

## **Chapitre 4:**

*Etude des propriétés thermodynamiques de la solution solide*

*$\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$*

## 1-Rappel de quelques concepts fondamentaux

Il y a deux approches pour décrire les propriétés et le comportement d'un matériau :

### 1.1-Approche microscopique.

Une description du matériau en termes de variables microscopiques (position, vitesse, charge, etc.) de toutes les particules dans le système, mais comme il y a trop de particules ( $N = 6.02 \cdot 10^{23}$  mole<sup>-1</sup>), cette approche n'est pas pratique dans tous les cas.

### 1.2-Thermodynamique *classique*.

Une description du matériau en termes de grandeurs moyennes, ou variables thermodynamiques telles que la température, l'énergie interne, pression, etc. En combinant la première et deuxième lois de la thermodynamique on obtient la relation :

$$dU = TdS - P dV$$

Cette équation nous donne :

- Une relation entre la variable dépendante U et les variables indépendantes V et S

$$U = U(S, V) \quad \text{ou} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

- Le critère d'équilibre: dans un système où V et S sont constants, l'énergie interne est minimale ou dans le système où U et V sont constants, l'entropie est minimale. Le problème est que le couple de variables indépendantes (V, S) est davantage moins convenable, car l'entropie est difficile à mesurer ou contrôler.

Les deux choix convenables sont :

- Le couple (P, T) : c'est le meilleur choix d'un point de vue pratique, facile à mesurer et contrôler. Pour les systèmes où la pression P est constante la meilleure fonction d'état appropriée est l'énergie libre de Gibbs :

$$G = H - T S$$

- Le couple (V, T) : facile à examiner en mécanique statistique. Pour les systèmes à volume constant et pression variable, la meilleure fonction d'état appropriée est l'énergie libre d' Helmotz :

$$F = U - T S$$

Chaque fonction d'état peut être utilisée pour décrire n'importe quel système à l'équilibre. Mais pour un système donné quelques unes sont plus convenables que d'autres. Le plus adapté pour les matériaux (toujours sous pression constante) est l'énergie libre de Gibbs.

### 1.3 - Energie libre de Gibbs

L'énergie libre peut s'exprimer par l'expression suivante :

$$d G = VdP - SdT$$

$$G = G (T, P) \Rightarrow d G = (\partial G / \partial P)_T d P + (\partial G / \partial T)_P d T$$

On obtient alors :

$$S = - (\partial G / \partial T)_P \text{ et } V = (\partial G / \partial P)_T.$$

Pour un système isobare- isotherme, l'énergie d'équilibre correspond au minimum de l'énergie libre de Gibbs ( $dG = 0$ ).

### 1.4-Variation du nombre de particules et la composition

Si le nombre de particules et, ou la composition du système changent au cours du processus, alors les deux variables indépendantes ne sont plus suffisantes pour décrire l'état du système. Les réactions chimiques ou l'échange avec le milieu extérieur peut conduire au changement de la composition, (nombre de moles des différentes espèces ( $n_i, n_j, n_k, \dots$ )).

L'énergie libre de Gibbs dépend de la taille du système et du nombre de moles des différentes espèces :  $G = G(T, P, n_i ; n_j, n_k, \dots)$ .

$$dG = (\partial G / \partial P)_{T, n_i, n_j} dP + (\partial G / \partial T)_{P, n_i, n_j} dT + \sum (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i + \dots$$

Si la composition reste constante, alors :  $dG = V dP - S dT$  et

$$S = - (\partial G / \partial T)_{P, n_i, n_j} \quad \text{et} \quad V = (\partial G / \partial P)_{T, n_i, n_j}$$

Et alors:  $dG = -SdT + VdP + \sum (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i$

Où  $(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} = \mu_i$  est appelé le potentiel chimique de l'espèce i.

