

SYSTÈMES CRISTALLINS SILICO-ALCALINS: L'INFLUENCE DE LA BASICITÉ SUR CERTAINES PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES

SILICA-ALKALI CRYSTALLINE SYSTEMS: THE INFLUENCE OF BASICITY ON SOME THERMODYNAMIC PROPERTIES

Ovidiu DUMITRESCU* et Dorel RADU

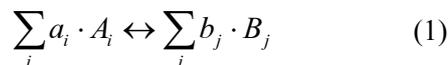
Département Science et Génie de Matériaux et Nanomatériaux,
Faculté de Chimie Appliquée et Science des Matériaux Université "POLITEHNICA" Bucarest,
Rue Polizu, No. 1, 011061, Bucarest Roumanie

Reçu le 20 mars, 2008

Dans les systèmes $M_2O - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) les réactions de type acide – base conduisent à la formation des composés binaires, conformément aux diagrammes d'équilibre de phase. L'indice de basicité, pB, représente un paramètre chimico-structurel pour lequel on a réalisé des corrélations avec diverses caractéristiques structurales et propriétés des systèmes oxydiques vitreux et cristallins. Dans l'ouvrage on présente une série de nouvelles corrélations des certaines propriétés thermodynamiques avec la basicité pour les systèmes cristallins silico-alkalins. On relève des fortes dépendances entre l'énergie libre Gibbs des composés silicatés, l'énergie libre de réaction Gibbs et le nombre de moles du système, respectivement pB. On présente une possible nouvelle voie d'évaluation de la dépendance de la constante de réaction selon la température en utilisant la basicité des systèmes cristallins silico-alkalins et pas seulement.

In the $M_2O - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) systems, the reactions of acid-base type lead to the formation of binary compounds, in agreement with phase equilibrium diagrams. The basicity percentage, pB, represents a chemical-structural parameter which has been used in correlations with various structural characteristics and properties of vitreous and crystalline oxide systems. In the present paper we report a series of new correlations between some thermodynamic properties with the basicity of several crystalline silica-alkali systems. A strong dependence was put in evidence between the Gibbs free energy of the silicate compounds, free energy of reaction and the number of moles in the system, with pB, respectively. In this way it was emphasized a new way to assess the dependence of reaction constant on temperature starting from the basicity of silica-alkali systems, and not only.

INTRODUCTION



La thermodynamique chimique a accumulé en temps un grand volume de données concernant les systèmes gazeux et liquides. En même temps, suite à certaines difficultés d'expérimentation et d'investigation, les résultats concernant les interactions entre oxydes à la fusion sont sensiblement moins nombreux. On peut écrire une réaction chimique généralisée sous la forme:

où A_i et B_j sont les réactants, respectivement les produits de réaction; a_i și b_j – coefficients stœchiométriques.

Pour caractériser les réactions chimiques on dispose d'une série de propriétés thermodynamiques¹. Ainsi, pour la réaction présentée dans la relation (1) on définit l'énergie libre standard de réaction (énergie libre Gibbs), $\Delta^r G_{298}^0$:

$$\Delta^r G_{298}^0 = \sum_j b_j \cdot \Delta^f G_{298}^0(B_j) - \sum_i a_i \cdot \Delta^f G_{298}^0(A_i) \quad (2)$$

* Auteur correspondant: ovidiu_d_dumitrescu@yahoo.fr

où $\Delta^f G_{298}^0$ représente l'énergie libre standard de formation à partir d'éléments, en kJ/mol, pour réactants et produits de réaction.

Si $\Delta^f G_{298}^0$ est connue, la constante d'équilibre de la réaction K_a (exprimée en activités) est calculée avec la relation:

$$\ln K_a = -\left(\Delta^r G_{298}^0 / RT\right) \quad (3)$$

où R est la constante générale des gaz; T – température.

Les particularités structurales des substances participantes à la réaction (1) déterminent, finalement, le comportement chimique (basique ou acide), respectivement les valeurs des énergies libres standard.

En même temps, conformément à la relation fondamentale (2), il résulte aussi que la valeur de l'énergie libre de réaction sera déterminée par les caractéristiques acido-basiques des réactants.

