croissance des couches poreuses	110
3.1. <i>Contraintes de croissance</i>	110
3.2. <i>Contraintes thermiques</i>	115
3.3. <i>Les mécanismes de dégradation</i>	115
3.4. <i>Formation des couches poreuses</i>	118

4 • Aspect cinétique de la corrosion sèche : formation d'une seule couche compacte

1. Introduction	119
2. Formulation des processus élémentaires	120
2.1. <i>Processus élémentaires d'interphases</i>	120
2.2. <i>Processus diffusionnels</i>	129

3. Calcul de la vitesse des processus élémentaires	130
3.1. <i>Processus d'interphases</i>	130
3.2. <i>Diffusion : flux particuliers</i>	133
4. Système général d'équations	133
4.1. <i>Cas de la semi-conduction P</i>	134
4.2. <i>Cas de la semi-conduction N</i>	135
4.3. <i>Expression de la pression d'équilibre $P_{O_2}^{eq}$ du système M-MO-O₂ en fonction des constantes d'équilibre interfaciales</i>	136
4.4. <i>Système d'équations en régime mixte quasi stationnaire</i>	137
5. Calcul de la vitesse de réaction en régime pur	138
5.1. <i>Étude des régimes purs d'interphases</i>	138
5.2. <i>Étude du régime diffusionnel</i>	149
5.3. <i>Influence de la diffusion par courts-circuits</i>	166
5.4. <i>Influence des impuretés : cas du régime diffusionnel</i>	172
6. Calcul de la vitesse de réaction en régime mixte	181
6.1. <i>Définition</i>	181
6.2. <i>Principe du calcul</i>	181
6.3. <i>Le régime mixte de réaction externe - réaction interne. Un exemple de calcul complet</i>	182
6.4. <i>Le régime mixte de diffusion - demi-réaction interne. Exemple de l'oxydation du silicium</i>	186
6.5. <i>Le régime mixte de sorption - demi-réaction externe</i>	190

5 • Aspect cinétique de la corrosion sèche : formation de couches multiples

1. Introduction	193
2. Formation de plusieurs couches compactes	194
2.1. <i>Plusieurs couches compactes formées dans une même séquence réactionnelle</i>	194
2.2. <i>Deux couches compactes formées par deux séquences réactionnelles parallèles</i>	201
3. Formation de couches poreuses ou partiellement poreuses	205
3.1. <i>Développement d'une couche poreuse sur une couche compacte (modèle de Haycock-Loriers)</i>	205
3.2. <i>Formation de strates</i>	209

6 • Protection contre la corrosion

1. Contrôle de l'atmosphère	213
2. Utilisation des alliages	215
2.1. Introduction	215
2.2. Aspect thermodynamique	216
2.3. Les différents types d'oxydation des alliages binaires	218
2.4. Utilisation des alliages multicomposants	226
3. Protection par revêtements	232
3.1. Les alliages de surface	232
3.2. Les revêtements	243

7 • Études de cas

1. Stœchiométrie et conductivité électrique de NiO	251
2. Stœchiométrie de Nb₂O₅	259
3. Équilibres de phases dans le système Ni-S-O à 900 K	265
4. Propriétés du sulfure de manganèse MnS. Sulfuration du manganèse	275
5. Propriétés de l'oxyde de cobalt CoO. Oxydation du cobalt	286
6. Propriétés de l'oxyde Cu₂O et oxydation du cuivre	297
7. Oxydation du niobium dans l'oxygène ou la vapeur d'eau	304
8. Chloruration du plomb	315
9. Cinétique d'oxydation de l'alliage zircaloy-4	321

Bibliographie	329
----------------------------	-----

Index	331
--------------------	-----

Avant-propos

La corrosion des matériaux à haute température, ou *corrosion sèche*, pose un problème qui intéresse autant les ingénieurs de l'industrie que les chercheurs. D'un point de vue économique, on estime que le quart de la production d'acier est détruit en service par la corrosion. Si la corrosion à haute température ne représente que 3 % des phénomènes de corrosion, la protection contre ce type de corrosion n'en constitue pas moins un enjeu industriel très important. Les problèmes rencontrés pour lutter contre la corrosion résultent souvent d'une méconnaissance des mécanismes, complexes pour la plupart, à l'origine de la dégradation des matériaux. Aussi, l'analyse des phénomènes de corrosion présente, par essence, un caractère pluridisciplinaire puisqu'elle demande des connaissances en métallurgie, en électrochimie, en thermodynamique et cinétique chimique, en chimie et physique du solide, et implique l'utilisation de méthodes de caractérisation des surfaces.