Alors :

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

## 2- Enthalpie et entropie molaires partielles de l'oxygène.

Quand on définit l'oxygène  $\text{O}_2(\text{g})$  sous 1 atm à chaque température comme l'état standard de l'oxygène, le potentiel chimique relative  $\mu_0$  de l'oxygène dans l'oxyde  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  est égal à celui du milieu extérieur gazeux c'est à dire :

$$2\mu_0(\text{oxyde}) = \mu_{\text{O}_2}(\text{gaz})$$

Le potentiel chimique de l'oxygène dans l'atmosphère gazeux est définie par l'équation :

$$\mu_{\text{O}_2}(\text{gaz}) = \mu^{\circ}_{\text{O}_2} + RT \ln p_{\text{O}_2}$$

L'énergie libre molaire relative de l'oxygène  $\Delta G_{\text{O}}$  est alors donné par l'équation :

$$\Delta G_{\text{O}} = 2\mu_0(\text{oxyde}) - \mu^{\circ}_{\text{O}_2} = RT \ln p_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow \mu_0 = (RT/2) \ln p_{\text{O}_2} \quad (1)$$

Utilisant l'enthalpie molaire partielle relative  $\Delta H_0$ , et l'entropie molaire partielle relative  $\Delta S_0$ ,  $\mu_0$  peut être exprimée par :

$$\mu_0 = (\Delta H_0 - T\Delta S_0) \quad (2)$$

A partir des équations (1) et (2), on obtient  $\Delta H_0$  et  $\Delta S_0$  de  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$  respectivement par :

$$\Delta H_0 = ((R/2) (\partial \ln p_{\text{O}_2} / \partial (1/T))_{\delta}$$

et

$$\Delta S_0 = -1/2 (\partial (RT \ln p_{\text{O}_2}) / (\partial T))_{\delta}$$

A partir des relations thermodynamique rappelées ci dessus, on a calculé ces grandeurs thermodynamiques, en se basant toujours sur les résultats du deuxième chapitre , pour chaque valeur de la déficience en oxygène  $\delta$  ( $\delta = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  ) respectivement en déduit  $\log p\text{O}_2$  correspondantes .

Les résultats obtenus sont conclus dans les tableaux suivants en outre, chaque tableau représente un graphe.

**Tableau 1 : Variation de L'énergie libre molaire partielle relative de l'oxygène  $\Delta G_o$  et la non stœchiométrie  $\delta$  pour LCM10**

|             | $\Delta G_o = RT \log p\text{O}_2$ |                 |                 |                 |
|-------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|             | $\delta_1=0,01$                    | $\delta_2=0,02$ | $\delta_3=0,03$ | $\delta_4=0,04$ |
| <b>T(K)</b> | $\Delta G_{o1}$                    | $\Delta G_{o2}$ | $\Delta G_{o3}$ | $\Delta G_{o4}$ |
| <b>1289</b> | <b>-19,84</b>                      | <b>-22,76</b>   | <b>-25,68</b>   | <b>-29,83</b>   |
| <b>1473</b> | <b>-12,24</b>                      | <b>-15,57</b>   | <b>-18,91</b>   | <b>-23,65</b>   |
| <b>1577</b> | <b>-8,76</b>                       | <b>-12,32</b>   | <b>-15,90</b>   | <b>-20,97</b>   |
| <b>1641</b> | <b>-6,94</b>                       | <b>-10,65</b>   | <b>-14,37</b>   | <b>-19,65</b>   |

Les énergies libres molaires partielles calculées pour LCM10 sont présentées sur la figure I. Les valeurs obtenues montrent qu'elles sont fonction de la température et la déficience en oxygène  $\delta$ . Ce double comportement variable indique la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de la composition x.