En conséquence, on attend de se manifester une interdépendance entre certaines propriétés thermodynamiques et la basicité pour une série des composés oxydiques obtenus par réactions de type acide – base. La présentation quantitative de cette interdépendance pour certains composés binaires dans les systèmes silico-alcalins de type $M_2O - SiO_2$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) représente le but de cet ouvrage. En plus, on va créer la possibilité d'évaluation de la constante de réaction, y compris sa variation avec la température, conformément à la relation (3) dans le cas des systèmes oxydiques pour lesquels les données expérimentales ne sont pas complètes et s'obtiennent avec difficulté.

BASE THEORIQUE

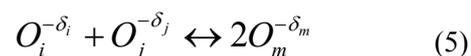
Les atomes qui en procès physique ou chimique reçoivent électrons ont un caractère basique plus prégnant et deviennent ions basiques. Le caractère basique d'un anion est autant plus marqué que le nombre des charges négatives est plus grand. En revanche, les atomes qui cèdent un ou plusieurs électrons représentent acides et deviennent ions acides.

Dans le cas des oxydes, l'ion O^{2-} est le porteur des propriétés basiques. Les interactions chimiques entre oxydes sont déterminées de l'échange d'atomes d'oxygène, qui sont de trois types: pontés (O^0), non-pontés (O^-) et totalement ionisés (O^{2-}). Ainsi, les réactions de type acide – base dans le cas des oxydes représentent des réactions d'oxydo-

reduction qui déterminent une nouvelle distribution des espèces d'oxygène par rapport à celle initiale. La réaction a la forme:



Parce que dans les solides la charge effective de l'oxygène est plus petite que (2-), étant aussi fractionnaire, la réaction (4) peut être réécrite sous la forme:



La relation (5) montre que les réactions entre oxydes ont lieu à cause des interactions des ions d'oxygène i et j avec différentes charges partielles δ . Finalement, dans les conditions d'équilibre, résultent des ions oxygène avec une charge effective moyenne, δ_m . Les valeurs d'équilibre sont déterminées par la puissance de donner et d'accepter d'électrons des ions i et j. En conséquence, on considère que l'équilibre (la basicité moyenne) dépend de la différence de basicité entre les types d'ions oxygène impliqués en réaction².

Malgré le fait que plusieurs recherches ont proposé différentes modalités d'évaluation de la basicité oxydique²⁻⁸, finalement il semble que deux se sont imposés: la basicité optique, Λ et l'indice de basicité, pB , en %. Les deux permettent tant le calcul que la mesure expérimentale (par méthodes spectroscopiques) de la basicité des certains oxydes élémentaires où des certains solides oxydiques complexes (cristallins ou vitreux).

La basicité optique, Λ , est le rapport entre la puissance donneur d'électrons de l'oxygène dans le milieu oxydique et la puissance donneur électrons d'oxygène en CaO. Duffy și Ingram ont proposé une échelle de basicité ayant à une limite la fréquence d'absorption de l'ion isolé, donc dans un milieu sans basicité et à l'autre limite la fréquence d'absorption du même ion dans un milieu très basique, CaO (considéré ayant la puissance donneur maximale)^{3,4}.

Le fondement de l'évaluation de l'indice de basicité, pB , des oxydes est de considérer l'oxygène libre O^{2-} ayant la puissance maximale (virtuelle) de la basicité $pB = 100\%$. Par rapport à cette valeur, pour un oxyde $MO_{z/2}$, l'indice de basicité est calculé avec la relation⁵:

$$\lg pB = 1,9 \cdot (NC)^{0,02} - 0,023 \cdot \frac{P_i}{NC} \quad (6)$$

où NC est le nombre de coordination du cation M^{z+} par rapport à l'oxygène; P_i = potentiel d'ionisation pour le chiffre d'oxydation z considéré pour le respectif cation.

Pour un système oxydique multicomponent, on calcule pB avec la relation⁵ :

$$pB = \sum_i pB_i \cdot c_i \quad (7)$$

où pB_i est l'indice de basicité de l'oxyde i du système complexe; c_i = fraction gravimétrique de l'oxyde i .

Bien que les deux méthodes démarrent des hypothèses différentes de départ, entre la basicité optique et l'indice de basicité existe une proche corrélation. Malgré ça, pour mesurer la basicité des solides oxydiques on a préféré le paramètre l'indice de basicité, pB . La motivation est due au fait que l'indice de basicité s'évalue sur une échelle construite naturellement sur la base de la puissance de donner d'électrons de l'oxygène.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Corrélations énergie libre standard – basicité

Entre les fonctions thermodynamiques, l'enthalpie standard de formation à partir d'éléments, $\Delta^f H_{298}^0$, en kJ/mol et l'énergie libre Gibbs de formation, $\Delta^f G_{298}^0$, en kJ/mol, existe une corrélation fondamentale par l'intermédiaire de l'entropie standard de formation, ΔS_{298}^0 , en kJ/mol et la température, T .