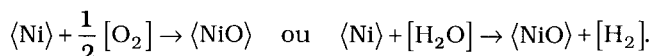
Pendant de nombreuses années, la corrosion des métaux à haute température a été abordée d'un point de vue très empirique. Les « pionniers » de la *cinétique hétérogène* attribuaient alors la différence de comportement des métaux en atmosphère corrosive à une différence de porosité et d'adhérence des oxydes formés. Cependant, cette interprétation ne rendait pas compte de la croissance des couches compactes épaisses. C'est à Carl Wagner que revient le mérite d'avoir proposé une théorie révolutionnaire fondée sur des hypothèses relatives à la structure des cristaux ioniques imparfaits et prévoyant que le transport de matière dans la couche d'oxyde formée pouvait s'effectuer par diffusion des défauts réticulaires à travers les mailles mêmes du réseau cristallin. Depuis ces travaux, de nombreux laboratoires tant universitaires qu'industriels ont consacré une part importante de leur activité à l'étude des mécanismes de corrosion et des méthodes de protection. En France, on peut citer notamment les travaux des professeurs Georges Chaudron à Paris, Jean Besson à Grenoble, Pierre Barret à Dijon, Michel Soustelle à Saint-Étienne, Gérard Béranger à Compiègne.

Actuellement, *High Temperature Corrosion* de Per Kofstad (dont la dernière édition date de 1988) constitue le manuel de référence. Toutefois, cet ouvrage, qui s'adresse à un public d'initiés, ne comporte pas une approche didactique des mécanismes élémentaires mis en jeu. Dans les ouvrages en français, la corrosion sèche n'a été abordée que brièvement et ce dans des ouvrages consacrés plus généralement à la métallurgie ou à la corrosion électrochimique.

La corrosion sèche constitue un exemple particulièrement didactique de modélisation macroscopique en cinétique hétérogène. Les modèles exposés dans l'ouvrage sont aisément transposables à d'autres systèmes (cémentations gazeuses, dépôts chimiques à partir d'une phase vapeur, capteurs à gaz, etc.) et, de façon plus large, les concepts développés rejoignent de nombreuses branches de la physico-chimie (catalyse, électrochimie, par exemple).

La corrosion d'un métal ou d'un alliage métallique par un gaz constitue un cas particulier de *réaction hétérogène*. Dans un système hétérogène, la zone réactionnelle peut être :

- soit localisée à l'interface entre les deux phases réagissantes (interface solide-gaz dans le cas de l'adsorption d'un gaz sur un solide, par exemple) ;
- soit constituée d'une phase tridimensionnelle, d'épaisseur variable, qui sépare les deux phases réagissantes. Entre dans ce cadre la corrosion par les gaz à haute température ou corrosion sèche :



La corrosion sèche a été improprement appelée corrosion « chimique » pour la différencier de la corrosion humide qualifiée d'« électrochimique ». Si, dans les deux cas, il s'agit du couplage de deux réactions électrochimiques : oxydation du métal ou de l'alliage et réduction de l'agent de corrosion (proton ou oxygène dissous en solution aqueuse, phase gazeuse dans le cas de la corrosion à haute température), en corrosion humide, l'ion M^{n+} formé passe, en général, en solution. Dans ces conditions, le métal est en contact permanent avec la solution corrodante. Au contraire, en corrosion à haute température, l'ion M^{n+} donne naissance à une phase solide qui présente un caractère plus ou moins protecteur pour le métal. Cette situation est toutefois observée en corrosion humide lorsque l'oxydation du métal conduit à la formation d'un film d'oxyde ou d'hydroxyde ; on parle alors de *passivation*.

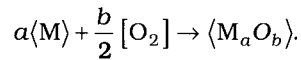
Les atmosphères industrielles peuvent être scindées en deux catégories : les atmosphères de traitements thermique et mécanique (laminage, notamment), qui peuvent être plus ou moins contrôlées (voir Chap. 6), et les atmosphères de procédés qui sont généralement imposées.