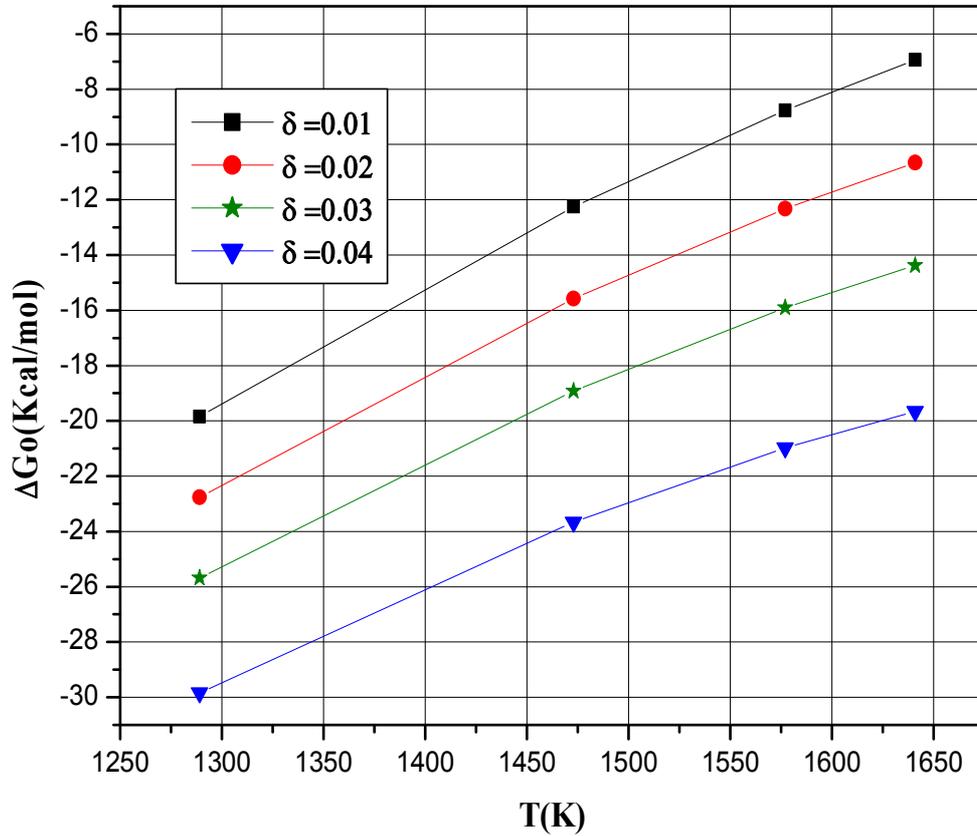
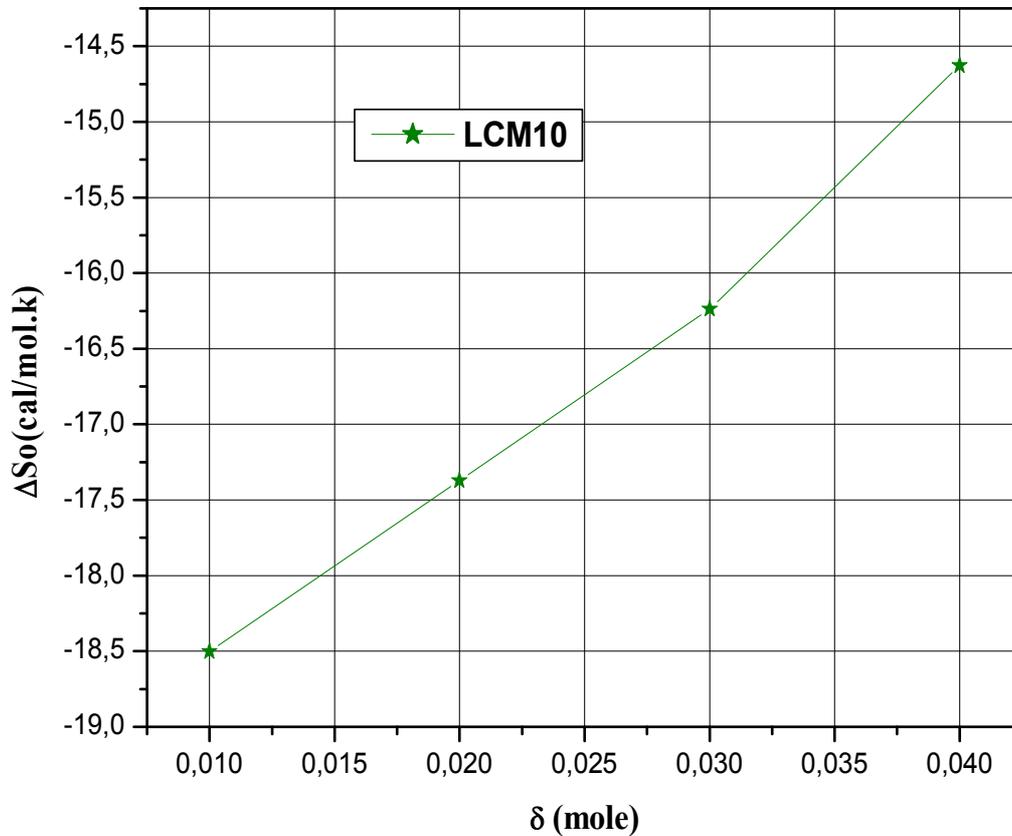