En même temps, pour une série des composés binaires dans les systèmes silico-alcalins on met en évidence, conformément aux données présentées dans le tableau 1, l'existence d'une proportionnalité¹ :

$$\Delta^f H_{298}^0 = 1,061 \cdot \Delta^f G_{298}^0 \quad (8)$$

Tableau 1

Les valeurs du rapport $\Delta^f H_{298}^0 / \Delta^f G_{298}^0$ pour différents composés cristallins dans les systèmes $M_2O - SiO_2$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$)

No	Système oxydique	Formule molaire des composés	$\Delta^f H_{298}^0 / \Delta^f G_{298}^0$
1.	$Li_2O - SiO_2$ (L – S)	LS_2	1,060
		LS	1,058
		L_2S	1,057
2.	$Na_2O - SiO_2$ (N – S)	NS_3	1,057
		NS_2	1,057
		NS	1,059
		N_2S	1,066
3.	$K_2O - SiO_2$ (K – S)	KS_4	1,057
		KS_2	1,063
		KS	1,064
		K_2S	1,077
4.	$Rb_2O - SiO_2$ (Rb – S)	RbS_4	(1,061)
		RbS_2	(1,061)
		RbS	(1,061)
5.	$Cs_2O - SiO_2$ (Cs – S)	CsS_4	(1,061)
		CsS_2	(1,061)
		CsS	(1,061)

Pour les silicates vitreux, le rapport $(\Delta^f H_{298}^0)_v / (\Delta^f G_{298}^0)_v$ a la valeur presque constante 1,057. Cette observation a été extrapolée aussi au niveau des oxydes alcalins, pour l'évaluation de l'énergie

libre standard de formation pour Rb_2O et Cs_2O , parce que dans ces cas ils n'ont été disponibles des données de littérature que pour $\Delta^f H_{298}^0$ (valeurs présentées dans le tableau 2)^{1,9}.

Tableau 2

Données thermodynamiques pour les oxydes alcalins M_2O

No	Oxyde	$-\Delta^f H_{298}^0$ [kJ/mol.]	$-\Delta^f G_{298}^0$ [kJ/mol.]	$\Delta^f H_{298}^0 / \Delta^f G_{298}^0$
1.	Li_2O	596,9	561,0	1,064
2.	Na_2O	415,5	376,2	1,104
3.	K_2O	361,2	321,7	1,123
4.	Rb_2O	329,8	(300,6)	(1,097)
5.	Cs_2O	317,3	(289,2)	(1,097)

Ainsi, il a été possible de calculer les énergies libres Gibbs, $\Delta^f G_{298}^0$, pour les composés qui existent, conformément aux diagrammes d'équilibre de phase,

dans les systèmes $M_2O - SiO_2$. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Energie libre standard de formation pour les composés oxydiques binaires $xM_2O.SiO_2$

No	Système oxydique	Valeur x dans le composé $xM_2O.SiO_2$.	$\Delta^f G_{298}^0$ [kJ/mol]
1.	$Li_2O - SiO_2$ (L - S)	x = 0	849,9
		x = 1/2	2379,8
		x = 1	1543,7
		x = 2	2188,9
2.	$Na_2O - SiO_2$ (N - S)	x = 0	849,9
		x = 1/3	3207,3
		x = 1/2	2341,9
		x = 1	1470,7
3.	$K_2O - SiO_2$ (K - S)	x = 0	849,9
		x = 1/4	4098,1
		x = 1/2	2337,2
		x = 1	1466,0
4.	$Rb_2O - SiO_2$ (Rb - S)	x = 0	849,9
		x = 1/4	(4073,2)
		x = 1/2	(2317,8)
		x = 1	(1445,5)
5.	$Cs_2O - SiO_2$ (Cs - S)	x = 0	849,9
		x = 1/4	(4061,1)
		x = 1/2	(2310,3)
		x = 1	(1439,0)

La formation d'un certain nombre et des certains types bien déterminés des composés binaires dans les systèmes oxydiques a été mise en corrélation avec leurs basicités. Ainsi, on attend l'existence de certaines dépendances entre une série des propriétés thermodynamiques, par exemple l'énergie libre Gibbs des composés binaires, et leur basicité, mesurée par la valeur de l'indice de basicité, $pB^{2,5}$.