Dans la pratique industrielle, les atmosphères sont très variées et parfois changeantes : industries chimiques (production d'ammoniac), industries pétrochimiques, production, mise en forme et traitements thermiques des métaux, procédés mettant en œuvre une combustion (moteurs, turbines, convertisseurs catalytiques de gaz de combustion, incinération des déchets), applications aérospatiales, réacteurs nucléaires, etc.

Ainsi, les principaux gaz corrosifs sont l'oxygène, les gaz oxygénés tels CO , CO_2 ou H_2O , les composés contenant du soufre (H_2S , SO_2 et SO_3) et les halogènes (chlore et dérivés, fluor et composés organofluorés).

La plupart des atmosphères industrielles sont constituées d'un mélange de gaz ; certains constituants, présents seulement à l'état de traces peuvent augmenter de façon très importante la vitesse de corrosion. C'est, en particulier, le cas des traces de composés sulfurés (présents dans le charbon et dans les hydrocarbures) ou, parfois, de la vapeur d'eau.

Dans le présent ouvrage, nous traiterons surtout, sur le plan fondamental, de la corrosion de matériaux métalliques par des gaz purs homoatomiques tels que l'oxygène ou le soufre. Ainsi, l'oxydation à haute température d'un métal par un gaz oxydant tel l'oxygène peut apparaître très simple si on ne considère que la réaction globale :



Cette formulation globale permet le calcul des grandeurs thermodynamiques ou l'établissement des bilans matière ou thermique, alors que la mise en évidence du mécanisme réactionnel passe par la décomposition de la réaction en *étapes*, souvent qualifiées d'*élémentaires* (voir Fig. AP. 1a). Dans cet ouvrage, nous ferons abstraction des toutes premières étapes et supposerons la couche d'oxyde établie.

Dans le chapitre 1 est présentée une approche permettant l'exploitation des données thermodynamiques, tout particulièrement dans le cas de mise en œuvre d'alliages et/ou d'atmosphères complexes (voir Chap. 1, § 2.1.4, « Les digrammes d'existence des phases condensées »). Le chapitre 2 traite des aspects expérimentaux de la corrosion à haute température. Il décrit les techniques expérimentales utilisées et les méthodes d'exploitation des résultats. Le chapitre 3 de l'ouvrage aborde l'aspect théorique du transport de matière au travers de la couche en cours de formation. Il est principalement consacré à l'étude des défauts qui sont à l'origine de la croissance des couches compactes. Le chapitre 4 est consacré à l'étude de la cinétique de la corrosion dans le cas de la formation d'une seule couche compacte et le chapitre 5 décrit des cas plus complexes avec formation de plusieurs couches. Le chapitre 5, ainsi que le chapitre 3, traite aussi des phénomènes secondaires susceptibles de se produire en cours d'oxydation : développement de pores ou de cavités dans la couche en cours de croissance, formation de fissures en raison de contraintes, fusion ou évaporation de l'oxyde, etc. (voir Fig. AP. 1b). Les différentes techniques de protection sont développées dans le chapitre 6 : élaboration d'alliages complexes, dits réfractaires, conservant l'essentiel de leurs propriétés mécaniques à haute température, élaboration de revêtements, voire, quand cela est possible, action sur le milieu corrosif. Enfin, le chapitre 7 rassemble l'étude d'un certain nombre de cas concrets permettant d'illustrer les concepts théoriques développés dans les chapitres précédents et, partant, d'approfondir les approches tant thermodynamiques que cinétiques des phénomènes de corrosion.

Tout au long de cet ouvrage, nous nous efforcerons d'aborder de manière didactique des phénomènes souvent extrêmement complexes, en proposant des modélisations du phénomène de corrosion sèche sans toutefois occulter les limites de telles modélisations. En particulier, nous éviterons d'aborder la microstructure des interfaces et nous ne détaillerons pas les mécanismes microscopiques du transfert de matière aux interfaces réelles. Dans le même ordre d'idées, nous avons choisi de schématiser les couches de corrosion sèche et de ne pas présenter des micrographies de coupes transversales ou de surfaces externes d'oxydes ou de sulfures. Ces choix relèvent d'une volonté didactique. Le lecteur curieux de la réalité morphologique des systèmes décrits ici trouvera