Figure 1: Variation de l'énergie libre en fonction de la température à différentes déficiences en oxygène  $\delta$  pour LCM10

A partir des pentes des courbes  $\text{RTLog } p\text{O}_2$  en fonction de  $T$  et  $\text{Log } p\text{O}_2$  en fonction de  $1/T$  nous avons déterminé  $\Delta S^\circ_{\text{O}}$  et  $\Delta H^\circ_{\text{O}}$  et respectivement.



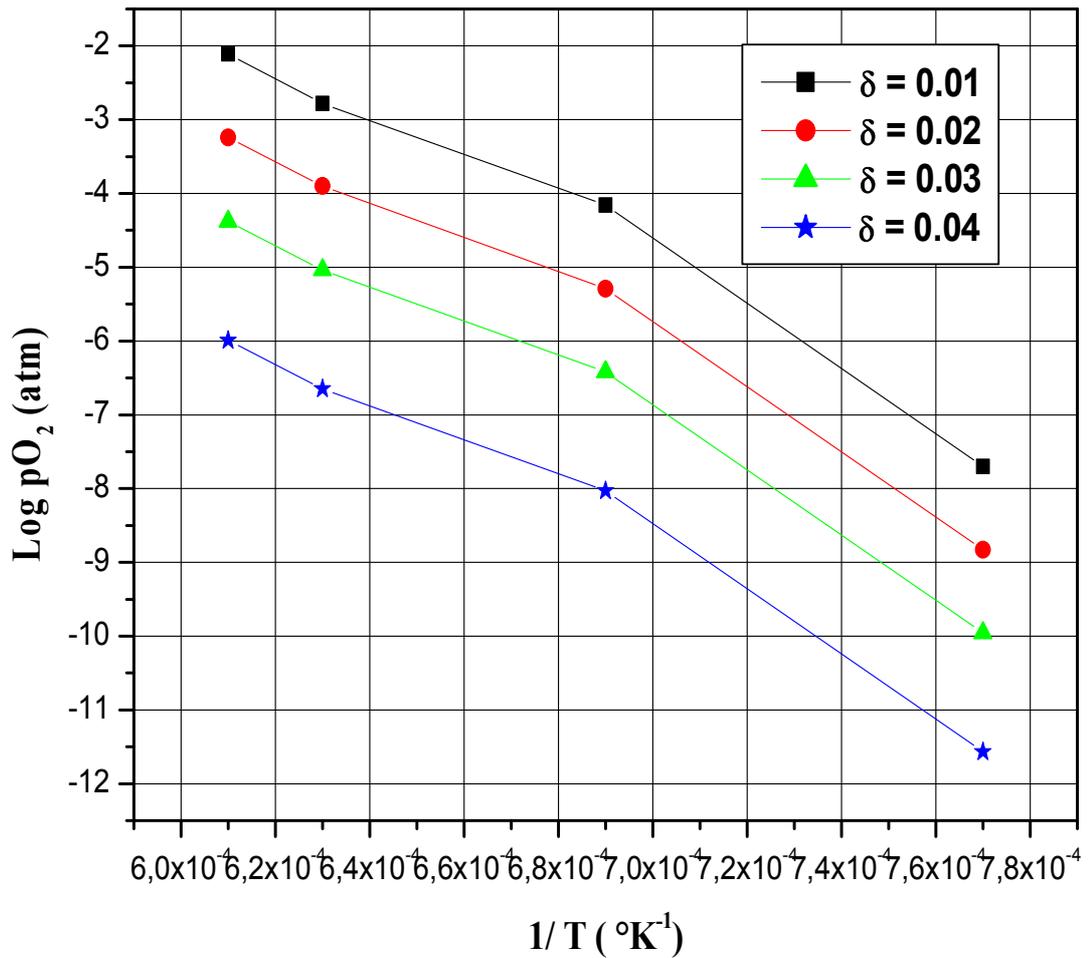
**Figure 2 : Variation de l'entropie libre molaire partielle relative en fonction de la déficience en oxygène  $\delta$  pour LCM10**