Tenant compte de la relation (6) dans le tableau 4 on présente les valeurs considérées pour les propriétés NC, z et P_i qui ont permis le calcul de l'indice de basicité pour les oxydes d'intérêt dans les systèmes considérés. Tenant compte des

données présentées dans les tableaux 3 et 4 on a réalisé les graphiques de la figure 1.

En analysant les résultats présentés dans la figure 1 on relève le fait que les dépendances entre les deux propriétés considérées sont relativement complexes. Elles sont illustrées graphiquement ayant une évolution non-monotone. En conséquence il est difficile de formuler des explications générales qui soient également valables pour tous les systèmes étudiés. Pour cela on a préféré l'utilisation d'une „**énergie libre standard spécifique**”, obtenue par la division de $-\Delta^f G_{298}^0$ au nombre n de moles d'oxyde du chaque composé défini considéré. Ces résultats sont présentés dans la figure 2.

Tableau 4

L'indice de basicité pour les oxydes alcalins et SiO_2

Oxyde	Chiffre d'oxidation du cation	P_i [eV]	NC	pB [%], rel. (6)
Li_2O	1	5,39	4	83,6
Na_2O	1	5,14	6	89,0
K_2O	1	4,34	9	94,2
Rb_2O	1	4,18	10	95,5
Cs_2O	1	3,90	12	97,5
SiO_2	4	45,13	4	49,4