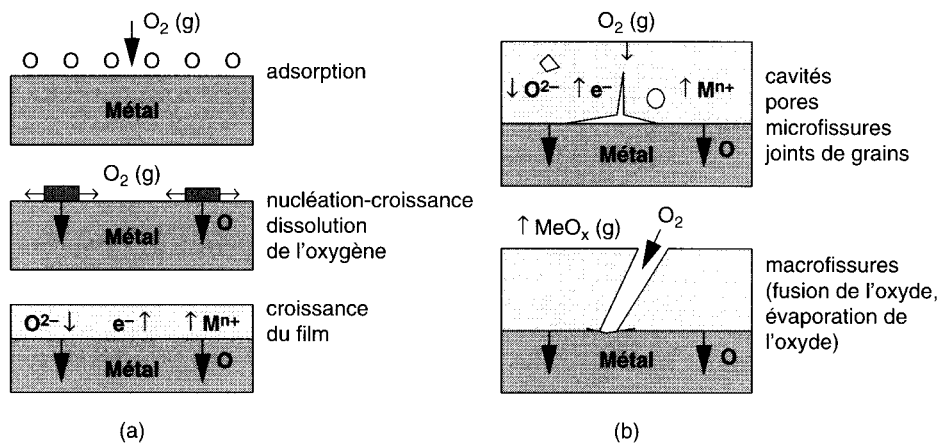


Fig. AP. 1. Illustration des différentes étapes du mécanisme de corrosion d'un métal à haute température (d'après Kofstad⁽¹⁾).

dans les ouvrages de recherche les réponses, souvent multiples, à ses interrogations^(*).

Les auteurs tiennent à remercier Jean Philibert, professeur émérite à l'université Paris-Sud Orsay, qui a accepté la publication de cet ouvrage. Son expérience et ses suggestions, tout au long de la rédaction, nous ont permis d'enrichir le contenu de l'ouvrage.

Marcel Caillet, directeur de recherche au CNRS, a bien voulu lire avec une grande attention le manuscrit ; ses nombreuses remarques ont permis d'améliorer sensiblement l'ouvrage.

Le chapitre consacré aux aspects thermodynamiques de la corrosion sèche doit beaucoup aux suggestions de Catherine Colinet, professeur à l'Institut national polytechnique de Grenoble.

Francesco Gesmundo, professeur à l'université de Gênes, a accepté que nous utilisions une présentation originale, non publiée, permettant de rendre compte, d'une manière particulièrement didactique, de tous les types d'oxydation des alliages binaires à l'aide de diagrammes thermodynamiques. Qu'il en soit vivement remercié.

(1) P. Kofstad, *High Temperature Corrosion* (Elsevier Applied Science, Londres, 1988).

(*) Les références, indiquées en bas de page, ne prétendent pas être exhaustives. Elles sont destinées soit à informer le lecteur sur les auteurs à l'origine des théories présentées soit à servir de point de départ pour une recherche bibliographique plus complète sur le sujet. Les principaux ouvrages de référence sont donnés en fin d'ouvrage.

Nous avons apprécié le concours de Lucien Bonnetain, professeur honoraire à l'Institut national polytechnique de Grenoble, pour la rédaction des paragraphes traitant des forces perturbatrices en thermogravimétrie ainsi que celui d'Abdelkader Hammou, professeur à l'université Joseph-Fourier, pour une relecture attentive des chapitres 3 à 5.

Nous remercions également Michel Lévy, chargé de recherche au CNRS, pour son assistance.

Pierre Sarrazin, Alain Galerie et Jacques Fouletier

1

Thermodynamique de la corrosion sèche

1. Rappels de thermodynamique des solutions

1.1. Enthalpie libre molaire partielle, potentiel chimique

1.1.1. Définition

Dans un mélange, l'enthalpie libre du mélange s'écrit :

$$G = \sum N_j \bar{G}_j, \quad (1.1)$$

expression dans laquelle \bar{G}_j est l'enthalpie libre molaire partielle du constituant j .

Dans le cadre de cet ouvrage, la composition des solutions sera exprimée par la fraction molaire de chaque constituant, notée N_j , avec :

$$N_j = \frac{n_j}{\sum n_j},$$

où n_j est le nombre de moles du constituant j dans le mélange.