D'après la figure 2 on déduit que :

- ✓ Les valeurs de l'entropie sont négatives ; ce ci signifie que comme  $\Delta S_o$  est négative pour cet oxyde non stoechiométrique un mécanisme de lacunes d'oxygène a lieu [1].
- ✓ Ce ci , s'explique par un désordre qui augmente quand la concentration en lacunes croît.
- ✓ Ce comportement est semblable à celui observé dans les systèmes LSC et LCC [2]

**Tableau 3 : Variation des valeurs de  $\text{Log pO}_2$  en fonction de  $1/T$  relative de la non stœchiométrie  $\delta$  pour LCM10**

| 1 / T               | Log pO <sub>2</sub> = f (1/T) |                   |                   |                   |
|---------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                     | $\delta_1 = 0,01$             | $\delta_2 = 0,02$ | $\delta_3 = 0,03$ | $\delta_4 = 0,04$ |
| $7,7 \cdot 10^{-4}$ | -7,70                         | -8,83             | -9,96             | -11,57            |
| $6,9 \cdot 10^{-4}$ | -4,16                         | -5,29             | -6,42             | -8,03             |
| $6,3 \cdot 10^{-4}$ | -2,78                         | -3,91             | -5,04             | -6,65             |
| $6,1 \cdot 10^{-4}$ | -2,11                         | -3,24             | -4,38             | -5,99             |