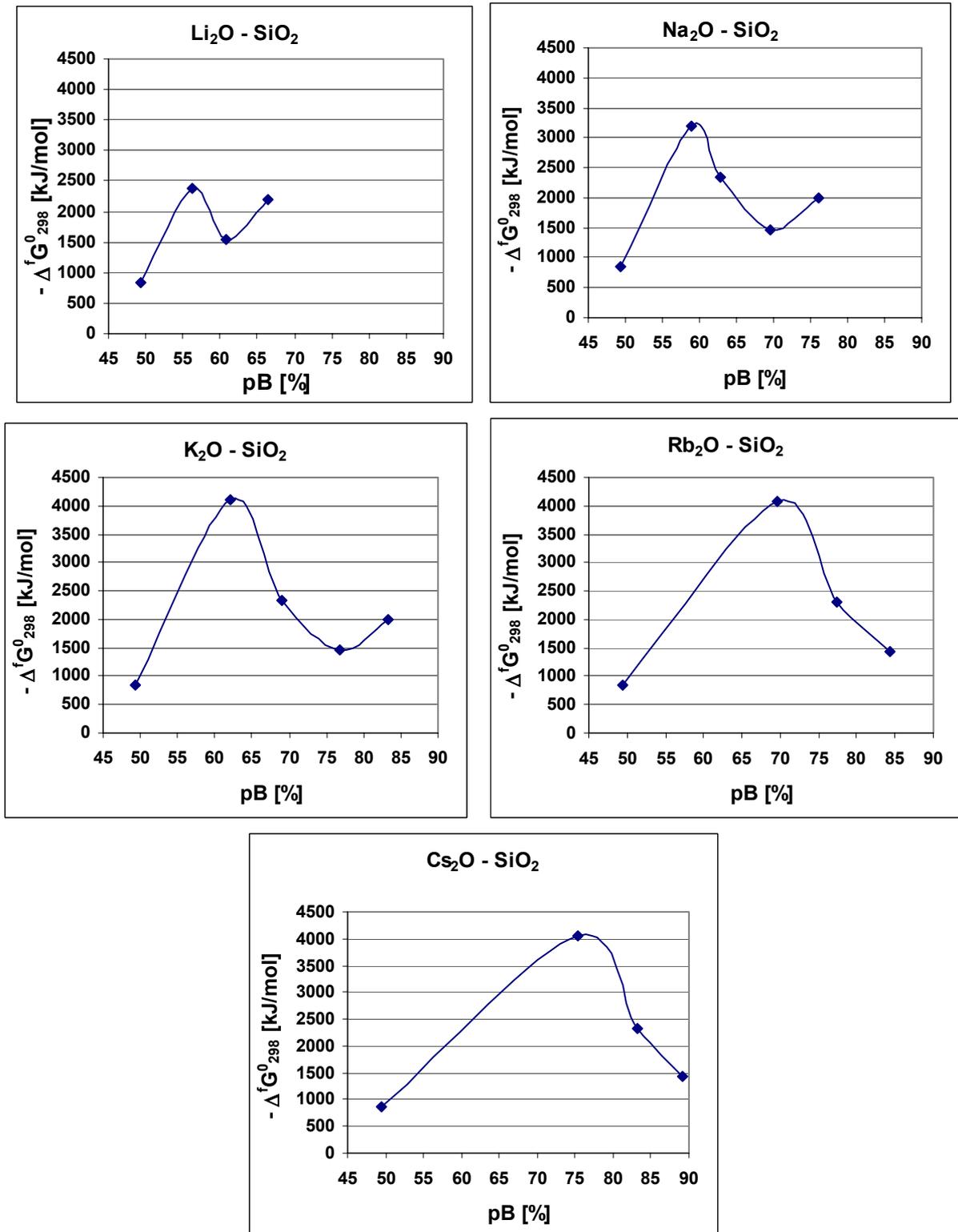


Fig. 1 – L'énergie libre standard versus l'indice de basicité pour les composés binaires dans les systèmes oxydiques $\text{M}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