Les signes doubles $\langle\langle \rangle\rangle$, $(())$ et $[[]]$ indiquent, respectivement, des solutions solides, des solutions liquides et des mélanges gazeux. Les composés purs seront représentés par des signes simples $\langle \rangle$, $()$ et $[]$.

Le logarithme népérien sera noté « ln » et le logarithme décimal « log ».

L'enthalpie libre molaire partielle de l'espèce j , ou *potentiel chimique* de l'espèce j , a donc pour expression, à température et pression constantes :

$$\mu_j = \bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_k} \quad n_k \neq n_j. \quad (1.2)$$

1.1.2. Enthalpie libre de mélange

On appelle *enthalpie libre de mélange* ΔG^m , la différence entre l'enthalpie libre réelle et sa valeur si l'additivité s'appliquait, soit :

$$\Delta G^m = \sum N_j (\bar{G}_j - G_j^\circ) = \sum N_j \Delta \bar{G}_j, \quad (1.3)$$

où G_j° est l'enthalpie libre du constituant j pur.

1.1.3. Relation de Gibbs-Duhem

Pour une petite variation de composition du système, à température et pression constantes, la variation d'enthalpie libre dG s'écrit :

$$dG = \sum \mu_j dn_j. \quad (1.4)$$

Or, par définition :

$$G = \sum n_j \mu_j, \quad (1.5)$$

soit :

$$dG = \sum n_j d\mu_j + \sum \mu_j dn_j. \quad (1.6)$$

On en déduit la *relation de Gibbs-Duhem* :

$$\sum n_j d\mu_j = 0 \quad \text{ou} \quad \sum N_j d\mu_j = 0. \quad (1.7)$$

1.2. Expressions du potentiel chimique

1.2.1. Notion d'activité

Le potentiel chimique a pour expression, dans le cas général :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j, \quad (1.8)$$

où a_j est l'activité de l'espèce j à la température T (il s'agit d'un nombre sans dimension) et μ_j° le *potentiel chimique standard*. Ce dernier est le potentiel chimique de j pur dans le même état physique que le mélange considéré. Le potentiel chimique est égal au potentiel chimique standard pour $a_j = 1$.

1.2.2. Cas des mélanges gazeux

Dans le cas d'un mélange gazeux, le potentiel chimique d'une espèce j est fonction de sa pression partielle. Pour des pressions inférieures à 10^2 bar, il s'écrit :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln P_j, \quad (1.9)$$

expression dans laquelle P_j désigne la pression partielle de l'espèce j dans le mélange, exprimée en bar (si P_t est la pression totale dans le système : $P_j = N_j P_t$) et μ_j° est le potentiel chimique du gaz j sous la pression $P_j = 1$ bar.

En toute rigueur, on devrait écrire, dans le cas d'un mélange gazeux :

$$\mu_j = \mu_j^\circ = RT \ln \frac{P_j}{P^\circ}.$$

La pression P° de l'état standard étant égale à 1 bar, on convient, en général, dans le but d'alléger les écritures, de faire disparaître le terme P° . Mais l'IUPAC (*) n'ayant imposé la valeur de 1 bar pour la pression standard P° que depuis 1985, on trouve encore dans de nombreux ouvrages la valeur $P^\circ = 1$ atm.

Pour des pressions supérieures à 10^2 bar, le gaz est non parfait, et le potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln \frac{f_j}{P^\circ},$$

dans laquelle f_j , qui est homogène à une pression, est la *fugacité*.

1.2.3. Cas des phases condensées

On définit le *coefficient d'activité* γ_j , tel que :

$$a_j = \gamma_j N_j. \quad (1.10)$$

Dans le cas d'une solution très concentrée de l'espèce j , la solution tend à avoir un comportement idéal pour l'espèce j et l'activité de l'espèce j devient égale à la fraction molaire (*loi de Raoult*) :

$$a_j = N_j. \quad (1.11)$$

Dans le cas d'une solution très diluée de l'espèce j , l'activité devient proportionnelle à la fraction molaire et au coefficient d'activité γ_j^∞ qui est une constante ne dépendant que de la température, de la nature du solvant et de celle du soluté (*loi de Henry*) :

$$a_j = \gamma_j^\infty N_j. \quad (1.12)$$

Ainsi, dans un mélange, le solvant tend à suivre la loi de Raoult et le soluté la loi de Henry.