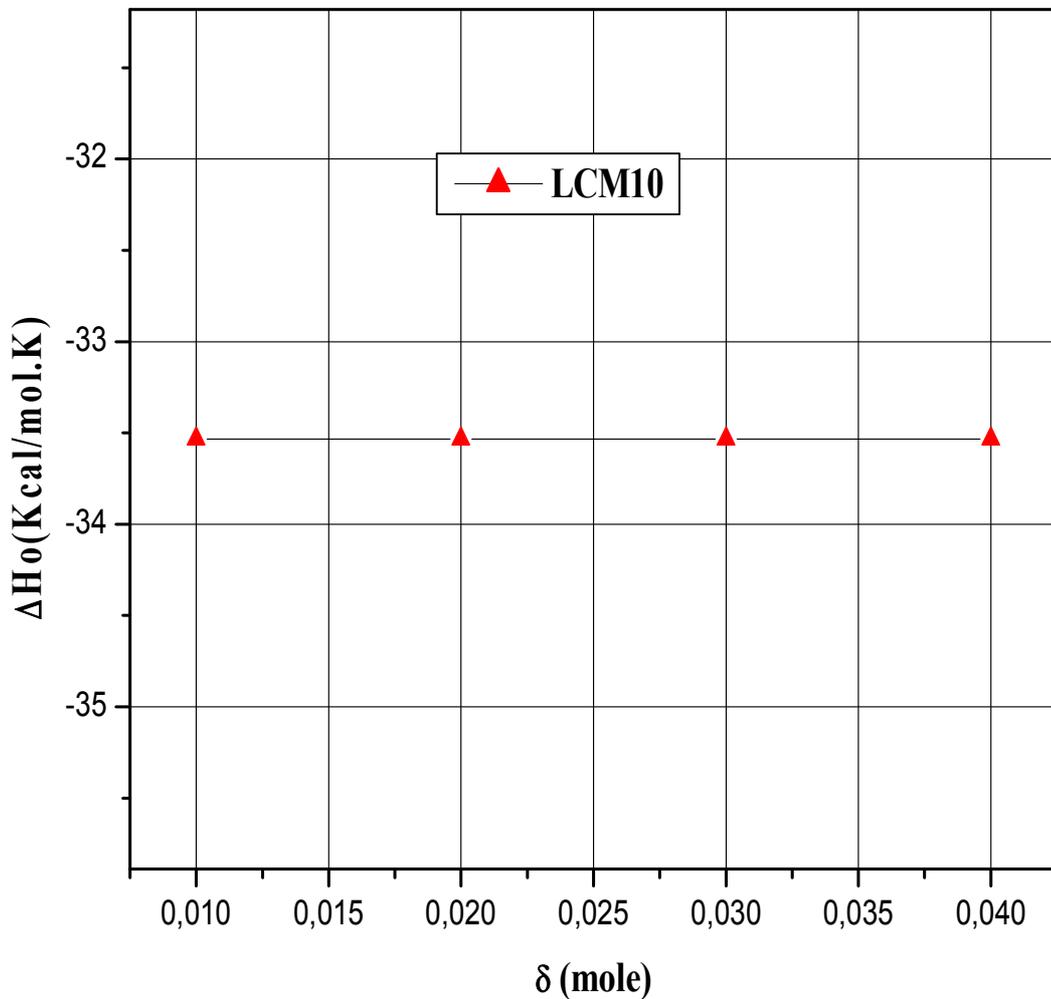


**Figure 3 :  $\text{Log pO}_2$  en fonction de  $1/T$  pour LCM10**

On peut conclure que :

Dans la température ambiante de 1273K - 1641K , l'énergie libre molaire partielle est une fonction linéaire de la température pour le composé étudié LCM10 , Les enthalpies et les entropies molaires partiels sont relatives de la non stœchiométrie  $\delta$  ,  $\Delta S_O = f(\delta)$  voir figure 2 .

La variation de l'enthalpie libre molaire partielle  $\Delta H_O$  relative en fonction de la déficience en oxygène  $\delta$  est présentée sur la figure 4.



**Figure 4 : Variation de l'enthalpie libre molaire partielle relative en fonction de la déficience en oxygène  $\delta$**

On peut déduire que :

- ✓ L'enthalpie molaire partielle standard  $\Delta H_o$  est indépendante du degré de déficience en oxygène  $\delta$ .
- ✓ Le signe moins de  $\Delta H_o$  suggère de considérer la formation de lacunes ou les réactions d'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde sont exothermiques.

### 3 -Enthalpie et entropie standard de la réaction de formation de défauts.

Quelques grandeurs thermodynamiques telles que,  $\Delta G^\circ_{ox}$ , l'énergie libre standard, l'entropie standard  $\Delta S^\circ_{ox}$ , et l'enthalpie standard pour la réaction de formation de défauts suivante :