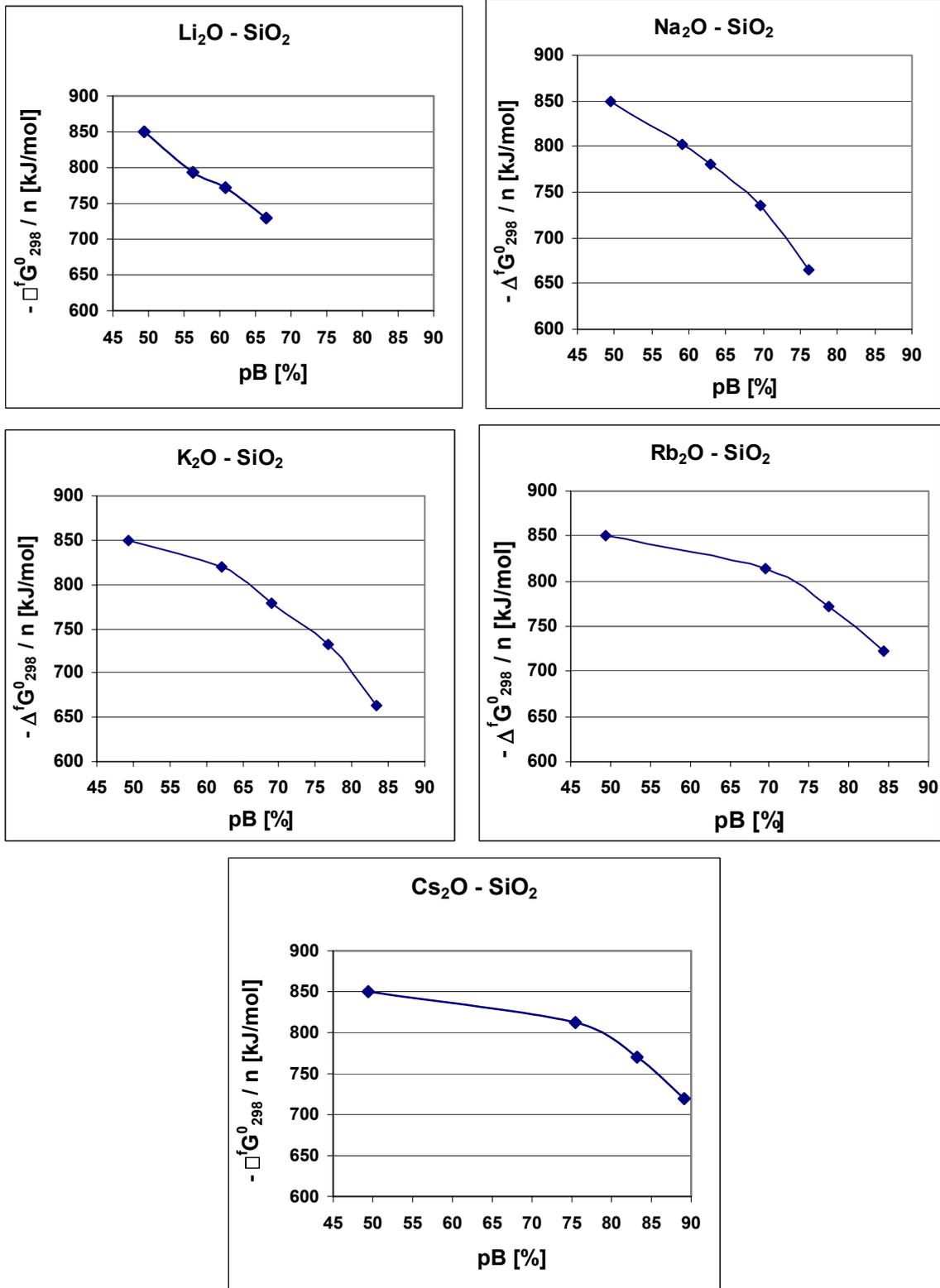


Fig. 2 – La variation du rapport $-\Delta fG_{298}^0 / n$ selon la basicité des composés binaires dans les systèmes oxydiques $M_2O - SiO_2$.

En analysant ces résultats on a une série de conclusions généralement valables, indifféremment de la nature de l'ion alcalin:

La variation de l'énergie libre de formation Gibbs des composés silico-alcalins binaires est non-monotone, tant par rapport à la composition

chimique molaire, qu'avec leur basicité; pour tous les systèmes on enregistre un maximum qui est placé à des valeurs de plus en plus grandes pour pB, dans la série Li, Na, K, Rb, Cs; dans les systèmes avec Li, Na et K on enregistre aussi un minimum, qui est placé à des valeurs de plus en plus élevées de la basicité; ces valeurs minimales on ne les retrouve pas pour les systèmes avec Rb₂O et Cs₂O, parce que dans ces systèmes ne sont pas présents les orto-silicates;

Quand on utilise l'énergie libre spécifique Gibbs ($-\Delta^r G^0_{298}/n$), sa variation avec la basicité est présentée, dans tous les cas, sous forme des courbes monotones décroissantes;

Pratiquement, dans tous les systèmes, sans tenir compte de basicité, les composés de même type ont des valeurs très proches pour $-\Delta^r G^0_{298}/n$ (des petites exceptions ont été enregistrées dans le cas du Li₂O, qui se détache des autres oxydes par un caractère covalent plus fort de la liaison chimique Li – O).

B. Corrélations énergie libre de réaction – basicité

Parce que l'énergie libre standard Gibbs des oxydes est dépendante de leur basicité, conformément à la relation de définition (2), on attend aussi que l'énergie libre de réaction Gibbs ($-\Delta^r G^0_{298}$) soit corrélée avec ce paramètre chimico-structurel, représenté par pB. En acceptant que le départ et le déroulement des réactions de type acide – base entre des oxydes sont déterminés par leur basicité, il est raisonnable de poursuivre une dépendance entre $-\Delta^r G^0_{298}$ et la différence de basicité (ΔpB) entre réactants. Ainsi, dans le tableau 5 on présente les réactions chimiques de formation des composés binaires silico-alcalins, prévus dans les diagrammes d'équilibre de phase, ainsi que les valeurs calculées pour $\Delta^r G^0_{298}$ et ΔpB pour chaque réaction chimique.

Tableau 5

Réactions de formation des composés binaires silico-alcalins, l'énergie libre de réaction Gibbs, ($-\Delta^r G^0_{298}$), et la différence de basicité, (ΔpB), entre réactants

No.	Système oxydique	Réactions de formation des composés binaires $xM_2O.SiO_2$.	$-\Delta^r G^0_{298}$ [kJ/mol]	ΔpB [%]
1.	Li ₂ O – SiO ₂	2S + L ↔ LS ₂	118,07	34,20
		LS ₂ + L ↔ 2 LS	145,69	27,36
		LS + L ↔ L ₂ S	83,32	22,80
2.	Na ₂ O – SiO ₂	3S + N ↔ NS ₃	283,15	39,65
		2NS ₃ + N ↔ 3NS ₂	234,25	30,01
		NS ₂ + N ↔ 2NS	222,61	26,14
		NS + N ↔ N ₂ S	145,70	19,50
3.	K ₂ O – SiO ₂	4S + K ↔ KS ₄	376,18	44,80
		KS ₄ + K ↔ 2KS ₂	254,01	32,16
		KS ₂ + K ↔ 2KS	272,56	25,12
		KS + K ↔ K ₂ S	201,30	17,47
4.	Rb ₂ O – SiO ₂	4S + R ↔ RS ₄	373,26	46,09
		RS ₄ + R ↔ 2RS ₂	262,14	25,91
		RS ₂ + R ↔ 2RS	272,91	18,02
5.	Cs ₂ O – SiO ₂	4S + C ↔ CS ₄	375,39	48,18
		CS ₄ + C ↔ 2CS ₂	273,41	22,15
		CS ₂ + C ↔ 2CS	281,68	14,38