La figure 1.1 représente la variation de l'activité du constituant j avec la composition dans un mélange binaire.

(*) IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

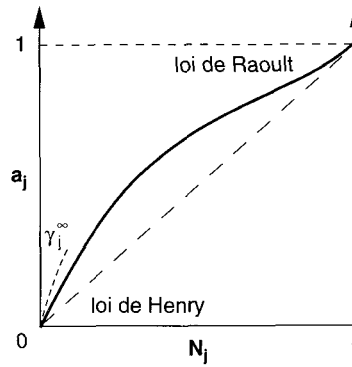


Fig. 1.1. Variation de l'activité du constituant j d'un mélange binaire en fonction de sa fraction molaire N_j .

On obtient pour l'enthalpie libre de mélange :

$$\begin{aligned}\Delta G^m &= \sum N_j \Delta \bar{G}_j = RT \sum N_j \ln a_j = RT \sum N_j \ln N_j + RT \sum N_j \ln \gamma_j \\ &= \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^{\text{xs}}.\end{aligned}$$

Le premier terme de l'expression de ΔG^m est la variation d'enthalpie libre si le mélange était idéal (ΔG^{id}). Le deuxième terme (ΔG^{xs}) est désigné par enthalpie libre d'excès et représente l'écart à l'idéalité de la solution.

L'activité de l'espèce j dépend du choix de l'état de référence :

- Lorsque l'état de référence est le constituant j pur dans le même état physique que le mélange considéré :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j, \quad (1.13)$$

et a_j tend vers N_j pour des solutions très concentrées en j .

- Lorsque l'état de référence est la solution infiniment diluée en espèce j , l'activité h_j tend vers la fraction molaire lorsque celle-ci tend vers zéro :

$$\mu_j = \mu_j^\infty + RT \ln h_j,$$

avec $h_j = N_j$ lorsque N_j tend vers zéro.

Lorsque l'état de référence est le corps pur dans le même état physique :

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j,$$

avec $a_j = \gamma_j^\infty N_j$ lorsque N_j tend vers zéro.

Les activités dans l'un et l'autre état de référence sont liées par la relation :

$$h_j = \frac{a_j}{\gamma_j^\infty}. \quad (1.14)$$

La teneur en élément d'addition est souvent mesurée par son pourcentage en masse. On utilise alors comme état de référence la solution de Henry à 1 % en masse. Dans le domaine de Henry, on écrit :

$$a_j = [\% j].$$

Relation entre les coefficients d'activité

À température et pression constantes on peut écrire :

$$d\mu_j = RT \, d \ln \gamma_j N_j$$

À partir de la relation de Gibbs-Duhem ($\sum N_j \, d\mu_j = 0$), on obtient :

$$\sum N_j \, d \ln \gamma_j + \sum N_j \, d \ln N_j = 0,$$

d'où, puisque $\sum N_j = 1$:

$$\sum N_j \, d \ln \gamma_j = 0. \quad (1.15)$$

1.3. État d'équilibre

À pression et température constantes, un système est à l'équilibre lorsque son enthalpie libre est minimale.

- Si le système comporte plusieurs phases ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) susceptibles de contenir une espèce j , les potentiels chimiques de cette espèce dans chacune des phases sont égaux :

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta = \mu_j^\gamma = \dots \quad (1.16)$$

- Si une réaction chimique a lieu dans le système entre les constituants (1, 2, 3, ..., j , ...) appartenant à plusieurs phases ($\alpha, \beta, \gamma, \dots, \varphi, \dots$), l'état d'équilibre correspond à la condition :

$$\sum_j \nu_j \mu_j^\varphi = 0, \quad (1.17)$$

où ν_j est le *coefficient stœchiométrique*, dans la réaction chimique, du constituant j qui intervient par la phase φ . Ces coefficients sont affectés du signe + s'il s'agit des produits et du signe - s'il s'agit des réactants μ_j^φ est le potentiel chimique de l'espèce j dans la phase φ .