Peuvent être calculées aisément à partir des équations suivantes [3] :

$$\Delta G^\circ_{ox} = -R T \ln K_{ox} = \Delta H^\circ_{ox} - T \Delta S^\circ_{ox}$$

$$\Delta S^\circ_{ox} = - \partial (\Delta G^\circ_{ox}) / \partial T$$

et

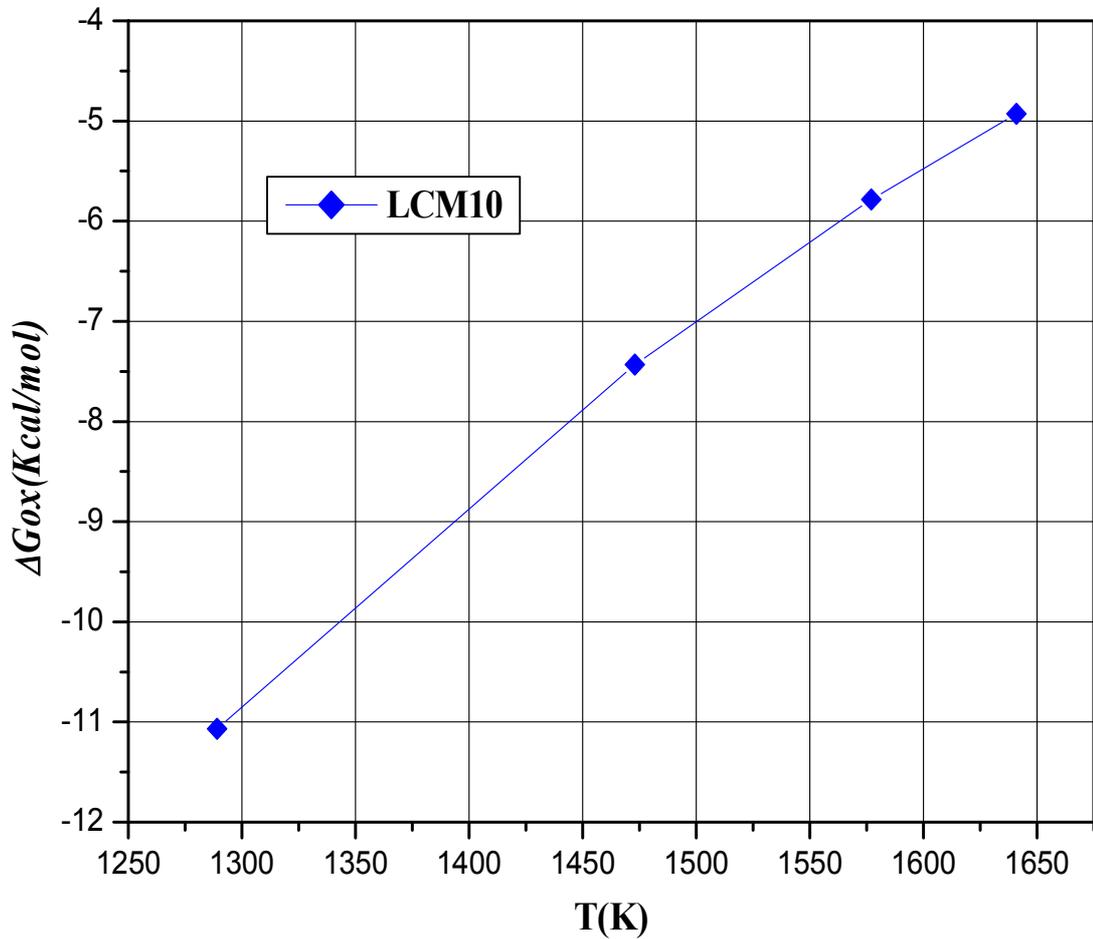
$$\Delta H^\circ_{ox} = \Delta G^\circ_{ox} + T \Delta S^\circ_{ox}$$

Ces grandeurs ont été calculées pour le composé LCM10 en utilisant les constantes d'équilibres mentionnées au chapitre 2 par la méthode des moindres carrées et sont regroupées dans le tableau 5.

L'enthalpie de la réaction est obtenue à partir de la pente de la courbe d'Arrhenius. Les valeurs de  $\Delta S^\circ_{\text{ox}}$  dépendent de la composition et sont relativement proches à ceux obtenues pour  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  [4].