Dans ce cas aussi, dans une première tentative, on a mis en évidence une dépendance non-monotone entre les propriétés $-\Delta^r G^0_{298}$ et ΔpB et leur degré de corrélation n'a pas été satisfaisant. Pour ce motif on a préféré, dans ce cas aussi, l'utilisation des certaines valeurs spécifiques pour l'énergie libre de réaction, $-\Delta^r G^0_{298}/n$ (n représente le nombre des moles d'oxyde dans la molécule, $n = x + 1$, pour les composées oxydiques de type $xM_2O.SiO_2$). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 3.

Les corrélations graphiques obtenues entre ($-\Delta^r G^0_{298}/n$) et ΔpB , dans les systèmes silico-alcalins présentent une variation évidente monotone en montrant une dépendance directe proportionnelle des variables. Par la comparaison des valeurs ($-\Delta^r G^0_{298}/n$) expérimentales avec les valeurs ($-\Delta^r G^0_{298}/n$) calculées sur la base des données du tableau 3, on relève une très bonne concordance entre les deux sets des valeurs conformément aux résultats présentés dans la figure 4.

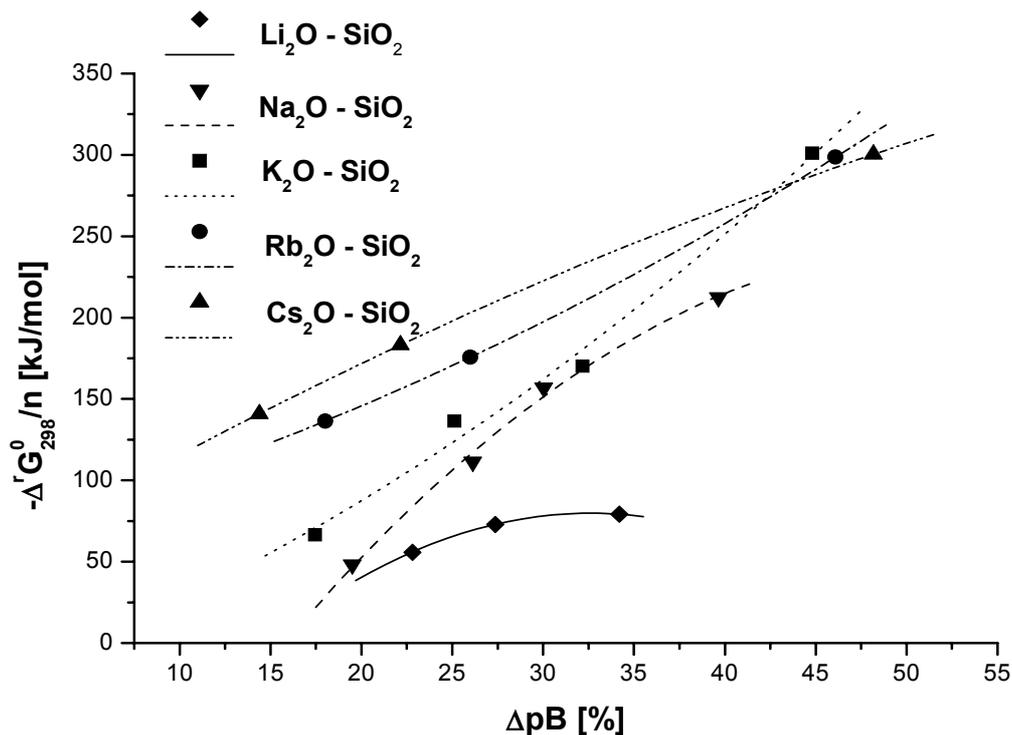


Fig. 3 – Corrélations $(-\Delta^r G_{298}^0/n) - \Delta pB$, dans les systèmes binaires silico-alkalins.