Dans ces conditions, l'expression des potentiels chimiques conduit à la relation :

$$\sum_j \nu_j \mu_j^\circ = - RT \ln \left(\frac{\prod_j (a_j^\varphi)^{\nu_j}}{\prod_j (a_j^\varphi)^{\nu_j}} \right) = - RT \ln K, \quad (1.18)$$

dans laquelle a_j^φ et a_j° sont les activités des espèces en équilibre, respectivement, des produits et des réactants, et K la constante d'équilibre de la réaction.

L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression :

$$\Delta m_p + \beta \frac{k_p}{2k_s} \ln \left(1 - \frac{2k_s}{\beta k_p} \Delta m_p \right) + \frac{k_s}{\beta} t = 0.$$

La courbe représentative de Δm_p est asymptotique à la droite d'équation :

$$(\Delta m_p)_{\max} = \beta \frac{k_p}{2k_s}.$$

8.2.2. Soit Δm la variation de masse enregistrée lors d'une expérience de chloration. On peut écrire :

8.2.2.1. Relation entre Δm , Δm_p , Δm_s et β :

$$\Delta m = \Delta m_p + \frac{\Delta m_s}{\beta} - \Delta m_s$$

↑

Fixé

↑

Volatilisé

↖

Bilan PbCl₂
volatilisé

└──────────────────┘

Bilan chlore
ayant réagi

Ce que l'on peut encore écrire :

$$\Delta m = \Delta m_p - \left(\frac{\beta - 1}{\beta} \right) \Delta m_s.$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta m}{dt} &= \frac{d\Delta m_p}{dt} - \left(\frac{\beta - 1}{\beta} \right) \frac{d\Delta m_s}{dt} \\ &= \frac{k_p}{2\Delta m_p} - \frac{k_s}{\beta} - (\beta - 1) \frac{k_s}{\beta} \\ &= \frac{k_p}{2\Delta m_p} - k_s. \end{aligned}$$

8.2.2.2. La condition nécessaire pour que la courbe passe par un maximum est :

$$\frac{d\Delta m}{dt} = 0.$$

Δm_p prend alors la valeur :

$$(\Delta m_p)_0 = \frac{k_p}{2k_s} < (\Delta m_p)_{\max}.$$

Calcul des coordonnées du maximum (t_0 , Δm_0) :

En reportant la valeur de $(\Delta m_p)_0$ dans l'expression $\Delta m_p(t) = 0$, il vient :

$$t_0 = \frac{\beta^2 k_p}{2k_s^2} \left[\ln \frac{\beta}{\beta - 1} - \frac{1}{\beta} \right].$$

Par ailleurs :

$$\begin{aligned} \Delta m_0 &= (\Delta m_p)_0 - \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right) k_p t_0 \\ &= \frac{\beta k_p}{2k_s} \left[1 - (\beta-1) \ln\left(\frac{\beta}{\beta-1}\right) \right]. \end{aligned}$$

8.2.2.3. Relation entre Δm et t

$$\Delta m = \Delta m_p - \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right) \Delta m_s,$$

d'où :

$$\Delta m_p = \Delta m + \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right) k_s t.$$

En portant dans l'expression $\Delta m_p(t) = 0$, il vient :

$$\Delta m + \beta \frac{k_p}{2k_s} \ln \left[1 - \frac{2k_s}{\beta k_p} \left(\Delta m + \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right) k_s t \right) \right] + k_s t = 0.$$

Cette courbe est asymptotique à la droite d'équation :

$$\Delta m = \beta \frac{k_p}{2k_s} - \left(\frac{\beta-1}{\beta}\right) k_s t.$$

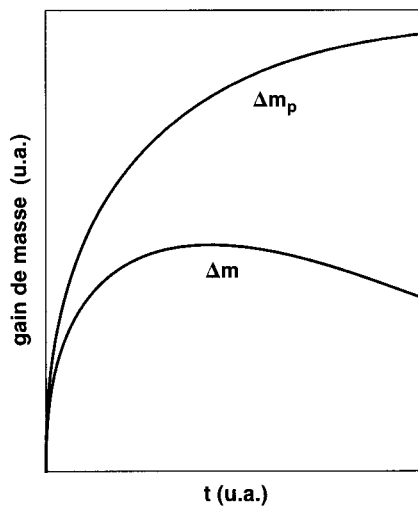


Fig. 7.34. Allure schématique de la variation de masse lors de la chloruration du plomb.