**Tableau 5 : Energie libre standard pour la formation de lacunes d'oxygène pour LCM10**

| Temperature<br>(°C) | T(K) | $\Delta G^\circ_{\text{ox}} = - RT \text{ Log } k_{\text{ox}}$<br>(Kcal/mol) | $\Delta G^\circ_{\text{ox}} = \Delta H^\circ_{\text{ox}} - T\Delta S^\circ_{\text{ox}}$ |
|---------------------|------|--|---|
| 1016                | 1289 | -11,07   | $\Delta S^\circ_{\text{ox}} = - 17.61$  |
| 1200                | 1473 | -7,43  |   |
| 1304                | 1577 | -5,78  | $\Delta H^\circ_{\text{ox}} = - 33.63$  |
| 1368                | 1641 | -4,93  |   |



**Figure 4 : Energie libre Standard pour la formation de lacunes d'oxygène pour LCM10**

**Tableau 6 : Enthalpie et entropie standard pour la réaction de formation de défauts**

| Composition : LCM10                                     | $\Delta H^{\circ}_{ox}$ (Kcal/mol) | $\Delta S^{\circ}_{ox}$ (cal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |
|---|------------------------------------|---|
| La Cr <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3-δ</sub> | - 33.63                            | - 17.61   |

On peut déduire à partir de la courbe et le tableau 5 que :

- L'enthalpie standard  $\Delta H^{\circ}_{\text{ox}}$  et l'entropie standard  $\Delta S^{\circ}_{\text{ox}}$  ont été estimées respectivement - 33.63 Kcal / mol et - 17.61 cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> .
- Comme on peut le voir le signe de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ox}}$  est négatif c'est-à-dire que la formation de lacunes anioniques ou les réactions d'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde sont exothermiques.
  
- L'enthalpie standard et l'entropie standard exposent la dépendance de la composition avec la concentration du dopant accepteur. Ceux-ci a été estimés à - 33.63 Kcal /mol, - 17.61 cal /mol.K pour LCM10.
- Un accord entre  $\Delta H_{\text{O}}$ ,  $\Delta S_{\text{O}}$  calculées et  $\Delta H_{\text{OX}}$ ,  $\Delta S_{\text{OX}}$  , expérimentale, ce ci justifie aussi la validité de notre modèle.

## Conclusion

A partir de la dépendance des constantes de réactions de défauts avec la température, les variations de l'enthalpie et l'entropie standard de  $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ont été déterminées.

Les valeurs de l'énergie libre molaire partielle relative obtenues montrent qu'elles sont une fonction de la température et la déficience en oxygène  $\delta$ . Ce double variation avec ces deux grandeurs indique que la région déficiente en oxygène peut être considérée comme une phase pure tout le long de l'intervalle de composition considéré.

L'enthalpie molaire partielle relative  $\Delta H_O$  est indépendante du degré de déficience en oxygène  $\delta$ . Ce résultat tend à s'accorder avec une distribution aléatoire et non interactive des lacunes d'oxygènes.

Les enthalpies molaires partielles suggèrent à considérer que la formation de lacunes anioniques ou les réactions d'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde sont exothermiques.

Enfin l'entropie molaire partielle standard  $\Delta S_O$  croît quand la déficience en oxygène  $\delta$  augmente. Les valeurs de l'entropie sont négatives ; Ceci signifie que comme  $\Delta S_O$  est négative pour cet oxyde non stoechiométrique un mécanisme de lacunes d'oxygène a lieu.

## Bibliographie

- [1] S. Tanasescu, N.D.Totir, D. Neiner, journal of optoelectronics and Advanced Materials vol. 3, No. 1, March 2001, p101 – 106
- [2] L.Rørmark, S. Stølen, K. Wiik, and T.Grande, J. Solid State Chem. , 163, (2002), 186 - 193
- [3] J. H. Kuo and H.U.Anderson et D.M.Sparlin , Solid State Chemistry 83 , 52 – 60 (1989)
- [4 ] J. Mizusaki, M. Yoshiro, S. Yamauchi et K. Fucki, .J. Solid State Chem., 58, 257 (1985).