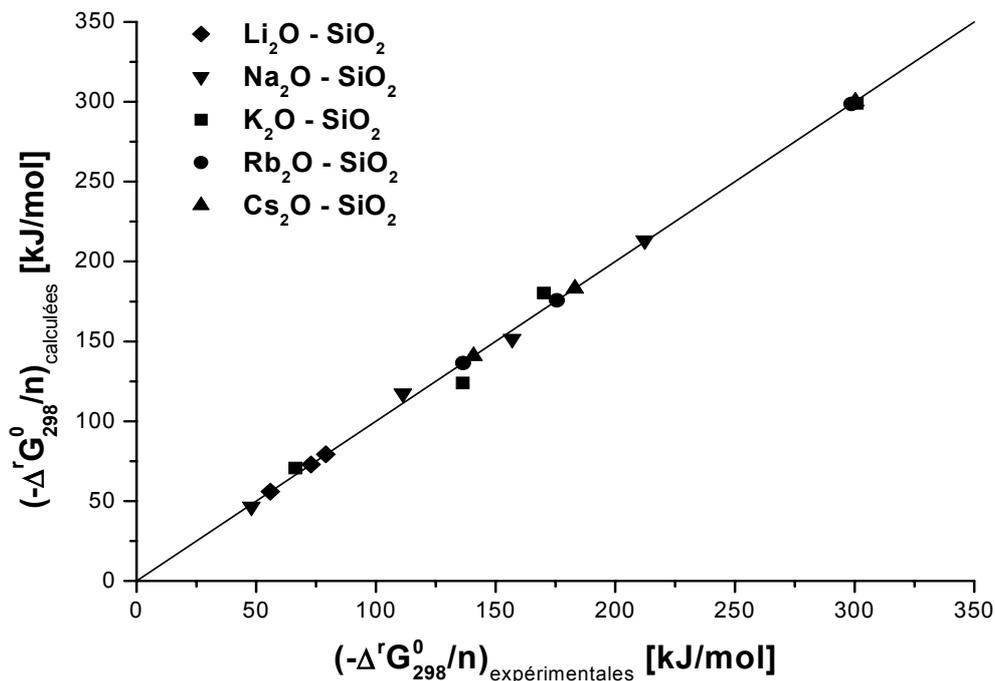


Fig. 4 – Les valeurs $(-\Delta^r G_{298}^0/n)_{\text{calculées}}$ versus $(-\Delta^r G_{298}^0/n)_{\text{expérimentales}}$ dans les systèmes silico-alkalins.

CONCLUSIONS

Pour les systèmes cristallins silico-alkalins la tentative de trouver une corrélation entre certaines propriétés thermodynamiques et la basicité a montré les conclusions suivantes:

Pour les silicates binaires, la dépendance entre énergie libre de formation Gibbs et la basicité est non-monotone et compliquée;

Les corrélations plus fortes et variations graphiques monotones ont été obtenues quand on a utilisé „l'énergie libre spécifique Gibbs”,

(- $\Delta^f G^0_{298}/n$), où n représente le nombre de moles d'oxyde dans le composé;

La dépendance entre énergie libre de réaction Gibbs, calculée pour les réactions chimiques de formation des composés silico-alcalins binaires, prévus dans les diagrammes d'équilibre de phase, et la différence de basicité entre réactants est, aussi, non-monotone et compliquée;

L'utilisation de „énergie libre de réaction spécifique Gibbs” montre une forte corrélation avec la différence de basicité entre réactants. Ceci permet l'estimation de la $\Delta^r G^0_{298}$ aussi pour des autres compositions, tenant compte qu'il n'y a pas des valeurs que pour des composées stoechiométriques. Dans ces cas, on évite des expériences relativement difficiles et délicates par le calcul de la basicité du système oxydique d'intérêt.

BIBLIOGRAPHIE

1. V. I. Babuschin, G. M. Matveev et D. P. Mcedlov-Petrosian, „Thermodynamic of Silicates”, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 1985, p.418-421.
2. P. Baltă et O. Dumitrescu, *Mat. Const.*, **1991**, *21*, 130-132.
3. J. A. Duffy et M. D. Ingram, *J.Non-Cryst. Solids*, **1976**, *21*, 373-410.
4. J. A. Duffy, „Bonding Energy Levels and Bands in Inorganic Solids”, Longmans, London, 1990. p.159-165, 201-204.
5. P. Baltă, „Proceedings on CD of the 5th ESG Conference, Prague, **1999**, Section B4, 3-14.
6. J. A. Duffy, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 7461-7464.
7. D. Radu et C. Mazilu, , *Rev. Roum. Chim.*, **2007**, *52*, 243-252.
8. M. M. Pivovarov, *Glass Phys. Chem.*, **2001**, *27*, 22-27.
9. ***, „Handbook of Chemistry and Physics”, D. R. Linde, CRC Press: New York, 1999-2000, 80th edition, Section 5, p.5-1 – 5-90.

